

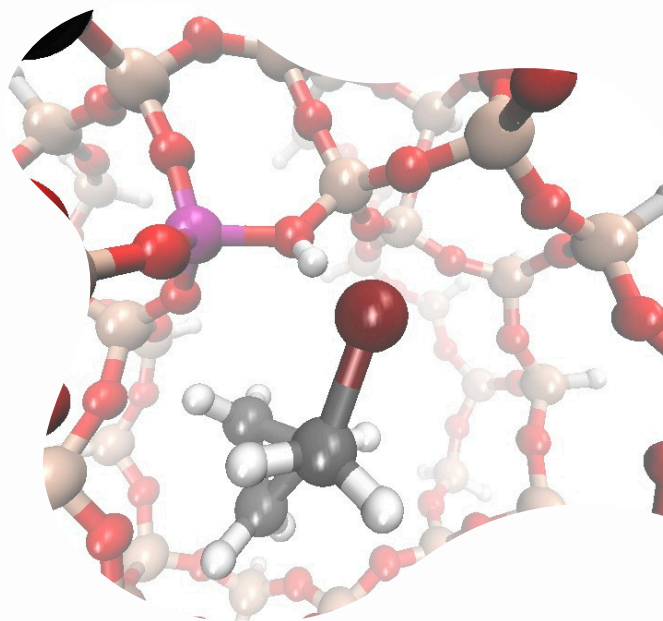


UNIVERSIDAD NACIONAL DEL NORDESTE

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES Y AGRIMENSURA

ESTUDIO DE REACCIONES QUÍMICAS EN ESPACIOS CONFINADOS

(NANO/MICROPOROS DE ZEOLITAS)



TESIS DOCTORAL

Alegre, Clara Iris Aymarà

CORRIENTES
2024



*Este trabajo de tesis fue desarrollado en el
Laboratorio de Estructura Molecular y Propiedades (LEMyP)
perteneciente al Instituto de Química Básica y Aplicada del
Nordeste Argentino (IQUIBA-NEA)
en las instalaciones de la Facultad de Ciencias Exactas y
Naturales y Agrimensura (FACENA)
de la Universidad Nacional del Nordeste (UNNE),*



**ESTUDIO DE
REACCIONES
QUÍMICAS EN
ESPACIOS
CONFINADOS
(NANO/MICROPOROS
DE ZEOLITAS)**

por

Alegre, Clara Iris Aymar

**Para optar por el título de
Doctorado de la Universidad Nacional del Nordeste en Química**

Peruchena, Nélida María

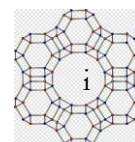
DIRECCIÓN

Zalazar, María Fernanda

CO-DIRECCIÓN

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL NORDESTE

2024



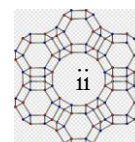
RECONOCIMIENTO

*Esta tesis se presenta como parte de los requisitos
para optar al título de postgrado académico de
Doctora de la Universidad Nacional del Nordeste en
Química
y en reconocimiento al Consejo Nacional
de Investigaciones Científicas y Técnicas
(CONICET)
por haber hecho posible la realización de este trabajo.*

*El estudio fue desarrollado en el Laboratorio de Estructura Molecular y Propiedades (LEMYP)
perteneciente al Instituto de Química Básica y Aplicada del Nordeste Argentino (IQUIBA-NEA)
en las instalaciones de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura (FACENA)
de la Universidad Nacional del Nordeste (UNNE),
bajo la dirección de la Dra. Peruchena, Nélida María
y codirección de la Dra. Zalazar, María Fernanda.*



I Q U I B A - N E A

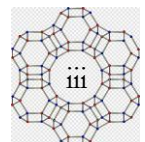


*Dedicado a mis hijos: **Martina, Paloma y Juan Francisco**
que fueron creciendo a la par de mi carrera de doctorado.*

*Son mis pequeños solcitos que me iluminan y
la motivación por la cual uno busca ser mejor.*

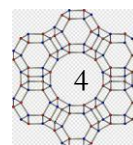
*A mi compañero de vida, **Juanma** por ser mi
sostén y mi refugio, por darme paz con un
simple abrazo y por su amor incondicional.*

A mis estrellas del cielo, mi papá y mi abuela.

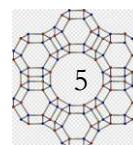


Índice

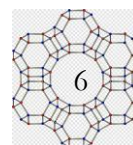
AGRADECIMIENTOS	7
PUBLICACIONES CON REFERATO	8
RESUMEN	9
OBJETIVOS	11
Capítulo 1	12
INTRODUCCIÓN	12
1.1 QUÍMICA VERDE: Sostenibilidad	12
1.2 RECURSOS RENOVABLES: Biocombustibles.....	14
1.2.1 Biodiesel.....	14
Biodiesel en Argentina.....	15
1.2.2 Producción de Biodiesel por transesterificación	16
1.3 REACCIONES CATALÍTICAS HETEROGÉNEAS.....	19
1.4 CATALIZADORES HETEROGÉNEOS.....	20
Tipos de catalizadores.....	20
1.5 SÓLIDOS POROSOS.....	22
1.5.1 Sólidos Mesoporosos: MCM-41.....	22
1.5.2 Sólidos Microporosos: Zeolitas.....	24
Selectividad de forma.....	26
Acidez de las zeolitas.....	27
Efecto de confinamiento.....	28
Capítulo 2	32
METODOLOGÍA	32
2.1 QUÍMICA COMPUTACIONAL.....	32
2.2 MÉTODOS DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA.....	32
Funciones base.....	33
2.2.1 Teoría del Funcional Densidad (DFT, por sus siglas en inglés).....	35
2.2.2 Métodos Semiempíricos.....	37
2.3 TEORÍA CUÁNTICA DE LOS ÁTOMOS EN MOLÉCULAS	38
Mapas de potencial electrostático.....	40
2.4 MODELADO DE CATALIZADORES SÓLIDOS.....	42
2.4.1 Método ONIOM.....	43



Capítulo 3	45
Transesterificación de aceites vegetales sobre el catalizador [CTA ⁺]-Si-MCM-41	45
1. Antecedentes.....	45
2. Metodología	49
2.1 Modelados	49
2.1.1 Modelado de la sílice mesoporosa Si-MCM-41:.....	49
2.1.2 Modelado agente direccionador de estructura.....	50
2.1.3 Modelado de la reacción	50
2.2 Métodos, optimización y frecuencias.....	51
2.3 Experimental.....	53
3. Resultados y Discusión.....	54
3.1 Modelado del catalizador calcinado.....	54
3.2 Modelado del par iónico ó catalizador no calcinado [CTA ⁺]-Si-MCM-41 ...	55
Análisis tamaño cadena surfactante:.....	57
Análisis tamaño agregado.....	57
Análisis de los pares iónicos a partir de los mapas de potencial electrostático.	60
3.2.1 Validación del modelo de catalizador: estudio FTIR teórico-experimental	60
<i>Comparativa de los espectros vibracionales teórico y experimental para Si-MCM-41 calcinado y no calcinado</i>	60
3.3 Estudio del mecanismo de la reacción.....	63
3.3.1 Mecanismo de sitio único	64
Adsorción de metanol sobre el catalizado calcinado versus catalizador no calcinado (par iónico):	64
Formación del ion metoxi.....	67
Coadsorción del Acetato de Etilo.....	68
3.3.2 Mecanismo de sitio dual.....	68
3.3.2.1 Validación del mecanismo: estudio FTIR teórico-experimental.....	72
3.4 Rol del par iónico (CTA ⁺)(≡SiO ⁻) en la actividad catalítica en base QTAIM73	
i) <i>Interacciones asociadas al par iónico</i>	74
ii) <i>Interacciones involucradas en el mecanismo de reacción.</i>	76
iii) <i>Estabilización por interacciones adsorbato-catalizador.</i>	83
iv) <i>interacciones reactivo-reactivo</i>	85
4. Conclusión	89



Capítulo 4	90
Estudio de la adsorción del bromometilciclopropano en espacios confinados de zeolitas	90
1. Antecedentes.....	90
2. Metodología	92
2.1. Modelado de las zeolitas ácidas	92
2.2. Búsquedas de mínimos: método ONIOM	93
2.3. Optimizaciones geométricas y análisis de puntos estacionarios	93
2.4. Análisis de la densidad electrónica.....	93
3. Discusión y Resultados	94
3.1. Adsorción del Bromometilciclopropano.....	94
3.2. Estudio comparativo del efecto de confinamiento en diferentes zeolitas.....	97
Análisis de las interacciones adsorbato-catalizador	98
Laplaciano de la densidad electrónica	102
4. Conclusión preliminar.....	104
Capítulo 5	105
CONCLUSIONES FINALES	105
Bibliografía.....	5



AGRADECIMIENTOS

A Dios por sobre todas las cosas, por ser el “catalizador” del mecanismo de mi vida.

A mi directora Nélida y co-directora Fernanda por ver en aquella entrevista el potencial en mí, elegirme y darme esta oportunidad de aprendizaje junto a ustedes.

A mis compañeros del laboratorio LEMyP, que hicieron que mis días laborales sean amenos junto a ustedes, los primeros en enseñarme a “correr” un cálculo, con quienes compartimos seminarios, exposiciones en semana de la ciencia, aulas, talleres, congresos, viajes a cursos, almuerzos, mates, clases de química en el laboratorio, la mesa de trabajo grande y un par de salidas de festejo por los logros del grupo. Lucre, Gonzá, Damián, Gabriel, Glaucio, Matí, Leo, Germán, Nico, Emilio, Darío, Rafa, Carlos y David.

A Adriano, la persona que se convirtió en un amigo y hermano con el correr de los días, quien me hizo aborrrar horas de terapia y hacía de las mañanas laborales tan alegres con una simple sonrisa y un “¿cómo va Clarita?”.

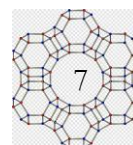
A mi colega uteniano Nicolai, por acompañarme a cursar “Química Física III” y ayudarme a entender la solución de la ecuación de Schrödinger, por aquel viaje a La Plata que compartimos juntos, por ser amigo y tan generoso con sus conocimientos y su arte con las moléculas. Gracias por el aliento brindado este último tiempo.

Al profe Fer, en esas gratas casualidades de la vida nos tocó cruzarnos en el laboratorio de agrarias y no te quedó otra que responder a la nueva profe de Física que te preguntaba todo. Gracias por tus explicaciones, gracias por el compañerismo genuino y por las palabras de aliento cada vez que necesité. Gracias por cubrirme en las clases de estas últimas semanas.

A las personas detrás de escena, que tienen que cubrir los espacios vacíos que deja una mamá que trabaja de tiempo completo. A mi mamá y a mi suegra por cuidar (y malcriar) a mis niños cuando yo no estoy. A Silvi que siempre estuvo disponible en tiempo y forma a las 7.30 de la mañana y dando una mano en horas extras cuando me tocaba viajar a un curso o congreso, por su cariño y amor a mis hijos. A las tías y tíos que también se sumaron a ayudar cuando sabían de mi ausencia o que llevaban a los peques a sus casas para que pueda terminar de escribir la tesis.

A mis amigas que siempre me mandaban aliento y fuerzas para no aflojar... En especial a Jani, la futura Dra. de la UNNE en Biología con quien compartíamos las vivencias de ser becarias CONICET y de trabajar en el ámbito académico. Gracias por tu apoyo y sobre todo por tus palabras motivadoras de este último tiempo.

A los integrantes del grupo del IQUIBA-NEA (investigadores, becarios y personal de apoyo) con quienes coincidimos en distintos momentos a lo largo de estos años dentro del ámbito académico como así también afuera, me queda de cada uno un grato recuerdo.

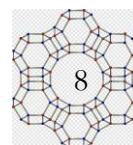


PUBLICACIONES CON REFERATO

-Zalazar, M. F.; Cabral, N. D.; Romero Ojeda, G. D.; Alegre, C. I. A.; Peruchena, N. M. Confinement Effects in Protonation Reactions Catalyzed by Zeolites with Large Void Structures. *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, 122 (48), 27350.

-Alegre, C. I. A.; Zalazar, M. F.; Bulhões Cazula, B.; Alves, H. J.; Peruchena, N. M. Molecular insights on the role of (CTA⁺)(SiO⁻) ion pair into the catalytic activity of [CTA⁺]-Si-MCM-41. *Topics in Catalysis* **2019**, 62 (12), 941.

-Alegre, C. I. A.; Cazula, B. B.; Alves, H. J.; Zalazar, M. F.; Peruchena, N. M. The key role of adsorbate-catalyst interactions into catalytic activity of [CTA⁺]-Si-MCM-41 from electron density analysis. *Molecular Catalysis* **2021**, 504, 111472.



RESUMEN

Estudio de reacciones químicas en espacios confinados (nano/microporos de zeolitas)

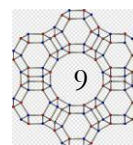
por *Alegre Clara Iris Aymará*

El estudio de las reacciones químicas como se muestra en esta tesis constituye un interesante desafío que requiere conceptos de química inorgánica, química física, química orgánica, ciencia de los materiales, y por qué no también de la química cuántica. El campo de las transformaciones químicas a partir de derivados de la biomasa ofrece nuevas posibilidades para el diseño y utilización de catalizadores sólidos uni- y multifuncionales, en general, y más específicamente para catalizadores micro y mesoporosos con centros activos y propiedades de adsorción que en muchos casos pueden ser controladas “a demanda” conociendo las interacciones moleculares en la interfaz líquido o gas/sólido. Estas interacciones se analizarán principalmente en la superficie de los sólidos mesoporosos y microporosos (zeolitas) y que se utilizan como catalizadores sólidos en reacciones químicas relevantes como en la síntesis de combustibles, en química fina y en la industria petroquímica. Además de las propiedades ácidas y básicas que presentan estos catalizadores, el efecto de confinamiento particularmente en zeolitas es un fenómeno característico que ocurre dentro de los poros/cavidades del catalizador, y al cual se le ha atribuido un papel importante en la selectividad y en la actividad catalítica.

En el desarrollo de la tesis se buscó indagar en el rol que cumplen las estructuras micro y mesoporosas que actúan como catalizadores heterogéneos para dar lugar al avance de la reacción en diferentes sistemas químicos de interés.

La presente tesis doctoral se encuentra organizada en 5 capítulos:

En el *Capítulo 1* se centra en establecer los fundamentos de la química verde y la sostenibilidad, destacando la importancia de utilizar recursos renovables, biomasa vegetal, para la obtención de biocombustibles y el papel que en ellos cumple la catálisis heterogénea. Se indaga específicamente sobre el biodiesel obtenido a través de la reacción de transesterificación de aceites vegetales. Además, se introduce el papel crucial de los catalizadores heterogéneos en este proceso, detallando los diferentes tipos de catalizadores y su relevancia. Entre ellos, se definen los sólidos mesoporosos como MCM-41 y los sólidos microporosos como las zeolitas, discutiendo sus características principales: selectividad de forma, acidez y el efecto de confinamiento en las reacciones químicas. Este capítulo establece una base sólida para comprender los temas centrales de esta tesis, desde la importancia de la química verde hasta la aplicación de catalizadores heterogéneos en la producción de biocombustibles.

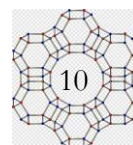


En el *Capítulo 2* se abordan los principios fundamentales de los métodos computacionales empleados y se destaca en particular los fundamentos de la Teoría de Átomos y Moléculas de Bader (QTAIM) ampliamente utilizada en el desarrollo de esta tesis.

En el *Capítulo 3* se estudia la reacción de metanol y acetato de etilo como modelo de reacción de transesterificación de aceites vegetales sobre el catalizador $[\text{CTA}^+]\text{-SI-MCM-41}$, donde el catión de cetil-trimetilamonio $[\text{CTA}^+]$ se mantiene ocluido en la estructura de la sílice mesoporosa. Como punto de partida se realizó el modelado del catalizador, el cual se validó con estudios teóricos experimentales FTIR de las frecuencias vibracionales. Se analizaron dos mecanismos de reacción y se logró demostrar que la reacción transcurre según un “mecanismo de sitio dual”, lo que implica que ambos reactivos se adsorben de manera concertada en sitios específicos de la superficie del poro del catalizador. El modelo teórico antes mencionado, fue respaldado por el espectro FT-IR experimental, dando cuenta de la coadsorción de los dos reactivos. Para comprender el rol que presenta el par iónico $(\text{CTA}^+)(\text{SiO}^-)$ en la actividad catalítica se realizó el estudio desde el punto de vista de la densidad electrónica. Nuestros resultados revelan que durante el estudio de la coordenada de reacción, la sílice y la cabeza del surfactante están unidas a través de varias interacciones $\text{O}\cdots\text{H}(\text{CH}_3)$, formando el sitio activo bifuncional en la superficie del catalizador sólido. El papel clave del par iónico es estabilizar las especies reactivas. Este hallazgo sugiere una contribución significativa de las interacciones débiles adsorbato – catalizador que se dan entre el par iónico $(\text{CTA}^+)(\text{SiO}^-)$ y en la orientación de los reactivos en la superficie del catalizador durante la reacción.

En el *Capítulo 4* se estudia la adsorción del Bromometilciclopropano (Br-MC) en tres zeolitas diferentes: H-MOR, H-BEA y H-FAU, partiendo desde el análisis energético y estructural hasta el análisis detallado de las interacciones moleculares realizando un estudio profundo desde el punto de vista de la densidad electrónica. La estabilidad energética sigue el siguiente orden $\text{H-MOR} > \text{H-BEA} > \text{H-FAU}$. Se logran identificar y discriminar las interacciones debidas a la adsorción y las debidas al efecto de confinamiento. La principal interacción en las tres zeolitas se da entre el cinturón rico en electrones del Br y el protón de la zeolita ácida. Sin embargo, se destaca que la mayor incidencia de las interacciones débiles entre el adsorbato y el catalizador está directamente relacionada con el confinamiento, por lo tanto está estrictamente relacionada con la topología de cada catalizador. Este estudio aporta al campo de la catálisis de zeolitas, facilitando futuras investigaciones para orientar al diseño de catalizadores específicos teniendo en cuenta las relaciones entre la topología de las zeolitas, los efectos de confinamiento y los modos de adsorción.

Finalmente, en el *Capítulo 5* se informan las conclusiones generales de este trabajo de tesis.



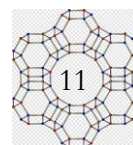
OBJETIVOS

Objetivo general:

Contribuir a la comprensión de la estructura, estabilidad y reactividad química en sistemas seleccionados dentro del campo de catálisis heterogénea y biocombustibles.

Objetivos particulares:

1. Arrojar luz a nivel molecular sobre diversos fenómenos que ocurren sobre la superficie de los catalizadores heterogéneos, como ser etapas de adsorción, formación de intermediarios y propuestas de mecanismos de reacción, con el fin de adquirir conocimiento detallado de interacciones moleculares detrás de la reacción.
2. Determinar la distribución de densidad electrónica en las especies presentes en reacciones que involucran catalizadores mesoporosos y microporosos (mínimos, intermediarios y estados de transición).
3. Estudiar la naturaleza del enlace catalizador-especie reactiva, entendiendo el rol de las interacciones intermoleculares (enlaces de hidrógeno -fuertes y débiles-, interacciones de Van der Waals, interacciones electrostáticas, interacciones $O \cdots \pi$, etc) en relación con la estructura, estabilidad, reactividad y el efecto de confinamiento de cada catalizador específico.
4. Analizar las ideas respecto a solvatación sólida en catalizadores mesoporosos y microporosos, desde el punto de vista de la distribución electrónica y su función Laplaciana.
5. Discriminar los factores energéticos que involucran la reacción catalítica en si (adsorción física y química) de aquellos relacionados con el efecto de confinamiento de cada catalizador específico.



INTRODUCCIÓN

1.1 QUÍMICA VERDE: Sostenibilidad

Dentro de los objetivos principales de investigación en la industria química, se incluye el desarrollo de la química verde. La química verde busca desarrollar procesos químicos y productos que sean sostenibles y amigables con el medio ambiente, minimizando el uso y la generación de sustancias tóxicas y peligrosas. El aspecto más importante de la Química Verde es concepto de diseño. El diseño es una declaración de la intención humana y no se puede diseñar por accidente. Incluye novedad, planificación y concepción sistemática. Los Doce Principios de la química verde que son "reglas de diseño" para ayudar a los químicos a lograr sus objetivos. Sus objetivos incluyen reducir el consumo de energía, utilizar materias primas renovables, y disminuir la generación de desechos y la emisión de sustancias nocivas. 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.

A principio de los años 90s, Paul Anastas y John Warner establecieron los doce objetivos de la Química Verde(Anastas and Eghbali 2010)

1. Prevención: Es mejor evitar la formación de residuos que tratarlos o limpiarlos después de que se hayan formado.
2. Economía de átomos: Los métodos de síntesis deberían diseñarse para maximizar la incorporación de todos los materiales utilizados en el producto final.
3. Productos químicos intermedios menos tóxicos: Siempre que sea posible, las metodologías sintéticas deberían diseñarse para usar y generar sustancias con poca o ninguna toxicidad para la salud humana y el medio ambiente.
4. Productos finales más seguros: Los productos químicos deberían diseñarse para mantener la eficacia de su función, a la vez que reducen su toxicidad.
5. Reducción del uso de sustancias auxiliares: El empleo de sustancias auxiliares (como disolventes, agentes de separación, etc.) debería evitarse en lo posible, y ser inocuo cuando se empleen.
6. Reducción del consumo energético: El impacto medioambiental y económico de los requerimientos energéticos debe ser reconocido y minimizado. Los métodos sintéticos deberían aplicarse a presión y temperatura ambiente.

7. Uso de materias primas renovables: Deben utilizarse materias primas renovables siempre que sea técnica y económicamente viable.
8. Reducción de la derivatización innecesaria: La derivatización innecesaria (grupos bloqueadores, etapas de protección/desprotección) debe evitarse en la medida de lo posible.
9. Uso de catalizadores: Los reactivos catalíticos (tan selectivos como sea posible) son superiores a los reactivos estequiométricos.
10. Diseño para la degradación: Los productos químicos deben diseñarse de forma que al final de su función no persistan en el entorno y se degraden en productos inocuos.
11. Desarrollo de tecnologías analíticas para la monitorización en tiempo real: Deben desarrollarse metodologías analíticas que permitan el seguimiento y control de procesos en tiempo real, antes de que se formen sustancias peligrosas.
12. Minimización del riesgo de accidentes químicos: Las sustancias químicas y las formas en que se usan dichas sustancias en un proceso químico deben escogerse para minimizar el potencial de accidentes químicos, incluyendo vertidos, explosiones e incendios.

El sector químico actual sigue un camino lineal (**Figura 1.1**), en el que las materias primas, en su mayoría fósiles y algunos recursos renovables, siguen a través de una cadena de producción que depende de reactivos diseñados para que su reactividad sea alta pero que a menudo también son persistentes y/o tóxicos y son difíciles de separar, muchos de los cuales al final de su vida útil terminan en desechos el medio ambiente en vertederos o bien incinerados. Los productos, las materias primas y los procesos de fabricación deberán integrar principios de la química verde y la ingeniería verde bajo una definición ampliada de desempeño que incluye consideraciones de sostenibilidad. (Zimmerman, Anastas et al. 2020)

Por lo tanto, la búsqueda de recursos sostenibles para satisfacer las demandas de una población mundial en rápido crecimiento representa uno de los grandes desafíos de este siglo.

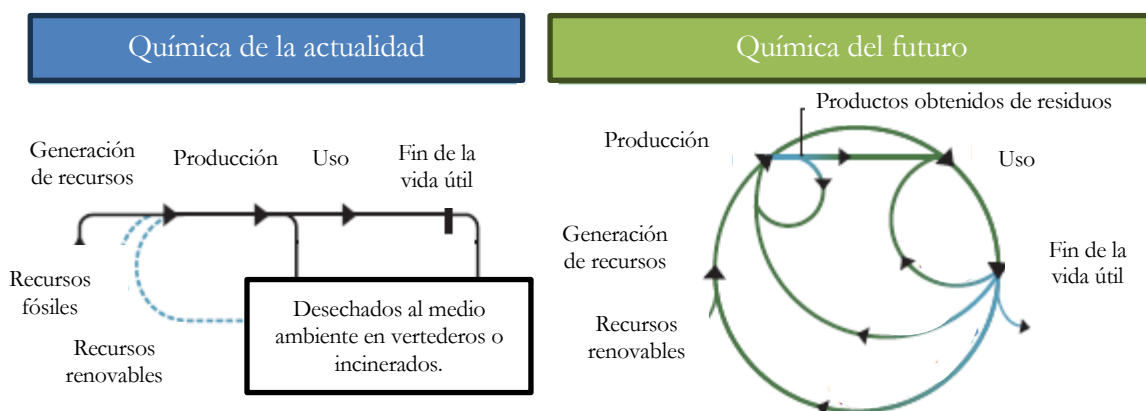


Figura 1.1: Características de la industria química de la actualidad y del futuro.
Fuente adaptada de (Zimmerman, Anastas et al. 2020)

1.2 RECURSOS RENOVABLES: Biocombustibles

Los biocombustibles representan un vasto grupo de nuevas energías (o bioenergías), que han sido investigados en los últimos años. Hay varios tipos de biocombustibles, como biodiesel, bioetanol, biometanol, biogás, biodimetiléter (DME), biocombustibles sintéticos, biohidrógeno, aceites vegetales puros, diésel mediante el proceso Fisher Tropsch, grasas animales y aceites vegetales. Sin embargo, se espera que en el mediano/largo plazo el biodiesel (alternativa al diésel) y bioetanol (alternativa a la gasolina) y posibilidad de mezclar con diésel en pequeñas cantidades (3%) lleguen a dominar el consumo mundial de biocombustibles. En el caso particular del biodiesel, se espera que éste sea el sustituto del diésel actual. Por ello es importante conocer procesos rentables para su producción. Dependiendo del tipo de materia prima empleada, puede utilizarse distintos métodos químicos o incluso biológicos para la producción de biocombustibles. Pueden ser clasificados en tres categorías diferentes: (Hoekman, Broch et al. 2012)

- De primera generación: producidos a partir de fuentes renovables y comestibles, de gran disponibilidad y mediante tecnologías conocidas y ya evaluadas
- De segunda generación: producidos a partir de fuentes no comestibles y/o involucrando tecnologías avanzadas.
- De tercera generación: biocombustibles generados a partir de algas, mediante el uso de tecnologías avanzadas.

1.2.1 Biodiesel

El biodiésel es un recurso renovable prometedor en el ámbito de los combustibles. Se produce a partir de fuentes renovables como aceites vegetales, grasas animales o incluso algas, lo que lo convierte en una alternativa más sostenible a los combustibles fósiles. Además, el biodiésel tiende a producir menos emisiones de gases de efecto invernadero y contaminantes atmosféricos en comparación con el diésel convencional, lo que lo hace más amigable con el medio ambiente. Su uso puede ayudar a reducir la dependencia de los combustibles fósiles y a mitigar el cambio climático.

El biodiésel es un combustible líquido que se obtiene a partir de fuentes totalmente renovables, especialmente de origen vegetal o animal, como aceites y grasas. Definido por la ASTM (American Society for Testing and Materials) como un combustible formado por ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga, derivados de aceites vegetales o grasas animales, designado B100. (ASTM, Test et al. 1950)

Este biocombustible es biodegradable, no tóxico y esencialmente libre de compuestos sulfurados y aromáticos. El biodiésel puro o mezclado con diésel convencional en ciertas proporciones puede ser utilizado en motores diésel sin necesidad de ninguna modificación. La presencia de oxígeno en el biodiesel permite un proceso de combustión más completo. Esto resulta en una menor emisión de compuestos tóxicos para el medio ambiente, tales como SO_x, CO y material particulado. (Carraretto, Macor et al. 2004) Puede existir un ligero incremento de emisiones de NO_x, debido a las altas temperaturas de combustión. (Knothe and Razon 2017) Debido a su considerable contenido de oxígeno (generalmente un 11%), el biodiesel posee un menor contenido de carbono e hidrógeno que los combustibles diesel; y aproximadamente un 10% menos en contenido de energía en masa. (Hoekman, Broch et al. 2012)

Biodiesel en Argentina

El sector de biocombustibles se ha desarrollado rápida y notoriamente durante la última década en el país, convirtiéndose en una actividad muy dinámica de la economía nacional, y en un caso interesante de desarrollo productivo. (Figura 1.2) El principal insumo en la fabricación de este biocombustible en el país es el aceite de soja. Del procesamiento del grano de soja se obtiene aceite, concentrados y harinas proteicas.

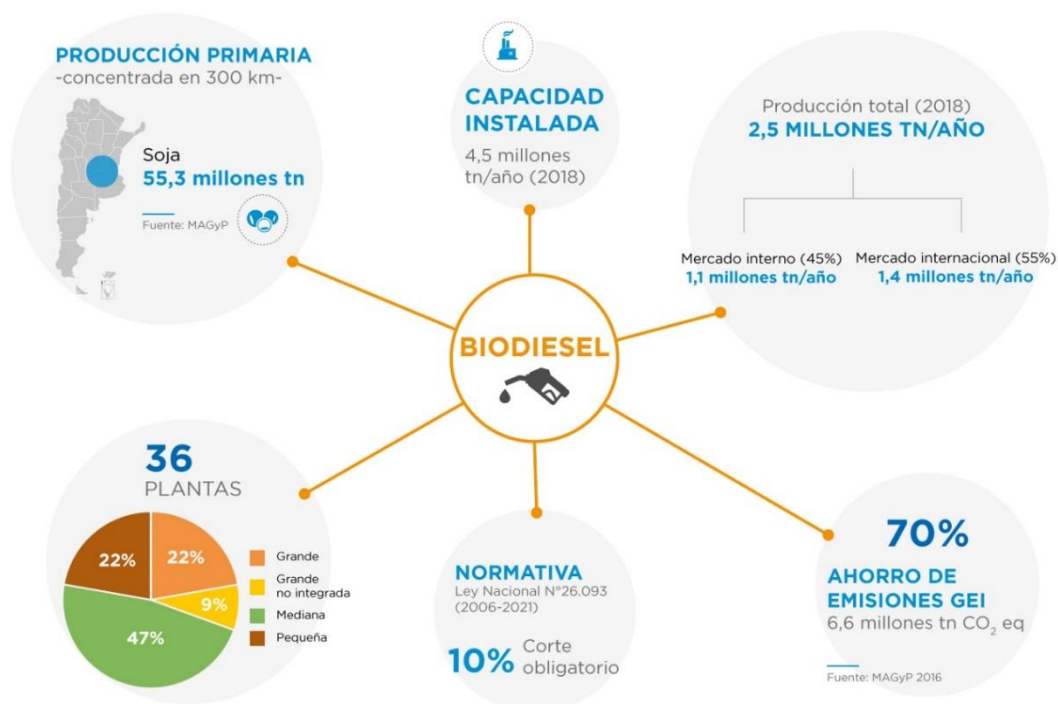


Figura 1.2: Diagrama de particularidades de la producción de Biodiesel en Argentina durante el año 2018.

Fuente: recuperado de Argentina.gob.ar, Ministerio de Economía.

En la Argentina, el biodiesel es producido exclusivamente a partir del cultivo de soja como materia prima. Varios factores impulsaron el rápido crecimiento del biodiésel. En primer lugar, el competitivo complejo oleaginoso atrajo importantes inversiones nacionales y extranjeras hacia la producción de biodiésel, creando un nuevo eslabón en la cadena productiva. En segundo lugar, la demanda internacional en aumento desde mediados de la primera década de los años 2000 fue un estímulo para su desarrollo inicial. Muchos países, tanto desarrollados como en desarrollo, implementaron políticas que exigían la mezcla de biocombustibles con combustibles fósiles, especialmente en un contexto de altos precios del petróleo hasta 2008, así como de preocupaciones crecientes por las emisiones de gases de efecto invernadero y la necesidad de reemplazar aditivos. En tercer lugar, los beneficios fiscales favorecieron la creación de este nuevo eslabón en la cadena oleaginoso durante su fase inicial, complementando las disposiciones de la Ley de promoción, que tenía como objetivo principal construir las bases de un mercado interno de biocombustibles.

1.2.2 Producción de Biodiesel por transesterificación

El Biodiesel se puede obtener a partir de una reacción de transesterificación o esterificación. La transesterificación es más común para aceites y grasas de alta calidad, mientras que la esterificación se utiliza típicamente para materias primas de baja calidad con alto contenido de ácidos grasos libres.

La producción de biodiésel implica una reacción química de transesterificación, en la cual un aceite vegetal o grasa animal (triglicéridos) reacciona con un alcohol en presencia de un catalizador para producir ésteres metílicos o etílicos (biodiésel) y glicerina como subproducto. Se les llama triglicéridos a los ésteres de ácidos monocarboxílicos (saturados o insaturados) con la molécula de glicerol que al reaccionar con un alcohol de cadena corta en medio catalítico produce una mezcla de ésteres grasos (Koh and Ghazi 2011) En la **Figura 1.3** puede observarse el esquema general de una transesterificación empleando metanol.

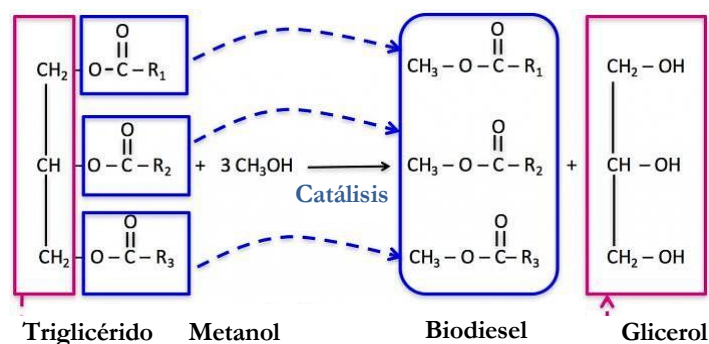


Figura 1.3: Reacción de transesterificación de triglicéridos empleando metanol.

El producto recuperado se separa por decantación. El biodiesel se destila para quitar el excedente de alcohol para reciclarlo. Posteriormente, los ésteres son sometidos a procesos de purificación que consiste en el lavado con agua, e inclusive secado al vacío y filtrado. Como resultante del proceso, se obtiene biodiesel, así como un subproducto conocido como glicerol, que tiene usos variados en la industria farmacéutica y cosmética. El proceso general para la obtención de biodiesel se encuentra esquematizado en la **Figura 1.3**.

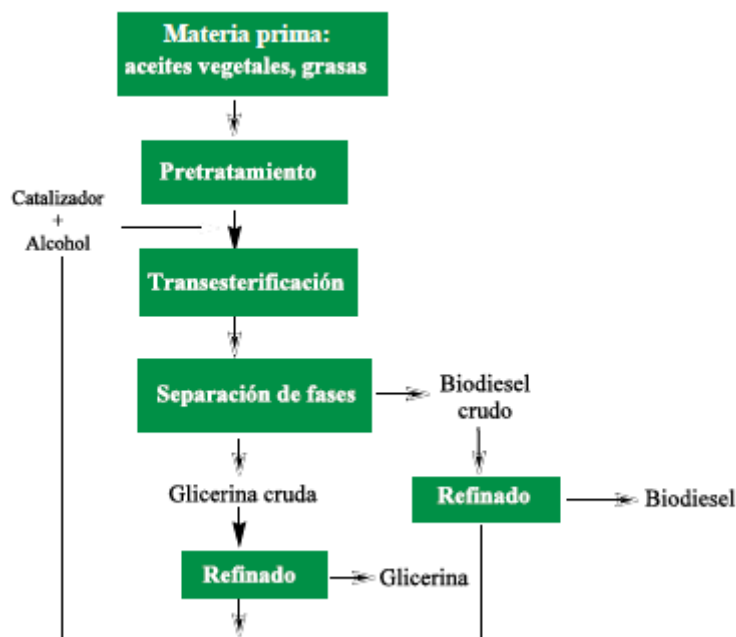
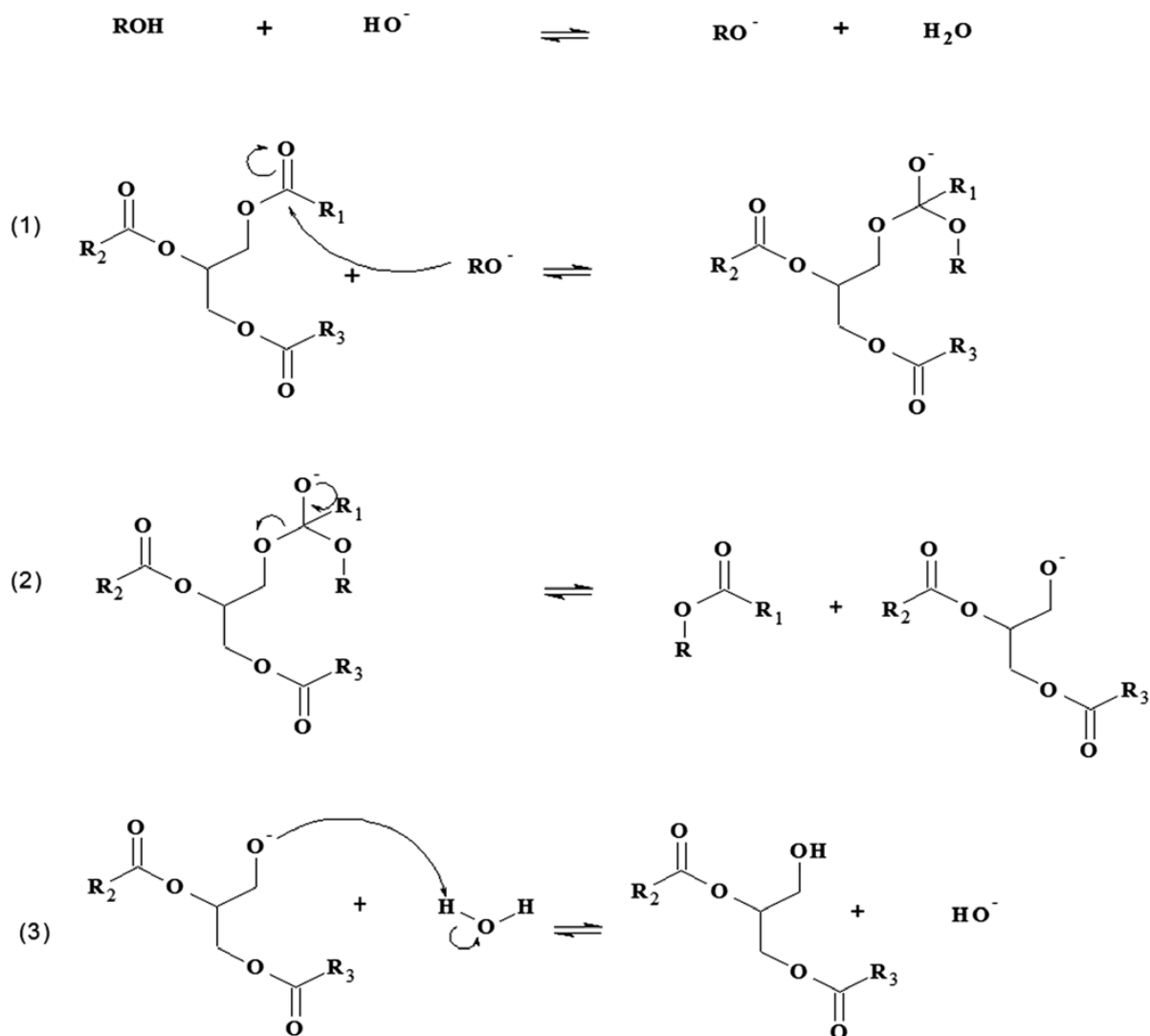


Figura 1.3. Diagrama de bloques del proceso de obtención de biodiesel.

Para que la reacción ocurra y sea posible desde un punto de vista cinético, es necesario contar con catalizadores para que ocurra la reacción que produce el biodiesel. Estos catalizadores pueden ser ácidos (homogéneos o heterogéneos), básicos (homogéneos o heterogéneos) o enzimáticos, siendo los catalizadores básicos los que se utilizan a nivel industrial en la transesterificación, ya que actúan mucho más rápido y, además, permiten operar en condiciones moderadas (Sharma et al., 2008). Entre los catalizadores básicos homogéneos, el NaOH y KOH son los más empleados. Si consideramos el mecanismo de la catálisis básica de tipo homogéneo (**Esquema 1.1**), el primer paso es la reacción del alcohol con la base en la fase acuosa para formar el alcóxido correspondiente. Este alcóxido nucleofílico ataca al carbonilo del triglicérido, formando un intermediario tetraédrico. Finalmente, se libera la molécula de éster alquílico y el diglicérido, con la consecuente regeneración del catalizador.



Esquema 1.1. Mecanismo para la catálisis básica homogénea.
Fuente: (Castellar Ortega, Angulo Mercado et al. 2014)

A pesar de que estos catalizadores son económicos y presentan elevados porcentajes de conversión, su uso conlleva a complejos procesos de purificación del producto (biodiésel), además de ser altamente corrosivos. En este sentido, el interés por la eficiencia y la simplificación de los procesos de producción de biodiésel ha llevado al estudio y empleo de diferentes tipos de catalizadores.

En las últimas décadas, muchas investigaciones han puesto el foco en el uso de catalizadores heterogéneos, tanto básicos como ácidos, como una alternativa para mejorar la eficiencia y la simplicidad del proceso de producción. Ejemplos comunes incluyen óxidos metálicos, como el óxido de zinc (ZnO), el óxido de calcio (CaO) y el óxido de magnesio (MgO), así como resinas de intercambio iónico y zeolitas.

Estos catalizadores ofrecen varias ventajas, como la simplificación del proceso de purificación del biodiésel, la posibilidad de reutilizar el catalizador y la capacidad de llevar a cabo simultáneamente las reacciones de transesterificación y esterificación. Se ha observado que la catálisis heterogénea es más eficiente en comparación con la homogénea. Por ejemplo, para la producción de 8,000 toneladas de biodiésel, se necesitaron 88 toneladas de hidróxido de sodio, mientras que solo se requirieron 5.7 toneladas de óxido de magnesio soportado para producir 100,000 toneladas de biodiésel. (Semwal et al., 2011).

1.3 REACCIONES CATALÍTICAS HETEROGÉNEAS

La catálisis heterogénea tiene una rica historia de facilitar transformaciones moleculares selectivas y eficientes en energía, y contribuye al 90% de los procesos de fabricación química y a más del 20% de todos los productos industriales. En una era post-petróleo, la catálisis será fundamental para superar las barreras ingenieriles y científicas hacia rutas económicamente viables para fuentes alternativas tanto de energía como de productos químicos, especialmente aquellos derivados de biomasa y mediados por la energía solar a través de la fotosíntesis artificial. (Figura 1.4)



Figura 1.4: Aplicaciones actuales y futuras de la catálisis heterogénea en la producción de productos químicos y combustibles sostenibles. Fuente adaptada (Lee, Bennett et al. 2014)

La catálisis heterogénea para la producción sustentable de biodiesel desempeña un papel fundamental en la química verde al proporcionar una forma eficiente de llevar a cabo las reacciones químicas. Los catalizadores heterogéneos permiten que las reacciones ocurran a temperaturas y presiones más suaves,

lo que reduce el consumo de energía y minimiza los subproductos no deseados. Además, estos catalizadores son fácilmente separables de los productos finales, lo que simplifica los procesos de purificación y reduce la generación de residuos.

En líneas resumidas, la catálisis heterogénea contribuye significativamente a alcanzar los objetivos de la química verde al mejorar la eficiencia y la sostenibilidad de los procesos químicos industriales.

1.4 CATALIZADORES HETEROGÉNEOS

Se define como catalizador a aquella sustancia que modifica la velocidad de una reacción química promoviendo un diferente mecanismo para la reacción. Por ejemplo, el hidrógeno y el oxígeno gaseosos son prácticamente inertes a temperatura ambiente, pero reaccionan rápidamente si entran en contacto con platino. En la **Figura 1.5** de reacción como una medida del avance a lo largo del camino de reacción cuando el hidrógeno y el oxígeno se acercan uno a otro y superan la barrera de energía de activación para formar agua.

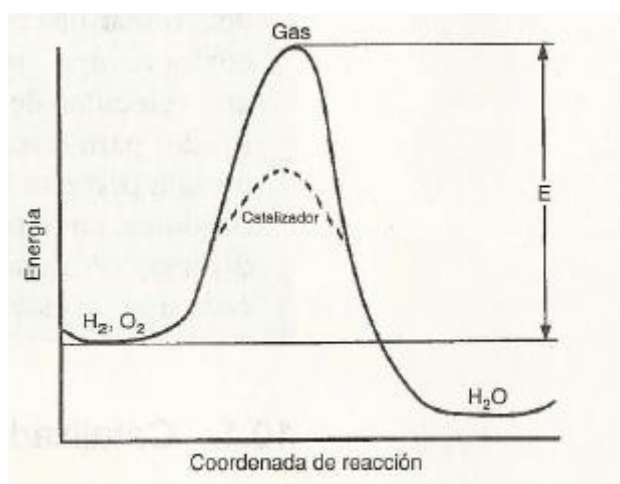


Figura 1.5: Energías de activación para la reacción $2 H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2 H_2O_{(l)}$ con y sin catalizador.
Fuente adaptada de (Fogler 1999)

En el proceso catalítico heterogéneo intervienen más de una fase, por lo regular el catalizador es un sólido y los reactivos y productos están en forma líquida o gaseosa. Una reacción catalítica heterogénea ocurre en la interfaz de fluido-sólido o muy cerca de ella.

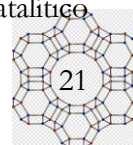
Tipos de catalizadores

- Catalizador poroso: Son aquellos que tienen una estructura que incluye poros o cavidades en su interior. Estos poros pueden tener diferentes tamaños y formas, lo que influye en la accesibilidad de las moléculas reactantes al sitio activo del catalizador. La presencia de poros aumenta la

superficie específica del catalizador, lo que puede mejorar la actividad catalítica al proporcionar más sitios activos para la reacción. Ejemplos comunes de catalizadores porosos incluyen las zeolitas y algunos óxidos metálicos con estructuras porosas.

- **Catalizador de malla molecular:** Los catalizadores de malla molecular son aquellos que están compuestos por estructuras cristalinas con poros de tamaño molecular uniforme. Estos poros tienen dimensiones específicas que permiten la selección de moléculas por tamaño y forma, lo que puede aumentar la selectividad del catalizador. La estructura de malla molecular puede proporcionar una mayor estabilidad al catalizador y controlar la difusión de las moléculas reactantes y los productos. Las zeolitas son un ejemplo común de catalizadores de malla molecular utilizados en diversas aplicaciones catalíticas.
- **Catalizador monolítico:** Los catalizadores monolíticos son aquellos que tienen una estructura continua y sin porosidad, similar a un solo bloque o monolito. Estos catalizadores se utilizan en aplicaciones donde se requiere un flujo continuo de reactantes y productos a través del catalizador. La estructura monolítica puede proporcionar una mayor resistencia mecánica y una distribución uniforme del flujo en sistemas de catálisis heterogénea. Los catalizadores monolíticos se utilizan comúnmente en la catálisis de procesos de gases de escape en la industria automotriz.
- **Catalizador soportado:** Los catalizadores soportados son aquellos en los que el material catalítico activo está disperso o adherido a un sustrato inerte o soporte. Este soporte inerte puede ser sílice, alúmina u otros materiales porosos que proporcionan estabilidad mecánica al catalizador y facilitan su manipulación. Los catalizadores soportados pueden mejorar la reusabilidad del material catalítico activo al prevenir su pérdida durante el proceso de reacción. Ejemplos comunes de catalizadores soportados incluyen catalizadores de metales nobles como el paladio o el platino soportados en carbón activado o sílice.
- **Catalizador no soportado:** Los catalizadores no soportados son aquellos en los que el material catalítico activo no está disperso en un sustrato inerte. Estos catalizadores consisten únicamente en el material catalítico activo sin ningún soporte adicional. Los catalizadores no soportados pueden tener una mayor actividad catalítica en comparación con los catalizadores soportados debido a una mayor accesibilidad de los sitios activos. Sin embargo, los catalizadores no soportados pueden ser más difíciles de manipular y recuperar del sistema de reacción.

En el desarrollo de esta tesis, se estudiarán reacciones catalíticas en ambientes porosos que representan un campo de gran interés en la química y producción de biocombustibles. El problema catalítico



constituye un tema altamente interdisciplinario que incluye conceptos y contribuciones desde todas las áreas de la química.(Sastre and Corma 2009) El punto de partida para avanzar en el estudio mecanístico de las reacciones catalíticas, consiste en conocer la estructura del catalizador, y la naturaleza de los sitios activos que catalizan la reacción que se investiga.(Wang and Hunger 2008)

1.5 SÓLIDOS POROSOS

Dentro del área de catálisis heterogénea, los sólidos porosos han abarcado numerosas áreas de investigación debido a las aplicaciones que se pueden lograr con ellos. Estos materiales son usados como adsorbentes, sistemas de intercambio iónico, separaciones de compuestos o como catalizadores ó soportes catalíticos.(Satterfield 1980)

Los sólidos porosos son clasificados por la **Unión Internacional de Química Pura y Aplicada** (IUPAC) por su promedio en el tamaño de poro en tres clases (Rouquerol, Avnir et al. 1994):

- Microporosos: diámetro de poro < 2 nm.
- Mesoporosos: $2 \text{ nm} \leq \text{diámetro de poro} \leq 50$ nm.
- Macroporosos: diámetro de poro > 50 nm.

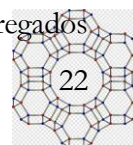
Las zeolitas ácidas son materiales microporosos que se utilizan ampliamente como catalizadores en la industria petrolera. Sin embargo, la extracción de petróleo a mayores profundidades significa que la masa molecular promedio de ese crudo de petróleo es más grande. En consecuencia, el procesamiento de estas moléculas más grandes requerirá catalizadores con diámetros de poro en el rango de mesoporos.

En la presente tesis se realizará el estudio en sistema meso y microporosos.

1.5.1 Sólidos Mesoporosos: MCM-41

Los materiales mesoporosos son típicamente amorfos, cuyos poros son generalmente irregulares y existe una amplia gama de tamaños. Ofrecen diversas ventajas en su aplicación como soportes en catálisis. Su tamaño de poro facilita la transferencia de masa y su elevada área superficial permite el anclaje de un número muy elevado de sitios activos por unidad de masa del material. (Taguchi and Schüth 2005)

Según la IUPAC, un material mesoporoso puede ser desordenado u ordenado en una mesoestructura. La síntesis de materiales mesoporosos ordenados requiere el empleo de moléculas de tensoactivos en disolución acuosa. En esas condiciones, cuando la concentración de tensoactivo en disolución alcanza un valor umbral, denominado concentración micelar crítica, las moléculas de éste forman agregados



denominados micelas, cuya forma y tamaño depende esencialmente de la naturaleza y composición química de la molécula de tensoactivo, de su concentración y de la temperatura, aunque factores como el pH de la disolución y la concentración total salina también influyen en el proceso de agregación micelar. Existe una amplia variedad de moléculas de surfactantes iónicos con diferentes tamaños, formas, grupos funcionales y cargas, que son capaces de actuar eficazmente como agentes direccionadores de estructura de poro. Estas moléculas se pueden clasificar en función de la química de su grupo y la carga de la cabeza de la molécula en:

- Surfactantes catiónicos: el grupo hidrófilo lleva una carga positiva (sales de tetraalquilamonio).
- Surfactantes aniónicos: el grupo hidrófilo porta una carga negativa (sulfatos y fosfatos).

La naturaleza del surfactante, las especies inorgánicas, el óxido de silicio y las condiciones de síntesis (pH, temperatura, tiempo, composición), son las variables que determinan la naturaleza y características del material mesoporoso resultante. Por ejemplo, las silicas mesoporosas del tipo MCM-41 cuando se calcinan, presentan poros cilíndricos organizados hexagonalmente, con diámetros entre 1,5–2,0 nm y una superficie muy alta (700–1.500 m²/g). (Martín-Aranda and Čejka 2010) Por otra parte, si a continuación del proceso de síntesis no se produce la calcinación, la estructura de la sílice MCM-41 queda con el surfactante en el interior de los canales. (Figura 1.6) De esta forma el material posee propiedades catalíticas básicas debido a la interacción entre los aniones siloxi de la estructura mesoporosa con los cationes del surfactante. (Martins and Cardoso 2007)

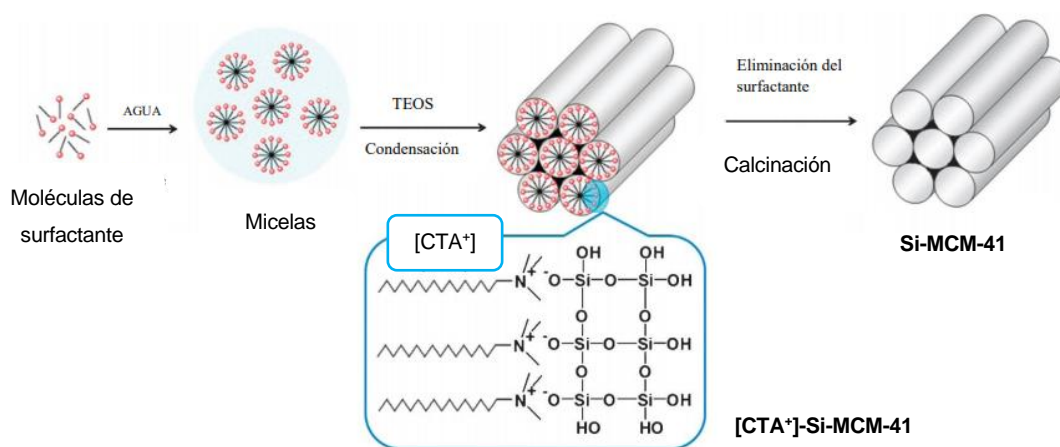


Figura 1.6: Formación del catalizador no calcinado [CTA⁺]-MCM-41 y calcinado.

Entre los diferentes tipos de catalizadores sólidos utilizados se encuentran los tamices moleculares mesoporosos de la familia M41S, los mismos son sintetizados bajo condiciones hidrotérmicas a partir de materiales silícicos, agua, un agente mineralizante y un surfactante. (Grün, Unger et al. 1999).

En la síntesis de MCM-41 las micelas del surfactante orgánico se usan como agentes-directores de la estructura, alrededor de las cuales se organizan los silicatos presentes en la mezcla reaccionante. Usualmente luego de la síntesis estos materiales son calcinados para remover el surfactante que está ocluido en los mesoporos, por lo cual al extraer el componente orgánico, queda el sólido inorgánico con un arreglo hexagonal de poros.

1.5.2 Sólidos Microporosos: Zeolitas

Dentro de los sólidos microporosos, las zeolitas son aluminosilicatos microporosos ampliamente utilizados en la industria como catalizadores sólidos ácido/base debido a su selectividad de forma inherente. Las unidades de construcción primarias de las zeolitas son los tetraedros $[SiO_4]^{4-}$ y $[AlO_4]^{5-}$ unidos por compartición de vértices formando puentes de oxígeno no lineales. (**Figura 1.7**)

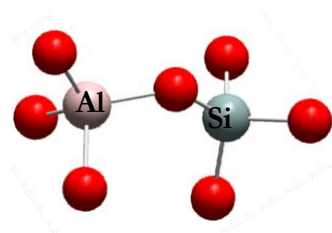


Figura 1.7: Unidades de construcción primaria de las zeolitas.

Estas unidades tetraédricas comúnmente son denotadas como TO_4 (siendo $T = Si$ o Al). Pueden unirse compartiendo dos, tres o cuatro vértices, formando así una gran variedad de estructuras diferentes. Los tetraedros unidos suelen ilustrarse dibujando una línea recta para representar el puente de oxígeno que conecta las dos unidades tetraédricas. De esta manera, los seis tetraedros unidos de la **Figura 1.8** se representan simplemente con un hexágono. Esto se conoce como un anillo de 6 átomos T , y hay un átomo coordinado tetraédricamente en cada intersección de dos líneas rectas.

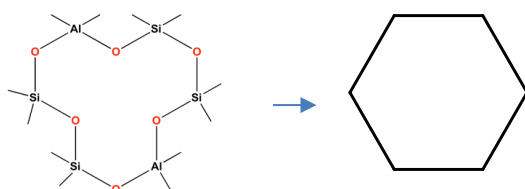


Figura 1.8: Anillo de 6 átomos T que contiene dos átomos de Al y cuatro átomos de Si y su representación gráfica simplificada.

Así, por ejemplo en la **Figura 1.9** se observa como se obtiene una unidad de sodalita, que es un octaedro truncado que se forma por la unión de anillos de 4 o 6 átomos T y la agrupación de dichas unidades forman la estructura de la zeolita Faujasita (FAU).

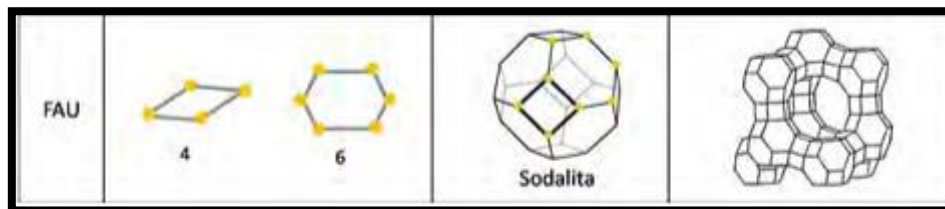
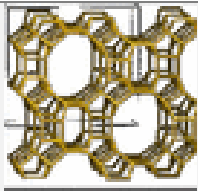
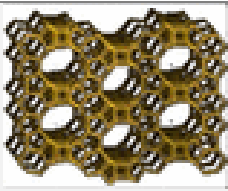
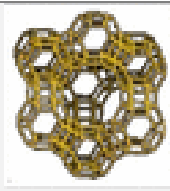


Figura 1.9: Estructura tridimensional de la zeolita Faujasita compuesta unidades de sodalita.

Así, las zeolitas presentan en su estructura poros, canales y cavidades bien definidos de dimensiones moleculares. Las cavidades tridimensionales se forman por la intersección de uno o más canales en la estructura de la zeolita. proveen un entorno selectivo dentro de los cuales transcurren importantes reacciones químicas. Dentro de la red de canales y cavidades permiten acomodar en ella moléculas relativamente largas como los hidrocarburos. Los sistemas de canales pueden ser unidimensionales, bidimensionales o tridimensionales punto según las direcciones espaciales en las que se ordenen las unidades secundarias, obteniéndose estructuras de poros únicas de cada zeolita. La dimensionalidad indica el número de direcciones a través de las cuales puede difundir una molécula dentro del sistema microporoso, así, al aumentar la dimensionalidad mejora la difusión de las moléculas en su interior.

Una de las características más interesantes de las zeolitas consiste en la posibilidad de elegir, en cierta medida, la composición química de las paredes así como el diámetro de poro y su topología. Actualmente, existen más de 200 estructuras de zeolitas diferentes registradas en la *International Zeolite Association* (IZA). (Baerlocher and McCusker) El tipo de estructuras zeolítica se identifica mediante un código de 3 letras, como por ejemplo MOR hace referencia a la zeolita Mordenita, BEA para la estructura de la zeolita Beta y FAU para la estructura de la zeolita Faujasita. La **Tabla 1.1** muestra las principales características geométricas de las topologías de zeolitas Mordenita (MOR), Beta (BEA) y Faujasita (FAU) que se discutirán en la presente tesis. La dimensionalidad del canal corresponde a aperturas de poro de más de 6T. La estructura porosa impone restricciones geométricas que no permiten que ciertas moléculas encajen (o solo en configuraciones muy específicas), en ese sentido el diámetro de poro se expresa el máximo de esfera que difundir a lo largo del poro y la cavidad es máximo diámetro de esfera que puede ser contenida dentro de la cavidad. (Å).

Tabla 1.1: Principales características estructurales de las zeolitas Mordenita (MOR), Beta (BEA) y Faujasita (Y).

	MOR	BEA	FAU
			
Dimensionalidad	Dimensional	Tridimensional	Tridimensional
Diámetro poro	6,45 Å (12-MR)	5,95 Å (12-MR)	7.35 Å (12-MR)
Cavidad	6,7 Å	6.68 Å	11.24 Å

Selectividad de forma

La estructura microporosa de tamaño uniforme (< 2 nm) del mismo orden de magnitud que el de muchas moléculas permite la adsorción selectiva de diferentes compuestos de pequeño tamaño.

Hay 3 tipos de catálisis selectiva de forma (**Figura 1.10**) (Moore and Smart 1992):

1. Catálisis selectiva de reactivo: sólo las moléculas con dimensiones menores que un tamaño crítico pueden penetrar en los poros y alcanzar los sitios catalíticos para reaccionar ahí. En la **Figura 1.10.a** se ilustra un hidrocarburo de cadena lineal que es capaz de penetrar en el poro y reaccionar, pero un hidrocarburo de cadena ramificada no puede hacerlo.
2. Catálisis selectiva de productos: sólo los productos menores que una cierta dimensión pueden abandonar los sitios activos y difundirse al exterior a través de los canales. Como se observa en la **Figura 1.10.b**, para la obtención de xileno en estas cavidades se forma una mezcla de los 3 isómeros, pero sólo la forma *para* es capaz de escapar.
3. Catálisis selectiva de estado de transición: ciertas reacciones se inhiben porque el estado de transición requiere más espacio del que está disponible en las cavidades como se ilustra en la **Figura 1.10.c** para la transalquilación de los dialquilbencenos.

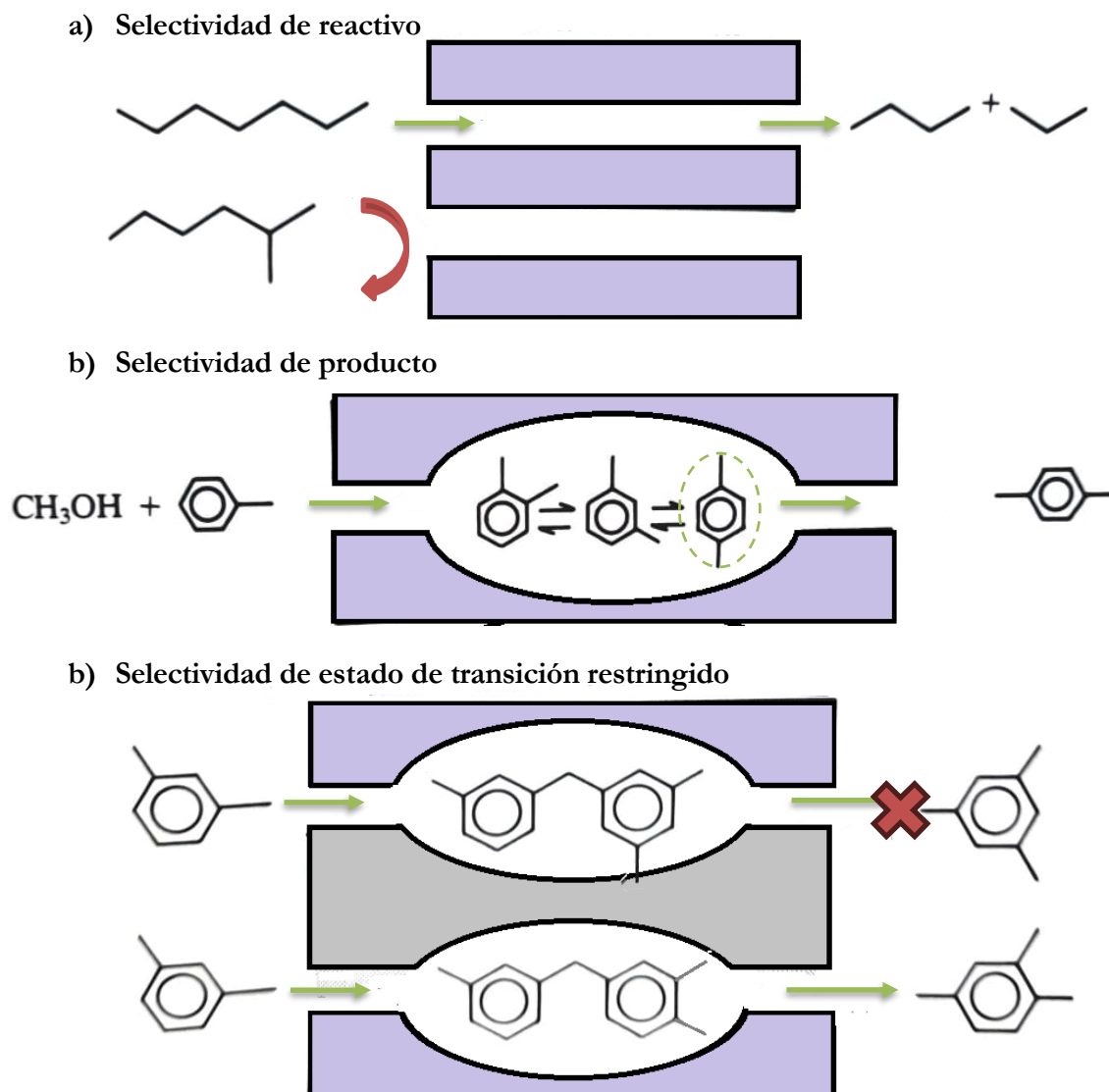


Figura 1.10: Catálisis selectiva de forma. Fuente adaptada de (Moore and Smart 1992)

Acidez de las zeolitas

Los tetraedros silicio-oxígeno son eléctricamente neutros cuando se conectan entre sí en un retículo tridimensional como en el cuarzo, SiO_2 . Sin embargo, la sustitución de Si (IV) por Al (III) en tal estructura crea un desequilibrio eléctrico, y para preservar la neutralidad eléctrica total es necesario equilibrar cada tetraedro $[AlO_4]$ con una carga positiva. En otras palabras, la presencia de Al tetraédrico en su estructura química permite la formación de sitios ácidos de Brønsted (dador de protones) y a su vez, el Al insaturado genera sitios de Lewis (aceptor de electrones). La fortaleza y el número de centros ácidos depende de la relación Si/Al. De esta forma, se puede controlar el número de centros ácidos de la zeolita y la posibilidad de utilizarla como un catalizador ácido. Si al mismo tiempo se desea modificar

la densidad de carga positiva sobre el hidrogeno del grupo hidroxilo ácido, se deberá modificar la electronegatividad de la red, de tal manera que a mayor electronegatividad de los átomos presentes en la red mayor será la acidez del grupo hidroxilo. Así pues, la composición de la red determinará no solo el número de centros ácidos y la distancia entre ellos, sino que también permitirá modular su fuerza ácida. Si se une esta propiedad de las zeolitas ácidas a la posibilidad de adecuar la dimensión y topología de los canales y cavidades en los que se producen las reacciones, debería ser posible diseñar catalizadores ácidos adaptados a cada reacción.(Corma 2011) Es por ello que las zeolitas ácidas son ampliamente utilizadas como catalizadores sólidos en reacciones químicas relevantes en la síntesis de combustibles, en química fina y en la industria petroquímica.(Zicovich-Wilson, Viruela et al. 1995, Serra, Corma et al. 2003).

En un estudio reciente, a partir de cálculos computacionales utilizando DFT, se investigaron la acidez de zeolitas isomórficas sustituidas con B, Al y Ga., concluyendo que las zeolitas con Al son intrínsecamente más ácidas que las de B y Ga debido a una interacción más fuerte entre el metal y el oxígeno protonado, dominada por la atracción electrostática.(Petelski, Peruchena et al. 2024)

Efecto de confinamiento

Una característica particular de la catálisis con zeolitas es el papel predominante de la estructura porosa en la estabilización de reactivos, productos e intermediarios, conocido como efecto de confinamiento. (Derouane 1998, Bhan and Iglesia 2008, Sastre and Corma 2009) Se define como el conjunto de efectos provocados por las interacciones entre las paredes de las zeolitas y las moléculas huésped; y que dependen del volumen y forma de las cavidades del sólido. En las zeolitas y sólidos mesoporosos, este efecto se da dentro de los poros/cavidades del catalizador, y al cual se le ha atribuido un rol importante en la selectividad y en la actividad catalítica.(Sastre and Corma 2009)

El confinamiento de los poros puede influir significativamente en las estructuras electrónicas de las especies adsorbidas mediante interacciones de van der Waals (vdW) y electrostáticas, pudiendo compensar la fuerza ácida intrínseca de las zeolitas.(Xiao, Chen et al. 2021) Por lo tanto, al combinar la fuerza de los sitios ácidos y los efectos de confinamiento, se pueden observar dos efectos: (i) efectos electrostáticos y covalentes responsables de la fuerza de los sitios activos en el proceso catalítico, e (ii) interacciones vdW resultantes del entorno de espacios confinados.(Deshlahra and Iglesia 2020)

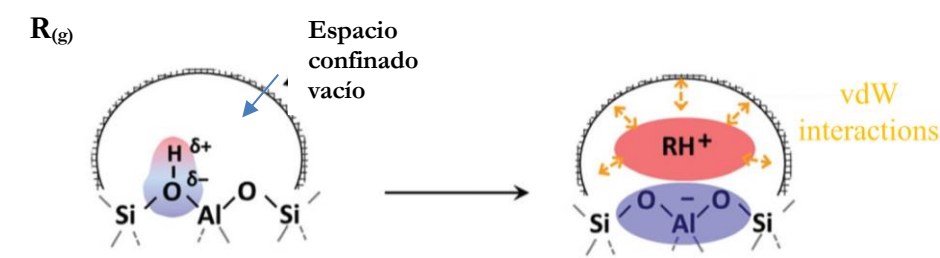


Figura. 1.11: Formación de pares iónicos en reacciones de moléculas gaseosas ($R(g)$) en sitios ácidos sólidos de Brønsted en espacios confinados vacíos y posterior estabilización por interacciones van der Waals.

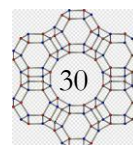
Si bien, estos efectos de confinamiento, en los que actúan fuerzas de van der Waals, no están directamente involucrados con la ruptura y formación de enlaces fuertes, ellos son los responsables de la marcada diversidad de actividad catalítica en zeolitas, más allá de su rigidez estructural y de su composición, haciendo que las mismas se comporten como solventes sólidos. Este concepto de “solvatación sólida” en zeolitas lo introdujo Derouane debido a tales efectos de confinamiento.(Derouane 1998)

Iglesia(Gounder and Iglesia 2013) discutió como las interacciones electrostáticas y fuerzas de dispersión dependen de la estructura de la cavidad zeolítica, de su composición, y de la forma como se estabilizan estados de transición e intermediarios confinados, y de cómo afectan los pasos elementales en un ciclo catalítico; en él se plantea la necesidad de apreciaciones más rigurosas respecto a las consecuencias de los efectos de solvatación y, la distinción de los efectos más débiles de la fuerza ácida, que inspiren nuevos enfoques para ajustar las propiedades de los huecos de confinamiento, en etapas posteriores de síntesis y modificación estructural. Estas apreciaciones reflejan también, el conocimiento incompleto sobre cómo las estructuras nanoporosas/microporosas influyen sobre la reactividad del catalizador, por “solvatación” de intermediarios y complejos activados; regulando el número y direccionalidad de moléculas reactivas. Continuos progresos en el desarrollo de estos conceptos requieren de abordajes experimentales y teóricos que provean criterios sobre los descriptores de orientación y sobre los descriptores electrónicos. El conocimiento así adquirido podrá utilizarse en el diseño de materiales micro/nanoporosos que posean las restricciones espaciales requeridas para direccionar caminos de reacción catalíticos con la reactividad y especificidad de los catalizadores biológicos.

Actualmente se intenta dar una comprensión fundamental de este efecto de confinamiento en zeolitas basándonos en el estudio topológico de la densidad electrónica en zeolitas a partir de la Teoría de Átomos en Moléculas de Bader.(Bader 1990) Al respecto, mediante cálculos electrónicos del funcional de la densidad DFT y análisis de densidad electrónica, encontramos que los efectos de confinamiento desempeñan un papel fundamental en zeolitas con cavidades grandes, como las zeolitas de tipo Y, donde las energías de estabilización de todas las especies generadas durante la reacción de protonación del estireno en H-FAU se ven considerablemente influidas por estos efectos, que se atribuyen a las débiles interacciones huésped-anfitrión, junto con la fuerza ácida.

A su vez, para revelar interacciones no covalentes junto con la densidad electrónica, se utilizó el gradiente de densidad reducida (GDR) que proporciona una representación de las interacciones de van der Waals, enlaces de hidrógeno y repulsión estérica entre moléculas pequeñas en complejos moleculares y en sólidos. La visualización de isosuperficies del gradiente de densidad reducida en el espacio real puede describir las interacciones no covalentes entre los fragmentos orgánicos y la estructura de las zeolitas. La isosuperficie coloreada en la **Figura 1.12** indica la fuerza de las interacciones no enlazantes presentes, se puede observar que el espacio entre el estireno y la zeolita está lleno de una isosuperficie de color verde que ilustra la interacción débil entre ellos, excepto por las interacciones del estireno con los sitios ácidos y básicos (interacciones fuertes). (Zalazar, Cabral et al. 2018)

Por todo esto, el estudio de reacciones que ocurren en espacios confinados involucra en primer lugar el modelado de un catalizador, teniendo en cuenta como modelo una estructura en tres dimensiones que pueda contemplar las principales características de su estructura (poros, cavidades y canales) y sitios activos de adsorción. De esta forma, puede indagarse por medio del “análisis topológico de la densidad electrónica”(Bader 1990, Popelier 2000) los efectos que estabilizan especies adsorbidas, intermediarios y estados de transición dentro de la cavidad microporosa.



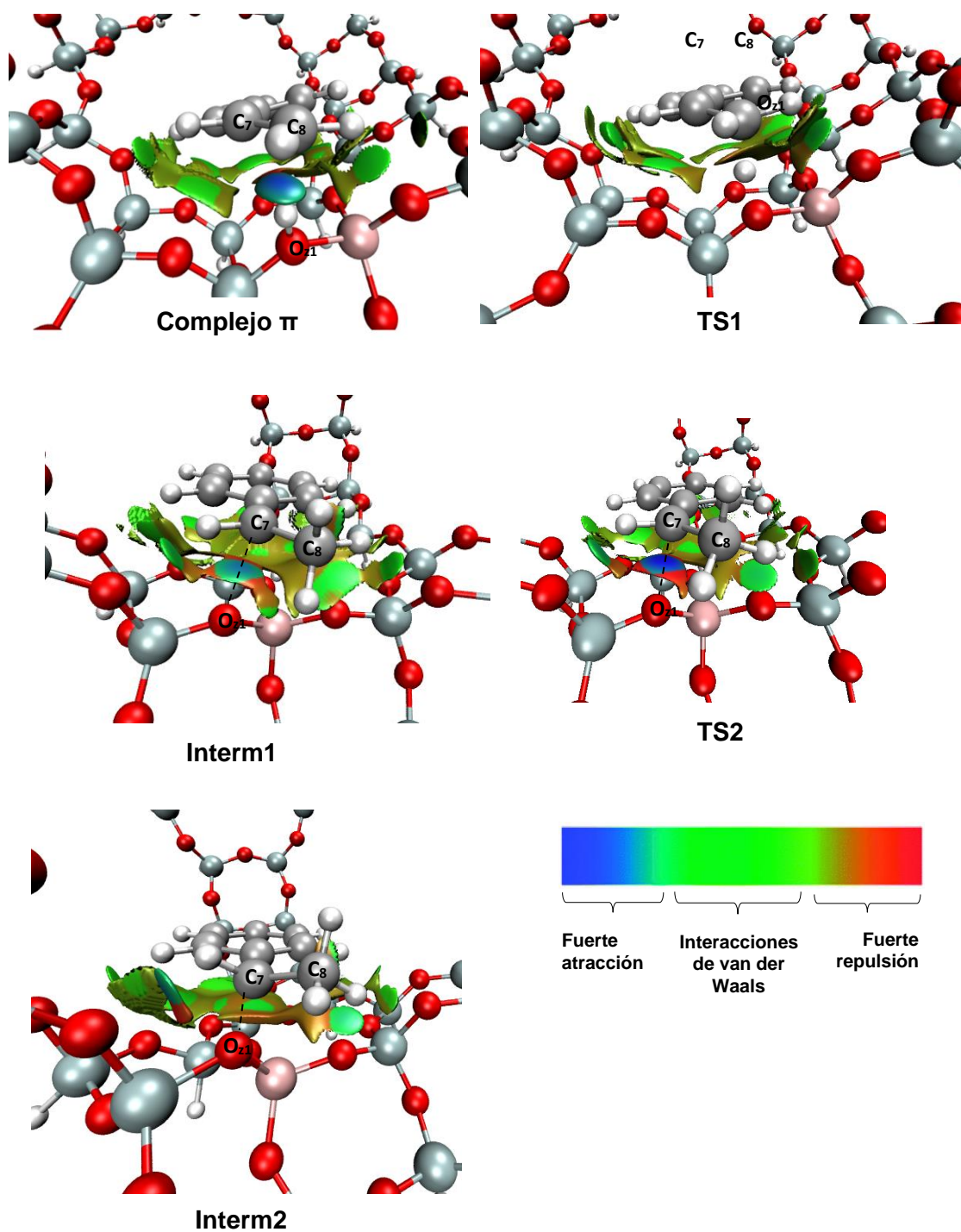


Figura 1.12.. Isosuperficies del gradiente de densidad reducida ($s = 0.500$ au.) a lo largo de la coordenada de reacción para: (a) complejo π , (b) TS1 (c) Interm1 (d) TS2 y (d) Interm2. Las isosuperficies del gradiente de densidad reducida se colorean de acuerdo con los valores del $\text{sign}(\lambda_2) * \rho$ y se indica la escala GDR.

METODOLOGÍA

2.1 QUÍMICA COMPUTACIONAL

La química computacional puede definirse como una rama de la química que hace uso de modelos matemáticos de la mecánica cuántica y también de la mecánica clásica para simular las interacciones entre los átomos y moléculas de sustancias y materia en general, y así ser capaz de resolver problemas de naturaleza química, haciendo un uso intensivo de la informática. 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. De esta manera es posible acceder a información difícil de obtener experimentalmente acerca de moléculas y procesos químicos a un costo mucho menor. Actualmente, la simulación computacional se ha convertido en una herramienta esencial, tanto para experimentalistas como para teóricos.

La química computacional se divide en dos grandes métodos, basados en principios físicos diferentes. Uno de ellos es la mecánica molecular que se basa en la mecánica clásica y por otro lado, están los métodos de estructura electrónica que se basan en la aplicación de la mecánica cuántica a los sistemas atómicos y moleculares.

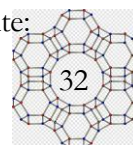
A continuación, se describen brevemente los métodos que han sido empleados en la realización de este trabajo de tesis.

2.2 MÉTODOS DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

Los métodos de estructura electrónica (MEE) se basan en la *Ecuación de Schrödinger*

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

El operador hamiltoniano, \hat{H} , tiene dos componentes $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$, siendo el primer operador la energía cinética y el segundo la energía potencial. En el caso de átomos y moléculas, la ecuación de *Schrödinger* se escribe en función de (\vec{r}) y (\vec{R}) que son las coordenadas electrónicas y nucleares respectivamente;



$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E(\vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R})$$

La resolución de la ecuación de Schrödinger para sistemas atómicos y/o moleculares se puede realizar en forma **exacta** solo en casos sencillos de un electrón como H y H_2^+ . Por lo tanto, los diferentes MEE se basan en el planteo y solución **aproximada** de la *Ecuación de Schrödinger*. A partir de ahí, podemos clasificar a los MEE en tres grupos:

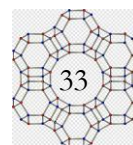
- Ab initio
- Funcional de la densidad
- Semiempíricos

Los dos primeros usan sólo las constantes atómicas fundamentales y el último emplea datos experimentales para parametrizar parte de los cálculos. Los métodos semiempíricos son de bajo costo computacional y dan una buena descripción cualitativa de los sistemas moleculares. Para los sistemas que están parametrizados pueden obtenerse resultados cuantitativos aceptables. Por otro lado, los métodos *ab initio* dan predicciones de alta calidad y cuantitativas, aunque con un costo computacional superior. Los métodos de los funcionales de la densidad (DFT) son similares a los métodos *ab initio* en algunos aspectos. Los DFT incluyen efectos de la correlación electrónica y dan resultados comparables con los mejores métodos *ab initio*, con un costo computacional menor que estos últimos.

Funciones base

Las funciones base son funciones matemáticas utilizadas para aproximar la forma de las funciones de onda Ψ de los electrones en una molécula o sistema químico. Los modelos químicos se caracterizan por la combinación de un procedimiento teórico para la resolución aproximada de la *ecuación de Schrödinger* y un conjunto de bases. Este último está relacionado con los orbitales moleculares. Estos pueden expresarse como combinaciones lineales de un grupo de funciones predefinidas de un electrón, conocidas como funciones base que están compuestas por combinaciones lineales de funciones gaussianas, llamadas primitivas.

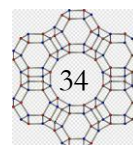
Existen diferentes conjuntos de funciones base, que varían en complejidad y tamaño, y se eligen según la precisión deseada en los cálculos y las limitaciones computacionales. Algunos ejemplos comunes de conjuntos de funciones base incluyen las funciones de Slater, las funciones gaussianas y las funciones de base de polarización, entre otros.



La elección adecuada de las funciones base es crucial para obtener resultados precisos y confiables en los cálculos computacionales en química, ya que estas funciones afectan directamente la calidad de la aproximación de las soluciones de las ecuaciones de la mecánica cuántica. En ese sentido, el diseño de un conjunto de funciones base, se vuelve un arte en el tratamiento de la región del espacio de valencia, debido a que en esta región las funciones son más susceptibles de ser alteradas por la formación de las moléculas. Se debe tratar de no dañar la flexibilidad del conjunto base en esta crítica región y al mismo tiempo mantener el número total de funciones base, tan pequeño como sea posible. Una manera de aumentar la flexibilidad del conjunto base consiste en desdoblar los orbitales atómicos de valencia. El resultado se conoce como base de valencia desdoblada (*split valence*, SV). Las bases de valencia desdoblada, doble y triple zeta (DZ y TZ), contienen dos y tres funciones respectivamente, por cada orbital atómico de valencia. Así, conjuntos bases de valencia desdoblada, tal como, 6-31G ha sido definido para los elementos de la primera y segunda fila.(Ditchfield, Hehre et al. 1971) Este conjunto base difiere solo en el número de primitivas utilizadas al expandir las funciones de la capa interna y en las primeras funciones de la capa de valencia (2s y 2p).

Un conjunto base de valencia desdoblada permite a los orbitales cambiar de tamaño, pero no de forma. Para describir las distorsiones que sufren los orbitales atómicos durante la formación de la molécula, deben adicionarse al conjunto, funciones base de alto momento angular. Estas funciones se denominan Conjuntos bases con funciones de polarización debido a que ellas permiten la polarización de los OAs. No hay reglas definitivas para la elección de funciones de polarización. Pople y colaboradores, sugieren el uso de los conjuntos 6-31G* (tienen seis gaussianas extra del tipo d no contraídas sobre los átomos pesados) y 6-31G** (idem al anterior, más tres gaussianas del tipo p sobre cada átomo de hidrógeno).

En sistemas donde los electrones están relativamente lejos de los núcleos como por ej., en moléculas con pares libre, en aniones, en sistemas en estados excitados, o en sistemas con bajos potenciales de ionización, es necesario aumentar las funciones de base con gaussianas que puedan describir a los orbitales expandidos por causa de la carga. Estas funciones llamadas funciones difusas que pertenecen a la capa de valencia son por lo general orbitales **p** con exponentes pequeños. Por ej., la base 6-31+G y 6-31++G poseen un conjunto extra de funciones difusas (s, p) sobre los elementos desde el Li al F y un conjunto extra de funciones **s** sobre el hidrógeno, respectivamente. El símbolo “+” se utiliza para indicar que la base incluye funciones difusas, por ej., la notación 6-31G++G** indica una base que contiene funciones de polarización y difusas tanto sobre los átomos pesados como sobre los de hidrógeno.



2.2.1 Teoría del Funcional Densidad (DFT, por sus siglas en inglés)

Los métodos tradicionales dentro de las teorías de la estructura electrónica de la materia, en particular la teoría de Hartree-Fock y los derivados de este formalismo, se basan en una función de onda multielectrónica. Si bien esta resolución de la *ecuación de Schrödinger* permite describir de forma exacta el comportamiento de los sistemas muy pequeños, su capacidad de predicción se ve limitada por el hecho de que sus ecuaciones son demasiado complejas de resolver numéricamente. La DFT reformula el problema para ser capaz de obtener, por ejemplo, la energía y la distribución electrónica del estado fundamental, trabajando con el funcional de la densidad electrónica en vez de la función de ondas.

La DFT es una teoría basada en dos teoremas de Hohenberg-Kohn. (Hohenberg and Kohn 1964, Kohn and Sham 1965) El primero establece que todas las propiedades del sistema en estado fundamental pueden ser descritas a partir de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ y que además la densidad del sistema minimiza este funcional. En particular, Hohenberg y Kohn mostraron que la energía es un funcional de la densidad a través de la relación:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Donde $F[\rho]$ representa al funcional universal que contiene a la energía cinética, $T[\rho]$, y la interacción electrón - electrón, $V_{ee}[\rho]$.

Con un segundo teorema los mismos autores demostraron que la densidad electrónica del estado fundamental es aquella que minimiza al funcional de energía $E[\rho]$. Desde el punto de vista numérico, la función de onda es un objeto muy complejo de manipular, pues para N partículas es una función de N variables, mientras que la densidad, independientemente del número de partículas, es siempre una función de 3 variables, por lo tanto más fácil de manejar. El problema, es que no se conoce la forma exacta del funcional $F[\rho]$.

Kohn y Sham presentaron una forma de aproximar al funcional universal recurriendo a un sistema ficticio, el cual está constituido por un sistema de electrones no interactuantes. Esto significa que tal sistema puede estar representado por un determinante (determinante de Slater) cuyos elementos son funciones que representan a cada uno de los electrones del sistema (orbitales). Con este punto de partida la energía cinética corresponde a una suma de energías cinéticas individuales TS, y la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ a la suma de densidades orbitales. Un elemento adicional en el modelo de Kohn y Sham es la

aproximación a la interacción electrón - electrón $J[\rho]$ que se propone como parte principal de esta a la interacción coulombica. Con esto el funcional universal es escrito como:

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

Los orbitales de Kohn y Sham son aquellos que satisfagan las ecuaciones integro- diferenciales de Kohn y Sham y que generarán la energía del estado basal. El potencial de Kohn-Sham incluye las interacciones coulombianas (electrón- electrón y núcleo-electrón) y de intercambio y correlación. Aunque las ecuaciones de Kohn-Sham se resuelven iterativamente y son muy similares al método de Hartree-Fock, el significado físico de ambos métodos es diferente ya que tienen asociados potenciales efectivos diferentes.

Aun cuando el planteamiento de Kohn y Sham es exacto, hasta el momento el funcional de intercambio y correlación, es desconocido y por lo tanto son necesarias aproximaciones a este funcional. La clasificación a estas aproximaciones se puede encontrar en la escalera de Jacob definida por John. P. Perdew.(Perdew, Burke et al. 1996)

La primera aproximación para este funcional se conoce como Aproximación de Densidad Local (LDA)(Becke 1988) y consiste en suponer que en cada punto, la energía de intercambio y correlación depende sólo de la densidad en ese punto. Este valor se considera como el que tendría un gas de electrones libres de esa densidad. Si bien es una aproximación bastante fuerte, se obtienen resultados sorprendentemente precisos para algunas propiedades, y es en parte a eso que se debe el éxito de esta teoría.

Existen aproximaciones más sofisticadas para el funcional de intercambio y correlación, estas se conocen como Aproximaciones de Gradiente Generalizado (GGA),(Becke 1993) estas son semilocales, ya que consideran en cada punto el valor de la densidad y sus gradientes. Un ejemplo representativo de esta aproximación es el funcional reportado por Perdew, Burke y Ernzerhof,(Perdew, Burke et al. 1996) el cual ha motivado a varias revisiones y mejoras. Para algunas propiedades estas aproximaciones dan mejores resultados que LDA, en particular para geometrías moleculares y energías del estado fundamental, aunque para otras no representan una mejora sustancial. Aún con esta aproximación, no se conoce la forma funcional para las energías de intercambio (también llamado interacción de canje y correlación electrónicas. Estas corresponden a la interacción cuántica entre electrones, la primera debido al principio de exclusión de Pauli entre electrones del mismo espín y el segundo debido a la parte cuántica

de la repulsión coulombiana. Una solución a este problema es el desarrollo de funcionales híbridos como el B3LYP,(Becke, de tres parámetros, Lee-Yang-Parr).(Lee, Yang et al. 1988)

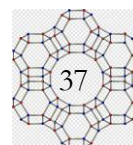
Una serie de funcionales más sofisticados puede obtenerse al suponer que la energía de intercambio y correlación depende explícitamente de los orbitales de Kohn-Sham. El más común de estos funcionales es el de Intercambio Exacto, que incluye de manera completa la energía de intercambio electrónico y que puede derivarse desde primeros principios. El problema de este tipo de funcionales es que computacionalmente son más costosos de tratar. La primera dirección se denominó “meta-GGA” (o MGGA) y utilizó, junto con el gradiente de densidad, el Laplaciano de la densidad y/o la densidad local de energía cinética definida positivamente. La segunda tendencia, es decir, la adición del intercambio exacto, condujo a la creación de funciones híbridas especialmente efectivas, que se utilizaron en esta tesis.

Los funcionales de Minnesota (Myz) son un grupo de funcionales de energía de correlación de intercambio aproximado altamente parametrizados en la DFT. Son desarrollados por el grupo del Prof. Donald Truhlar de la Universidad de Minnesota. Estos funcionales se basan en la aproximación meta-GGA, es decir, incluyen términos que dependen de la densidad de energía cinética y todos se basan en formas funcionales complicadas parametrizadas en bases de datos de referencia de alta calidad. Estos funcionales se pueden utilizar para cálculos tradicionales de química cuántica y física del estado sólido.

En esta tesis se utilizó el funcional M06-2X(Zhao and Truhlar 2008) que es funcional híbrido global con 54% de intercambio de Hartree Fock. Tiene el mejor rendimiento dentro de los 06 funcionales para la termoquímica del grupo principal, la cinética y las interacciones no covalentes.(Mardirossian and Head-Gordon 2017) Sin embargo, no se puede utilizar en casos en los que están o podrían estar involucradas especies de referencia múltiple, como en la termoquímica de metales de transición. y organometálicos.

2.2.2 Métodos Semiempíricos

Los métodos semiempíricos (SE) son métodos químico cuánticos, es decir, obtienen la energía y orbitales moleculares, pero lo hacen simplificando los cálculos Hartree Fock o DFT al remplazar valores esperados de la función de onda o de funcionales de la densidad electrónica por formas paramétricas ajustadas estadísticamente empleando grandes conjuntos de datos experimentales (geometrías moleculares y calores de formación) y/o datos teóricos generados por métodos ab initio o DFT. Por su naturaleza, la fiabilidad de los métodos SE es baja si se estudian moléculas poco representativas (por ejemplo, con metales de transición) y/o propiedades moleculares que no se han tenido en el ajuste de los parámetros estadísticos.



2.3 TEORÍA CUÁNTICA DE LOS ÁTOMOS EN MOLÉCULAS

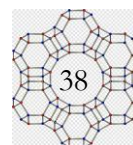
La Teoría de Átomos en Moléculas, más conocida como QTAIM, por sus siglas en inglés "*Quantum Theory of Atoms in Molecules*", es un enfoque teórico en la química computacional que se utiliza para analizar la estructura electrónica de las moléculas. (Bader 1990)

Se basa en la teoría de la función de onda electrónica y proporciona una descripción detallada de la distribución de la densidad electrónica en una molécula. Este enfoque permite identificar y caracterizar enlaces químicos, así como determinar la naturaleza de las interacciones no covalentes, como las interacciones de van der Waals y los enlaces de hidrógeno. Además, QTAIM proporciona información sobre la topología de la densidad electrónica, incluyendo la ubicación y la naturaleza de los puntos críticos, como los núcleos de los átomos y los puntos de silla.

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) 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, Nguyen-Dang et al. 1981, Blieger-König, Bader et al. 1982)

La densidad electrónica, $\rho(\mathbf{r})$, es una magnitud física real que tiene asociado un valor en cada punto del espacio y se la puede determinar tanto experimental como teóricamente. Se define como el número de electrones por unidad de volumen. (Bader 1990, Popelier 2000) 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. 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.



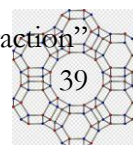
La mecánica de la densidad de carga está determinada por el tensor cuántico de estrés, una cantidad introducida en la mecánica cuántica por Pauli, (Pauli 1980) quién demostró que como una consecuencia de las propiedades del tensor de estrés, el signo del Laplaciano de $\rho(r)$ determina las magnitudes relativas de los valores locales de las densidades de energías cinética y potencial. Obteniendo un mapa de aquellas regiones en donde $\nabla^2\rho(r) < 0$, 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.

Según la Teoría QTAIM, las características topológicas $\rho(r)$ están descritas por los puntos críticos (PC) que son puntos donde el gradiente de $\rho(r)$ se anula. Pueden caracterizarse cuatro tipos de puntos críticos:

- PC (3,-3) nucleares denotado como PCN.
- PC (3,-1) de enlace denotado como PCE.
- PC (3,+1) de anillo denotado como PCA
- PC (3,+3) de caja o denotado como PCC.

En cada uno de los puntos (3,-1) el gradiente de la densidad electrónica genera un par de trayectorias que finalizan en los atractores, (3,-3), o núcleos unidos. Ambas trayectorias forman una línea de interacción atómica o trayectoria de enlace. Dentro de esta línea, el punto (3,-1) constituye un mínimo en $\rho(r)$. El conjunto de líneas de interacción atómica, atractores y puntos críticos de enlace conforman un *grafo molecular*. Asociado a un enlace entre dos átomos, el PCE se encuentra en la dirección de unión de ambos átomos y sus propiedades locales permiten caracterizar la interacción entre los átomos involucrados.

El signo del Laplaciano está determinado por el signo y la magnitud relativa de las tres curvaturas locales de $\rho(r)$., autovalores de la matriz hessiana de $\rho(r)$. Así, existe una íntima unión entre las propiedades topológicas de $\rho(r)$ 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. De acuerdo a la clasificación propuesta por Bader (Bader 1990), las interacciones son definidas en términos de la acumulación de la densidad electrónica en el PCE $\rho(r)$ y en el signo y magnitud del Laplaciano de la densidad electrónica en el PCE o $\nabla^2\rho(r)$. De esta forma, una interacción compartida “shared interaction”



o enlace covalente es aquella donde $\rho(r)$ es alto y $\nabla^2\rho(r) < 0$ y capa cerrada o “closed shell” (enlaces iónicos, de hidrógeno e interacciones de van der Waals) aquella donde $\nabla^2\rho(r) > 0$. Sin embargo, hay toda una gama de interacciones intermedias situadas entre estos dos casos límite, que se pueden clasificar en función de otros parámetros topológicos como la densidad de energía electrónica total, $H(r)$, que se define como la suma de las densidades de energía potencial, $V(r)$, y cinética, $G(r)$, evaluadas en el punto crítico de enlace. La densidad de energía total es en general útil para caracterizar el grado de covalencia de un enlace. Si $H(r)$ es negativo, el sistema se estabiliza por la acumulación de carga electrónica en la región internuclear, que es una característica típica de una interacción covalente. Por otro lado, cuando $H(r)$ es positiva, la acumulación de densidad de carga en la región entre los núcleos conduce a una desestabilización del sistema, que es el comportamiento observado para las interacciones iónicas y sistemas de van der Waals. Esta estrategia es ampliamente usada para estudiar y clasificar interacciones dado que es de fácil aplicación y permite entender la naturaleza de las interacciones enlazantes (Matta y Boyd, 2007).

Mapas de potencial electrostático

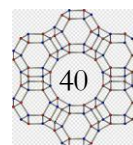
El potencial electrostático molecular (PEM) se define como la componente electrostática de la energía de interacción entre la distribución de carga de una molécula y una carga puntual positiva localizada en el infinito. Cualquier distribución de carga electrónica crea un potencial $V(r)$ en el espacio circundante. (Scrocco and Tomasi 2005) El PEM, $V(r)$, creado en el espacio alrededor de una molécula por sus electrones y núcleos, es una propiedad física real que puede ser determinada experimentalmente por métodos de difracción, como así también computacionalmente. (Truhlar and Politzer 1981) Este potencial está pensado sobre la base de que una molécula siente la presencia de otra especie química que se aproxima a través de su distribución de carga.

El potencial electrostático en cualquier punto r del espacio, $V(r)$, para un conjunto de puntos de carga Q_i localizados en las posiciones r_i viene dado por la ecuación:

$$V(r) = \sum_i \frac{Q_i}{r_i - r}$$

Si la distribución de carga es un continuo, y siendo $D(r')$ una función matemática que describe la distribución de carga, entonces la sumatoria se reemplaza por la siguiente integral:

$$V(r) = \int \frac{D(r')dr'}{|r' - r|}$$



Una molécula u otra especie química se trata comúnmente como una distribución estática de la carga electrónica alrededor de una estructura nuclear rígida. Su potencial eléctrico es denominado potencial electrostático molecular y se expresa rigurosamente por la ecuación:

$$V(r) = \sum_A \frac{Z_A}{R_A - r} - \int \frac{\rho(r')dr'}{|r' - r|}$$

Donde Z_A es la carga de los núcleos A localizados en R_A , y $\rho(r)$ es la función densidad electrónica de la molécula. La ecuación anterior contiene una sumatoria de cargas puntuales positivas correspondiente a los núcleos y una integración sobre la distribución de carga negativa "continua" de los electrones; como $\rho(r)$ se encuentra habitualmente definida como una función positiva, el segundo término ingresa con un signo negativo. El signo de $V(r)$ en cualquier región particular depende de cuál de estos efectos sea el dominante, si el de los núcleos o el de los electrones. Así, un electrófilo aproximándose inicialmente será atraído hacia las regiones donde $V(r) < 0$, y en particular hacia los puntos donde $V(r)$ posee sus mayores valores negativos [los mínimos locales, o $V(r)_{min}$]. Por el contrario, un reactivo nucleofílico interactuará atractivamente con las regiones donde $V(r) > 0$.

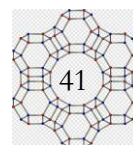
El potencial electrostático es adecuado para analizar procesos basados en el reconocimiento de una molécula por otra, como en las interacciones ácido-base, droga-receptor o enzima-sustrato, adsorbato catalizador, debido a que las dos especies se ven a través de sus potenciales electrostáticos.

Los mapas de potencial electrostático molecular, representan contornos que conectan puntos en los cuales la energía de interacción de la molécula no perturbada con una carga positiva es idéntica o isopotencial.

El análisis topológico basado en la distribución de la densidad electrónica, en conjunto con los mapas de potencial electrostático (MPE), proporciona información valiosa sobre el volumen estérico, la forma y las propiedades electrónicas de la estructura de los sólidos porosos.

Estos mapas permiten visualizar y comprender la naturaleza de las interacciones electrostáticas entre los átomos y las moléculas, lo que es fundamental para comprender las propiedades químicas y la reactividad de los sistemas. (Suresh, Remya et al. 2022)

Por lo tanto, el potencial electrostático es una herramienta útil para predecir contactos cercanos e interacciones no covalentes, donde, en general, las regiones de potencial electrostático positivo tienden interactuar favorablemente (al menos inicialmente) con sitios negativos y regiones de potencial electrostático negativo con sitios positivos.



2.4 MODELADO DE CATALIZADORES SÓLIDOS

Para poder llevar a cabo el estudio de reacciones químicas sobre la superficie de catalizador específico es fundamental desarrollar un modelo del sitio catalítico en las zeolitas. A diferencia de las moléculas orgánicas o los pequeños complejos organometálicos, un nanocrystal de zeolita contiene varios miles de átomos, lo que dificulta el cálculo cuántico explícito. A tal efecto se pueden considerar varias estrategias, algunas de las cuales se ilustran en la **Figura 2.2** en el contexto de la simulación de un sitio ácido de Brønsted.

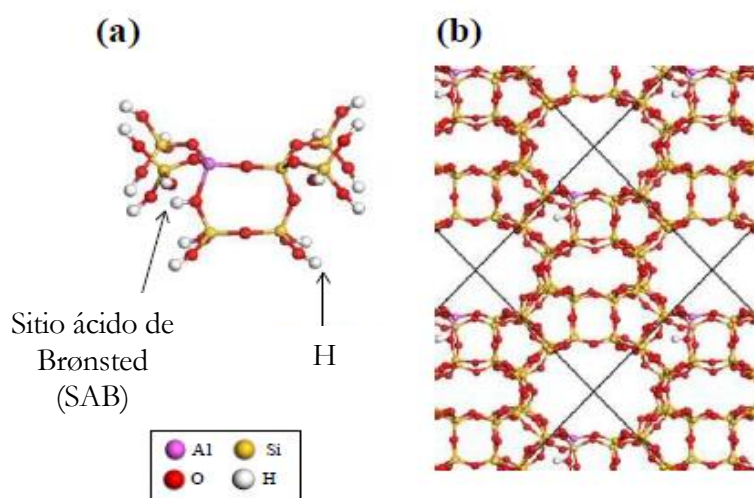


Figura 2.1. Formalismos para la simulación de sitios activos de una zeolita ácida de mordenita. (a) Agregado que contiene 8 sitios T (Al y Si) de la zeolita MOR, se muestra el sitio ácido de Brønsted. (b) modelo periódico de MOR, la celda unidad está representada por líneas negras. Fuente: Adaptada de(Chizallet 2020)

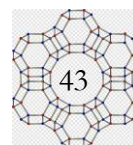
Una estrategia es el enfoque de clúster (**Figura 2.1(a)**), que implica simular un fragmento de la zeolita que representa el sitio activo. Una ventaja principal es que el sistema puede tratarse como una molécula, lo cual es factible en muchos códigos, con diversas alternativas para el nivel de resolución de la ecuación de Schrödinger, incluyendo métodos de última generación. Los agregados han sido utilizados desde los años 70 para simular aluminosilicatos. Sin embargo, al recortar partes de la estructura, pueden surgir variaciones no auténticas de densidad electrónica en el borde del clúster debido al corte de partes de la estructura. Para mitigar esto, el borde del grupo suele saturarse con átomos de H y se considera la topología alrededor del sitio activo aumentando el número de átomos T (Al y Si).

En este trabajo de tesis, se emplea un modelo de agregados atómicos o “modelo de cluster”.(Sauer 1989) 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. Por lo tanto, en el modelo elegido se busca abarcar no solo el sitio activo, sino también la cavidad de la zeolita para el análisis de las interacciones adsorbato catalizador lo que es crucial para evaluar los efectos de confinamiento. Es importante destacar que el grupo de trabajo cuenta con experiencia previa en el uso de este enfoque y se han obtenido buenos resultados teórico-experimentales.(Gomes, Zalazar et al. 2017, Zalazar, Cabral et al. 2018, Zalazar, Paredes et al. 2018, Gomes, Dal Pozzo et al. 2019, Gomes, Zalazar et al. 2019)

2.4.1 Método ONIOM

El método ONIOM (Our Own N-layered Integrated molecular Orbital and molecular Mechanics) es una técnica de modelado híbrido en la que se combinan cálculos de mecánica cuántica (MQ) y mecánica molecular (MM) para estudiar sistemas moleculares grandes y complejos.(Maseras and Morokuma 1995) Este método fue desarrollado para obtener resultados precisos y eficientes en sistemas moleculares grandes donde los métodos de MQ tradicionales son computacionalmente costosos. Si se usara puramente métodos de la mecánica cuántica, la búsqueda de modelos que envuelven diversos átomos se vuelve muy costosa, refiriéndose a éste último término respecto al consumo de la memoria como así también en el procesamiento de los datos de la optimización. De esta forma se facilita el cálculo con gran precisión de sistemas moleculares complejos. Si se usara puramente métodos de la mecánica cuántica, la búsqueda de modelos que envuelven diversos átomos se vuelve muy costosa, refiriéndose a éste último término respecto al consumo de la memoria como así también en el procesamiento de los datos de la optimización. De esta forma, en la búsqueda de reducir los gastos computacionales, el método ONIOM se basa en dividir en múltiples fragmentos de átomos que son optimizados por partes, posibilitando la combinación de métodos cuánticos de mayor costo con mecánica molecular de menor costo computacional.(Chung, Sameera et al. 2015).

Los métodos híbridos son una excelente herramienta teórica aplicable para estudios que involucran sólidos, en especial los sólidos cristalinos como las zeolitas ya que estos sólidos presentan una extensa unidad de átomos que dificulta el empleo de métodos *ab initio*.(Kasuriya, Namuangruk et al. 2003)



En el desarrollo de esta tesis, el método ONIOM fue aplicado para predecir las geometrías de las diferentes estructuras de los sistemas microporosos. El enfoque ONIOM subdivide el sistema real en varias capas, cada una de las cuales se describe en un nivel diferente de teoría. Un sistema subdividido en dos capas se aproxima mediante un modelo que se calcula en el nivel más alto de teoría, mientras que la otra capa se calcula a un nivel más bajo.

$$E_{ONIOM} = E_{capa\ externa,bajo} + E_{capa\ interna,alto} - E_{capa\ interna,\ bajo}$$

La energía total de todo el sistema es la suma de las energías del sistema QM (alto nivel de precisión) con el sistema MM (menor nivel de precisión) e interacciones con sistemas QM-MM.

TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITES VEGETALES SOBRE EL CATALIZADOR [CTA⁺]-SI-MCM-41

1. Antecedentes

La transformación selectiva de las materias primas derivadas de biomasa renovable desempeña un papel clave en la producción sostenible de biocombustibles y productos químicos finos.(Lee, Bennett et al. 2014) Por lo general, los procesos empleados en la conversión de biomasa son catalíticos y pueden requerir altas temperaturas y /o presión para lograr buenos rendimientos. Si bien los catalizadores homogéneos se utilizan ampliamente en la industria por razones económicas, los requerimientos ecológicos actuales favorecen la búsqueda de catalizadores heterogéneos.(Alves, da Rocha et al. 2014, Lee, Bennett et al. 2014) La sustitución de catalizadores homogéneos por heterogéneos es altamente deseable, puesto que los sólidos ácidos son más fáciles de separar de productos y reactivos, no es necesaria su posterior neutralización y se pueden reutilizar en varios ciclos.(Alves, da Rocha et al. 2014) En este contexto, la búsqueda de catalizadores con alta actividad y selectividad genera considerable interés y es un vasto campo para investigación. En este campo de investigación, podemos encontrar por ejemplo zeolitas y tamices moleculares de la familia M41S.

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.(Lee, Bennett et al. 2014, Baskar and Aiswarya 2016)

La producción a escala industrial de biodiesel se lleva a cabo por la reacción de transesterificación vía catálisis básica homogénea y metanol.(Aransiola, Ojumu et al. 2014) La transesterificación de aceites vegetales para producir biodiesel puede ser catalizada por sitios ácidos o básicos, con catalizadores homogéneos o heterogéneos. Los catalizadores homogéneos convencionales que se utilizan para esta reacción son NaOH y KOH debido a su eficiencia y bajo costo. Las principales materias primas utilizadas son aceite de soja, de palma, canola y grasa animal, sin embargo, su utilización representa un elevado costo.(Lee, Bennett et al. 2014, Baskar and Aiswarya 2016) Asimismo, cuando la transesterificación ocurre en fase homogénea la remoción del catalizador es difícil y la separación del producto final es costosa debido a la necesidad de etapas posteriores de neutralización y purificación. Sin embargo, cuando la reacción de transesterificación se lleva a cabo utilizando un catalizador

heterogéneo, se tiene la ventaja adicional de producir glicerol de alta pureza sin necesidad de purificación. Por ello, en este campo hay un real interés en el desarrollo de nuevos catalizadores sólidos que sean tan activos como las bases alcalinas en condiciones de operación moderadas o suaves.

Entre los diferentes tipos de catalizadores sólidos utilizados se encuentran los tamices moleculares mesoporosos de la familia M41S, los mismos son sintetizados bajo condiciones hidrotérmicas a partir de materiales silícicos, agua, un agente mineralizante y un surfactante.(Grün, Unger et al. 1999) En la síntesis de MCM-41 las micelas del surfactante orgánico se usan como agentes-directores de la estructura, alrededor de las cuales se organizan los silicatos presentes en la mezcla reaccionante. Usualmente luego de la síntesis estos materiales son calcinados para remover el surfactante que está ocluido en los mesoporos, por lo cual al extraer el componente orgánico, queda el sólido inorgánico con un arreglo hexagonal de poros.

El material MCM-41 formado por el SiO_2 puro es bastante inerte químicamente, lo que limita su aplicación como catalizador ó soporte catalítico. La funcionalización del soporte catalítico para dar origen al catalizador se realiza con aminas, metales tales como titania y aluminio, y óxidos metálicos.(Ndolomingo, Bingwa et al. 2020)

Por otro lado, algunos estudios reportaron el uso del material MCM-41 en su forma no-calcinada, actúa como un catalizador sólido básico potencialmente utilizable para varias reacciones. Tal es el caso que se observa en la **Figura 3.1** del $[\text{CTA}^+]$ -MCM-41, donde el catión de cetiltrimetilamonio $[\text{CTA}^+]$ proveniente del agente direccionador de estructura se mantiene ocluido en su estructura de la sílice mesoporosa.(Kubota, Nishizaki et al. 2000, Kubota, Nishizaki et al. 2004, Kubota, Sugi et al. 2007, Martins and Cardoso 2007) Kubota et al. reportaron por primera vez que dicho tamiz molecular $[\text{CTA}^+]$ -MCM-41 posee sitios básicos sugiriendo que estos sitios eran los aniones siloxi ($\equiv\text{SiO}^-$) interactuando con los cationes $[\text{CTA}^+]$.(Kubota, Nishizaki et al. 2004) Por otra parte Martins y col. investigaron la reacción de condensación de Knoevenagel utilizando $[\text{CTA}^+]$ -MCM-41 como catalizador, y sugirieron a partir de medidas de resonancia magnética nuclear (^{29}Si MAS NMR) y de espectroscopía de fotoelectrones de rayos (X O1s XPS), que los sitios activos son los aniones siloxi $\equiv\text{SiO}^-$ en el material compuesto y que los mesoporos están ocluidos, infiriendo que la reacción debería ocurrir en la boca del poro.(Martins, Bonagamba et al. 2006)

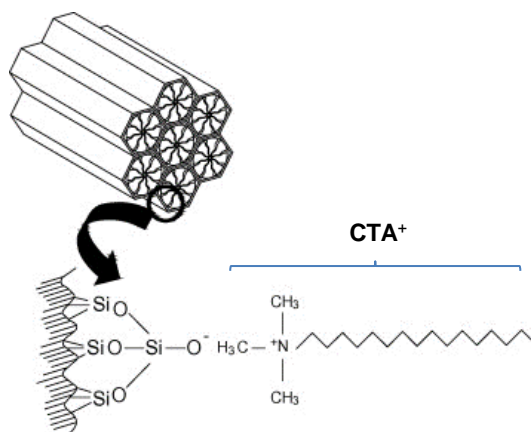


Figura 3.1: Estructura del catalizador $[CTA^+]$ -MCM-41, donde el catión CTA^+ interactúa con el anión $\equiv SiO^-$ en la superficie del poro. Adaptada de (Martins, Bonagamba et al. 2006)

Otros estudios también demostraron que diferentes materiales mesoporosos sintetizados con tensioactivos de diferente longitud en la cadena de carbono aseguran que existe una mayor actividad catalítica cuanto más voluminoso es el catión que se encuentra ocluido, ya que existe una mayor distribución de su carga positiva parcial por toda la estructura (efecto inductivo), dejando la carga negativa parcial de los aniones siloxi más localizada en la sílice mesoporosa (Martins and Cardoso 2007). Debido a su alta actividad catalítica en diferentes reacciones, estos catalizadores han sido testeados en reacciones de interés para la producción de biodiesel (Fabiano, Hamad et al. 2010, Ranucci, Colpini et al. 2015). En esta línea, se han encontrado buenos rendimientos en las reacciones de transesterificación de aceites vegetales por *catálisis básica* utilizando como catalizador heterogéneo al $[CTA^+]$ -MCM-41. (Ranucci, Colpini et al. 2015) Resultados posteriores, de estudios de la reacción de metanólisis del aceite de soja para su conversión a ésteres metílicos de ácidos grasos utilizando $[CTA^+]$ -MCM-41 mostraron también que el catalizador sin el surfactante ocluido y el surfactante en si no poseen actividad catalítica cuando son utilizados separadamente, sugiriendo que la interacción entre el CTA^+ y la sílice mesoporosa es la responsable de la actividad catalítica en la reacción de transesterificación ya que con el catalizador calcinado se observan bajos rendimientos. (Kothe, Alves et al. 2016) Sin embargo, no se ha encontrado en la bibliografía otros estudios que respalden esta observación experimental, la cual actualmente es motivo de debate. Esto se debe a que la modificación de las condiciones de síntesis de estos materiales puede resultar en la obtención de materiales con propiedades texturales y actividad catalítica diferentes. Esta variabilidad se podría deber a un compromiso entre la formación del par iónico $(CTA^+)(\equiv SiO^-)$ el cual se sugiere desde el punto de vista experimental que es crítico para la actividad catalítica. Asimismo, cuando el catalizador $[CTA^+]$ -MCM-41 se recupera después de una reacción y se

reutiliza, la actividad catalítica se reduce progresivamente a medida que aumenta el número de ciclos de reacción (Fabiano, Hamad et al. 2010, Ranucci, Colpini et al. 2015, Kothe, Alves et al. 2016). De hecho, dicha actividad se asoció con la formación del par iónico $(CTA^+)(\equiv SiO^-)$ en la superficie del catalizador sólido y se postuló que los sitios activos básicos residían en la boca del poro. Pero, a pesar de los buenos rendimientos reportados para la reacción, no hay más información teórica disponible sobre las propiedades básicas del catalizador formado. Si bien el sólido mesoporoso MCM-41 se utiliza comúnmente como soporte catalítico, sin embargo, las investigaciones teóricas son significativamente limitadas debido a la falta de modelos apropiados que describen con precisión el material real y permitan un cálculo efectivo al mismo tiempo (Gierada, Petit et al. 2016).

Por otra parte, los mecanismos de transesterificación de aceites catalizados por catalizadores homogéneos están bien establecidos, sin embargo, los mecanismos de reacción que involucran catalizadores heterogéneos despiertan aún hoy controversias, y específicamente en estos sistemas son aún cuestión de debate debido a la complejidad del sistema catalizador-especies reactivas. En general las moléculas reactantes se adsorben de muy diversa manera debido a la enorme complejidad que presentan las superficies de estos materiales, (Gomes, Zalazar et al. 2017) queda aún mucho por saber en cuanto a la geometría de estos complejos adsorbidos, al tipo de interacción que existe con el material, y la transferencia de carga que pueda existir con el propio catalizador.

El objetivo de este capítulo es por una parte modelar la superficie del catalizador calcinado y sin calcinar para poder dar respuesta a cuál es el efecto que presenta el par iónico $(CTA^+)(\equiv SiO^-)$ en la actividad catalítica. Seguido a ello, se buscará explorar el mecanismo de reacción en la superficie del catalizador tomando como modelo la reacción de transesterificación de acetato de etilo con metanol. Por otra parte, se pretende analizar y cuantificar desde la perspectiva de la densidad electrónica el rol de las interacciones intermoleculares que son claves para la formación del par iónico.

2. Metodología

2.1 Modelados

2.1.1 Modelado de la sílice mesoporosa Si-MCM-41:

El modelo de sílice mesoporosa amorfa fue construida a partir de la estructura reportada por Ugliengo y colaboradores, donde se tomó un recorte de la pared de la superficie. (Ugliengo, Sodupe et al. 2008) Debido al gran tamaño del sistema, el catalizador se modeló con tres recortes diferentes formados por 6 y 10 tetraedros SiO_4 denotados como 6T ó 10T (donde T representa átomos tetraédricos de Si). La sílice amorfa presenta silanoles aislados el cual se utilizó para modelar el catalizador calcinado, sin embargo, para modelar el par iónico se requiere el grupo siloxi (silanol deprotonado), por lo que se modelaron estructuras con grupos silanol y con siloxi libre (**Figura 3.2**). Para evitar enlaces colgantes los Si terminales se saturaron con átomos de hidrógeno posicionados en la dirección del enlace Si-O, las distancias Si-H fueron fijadas a una distancia de 1,47 Å y las coordenadas de estos H terminales se fijaron de modo de mantener la estructura que tienen en la sílice amorfa.

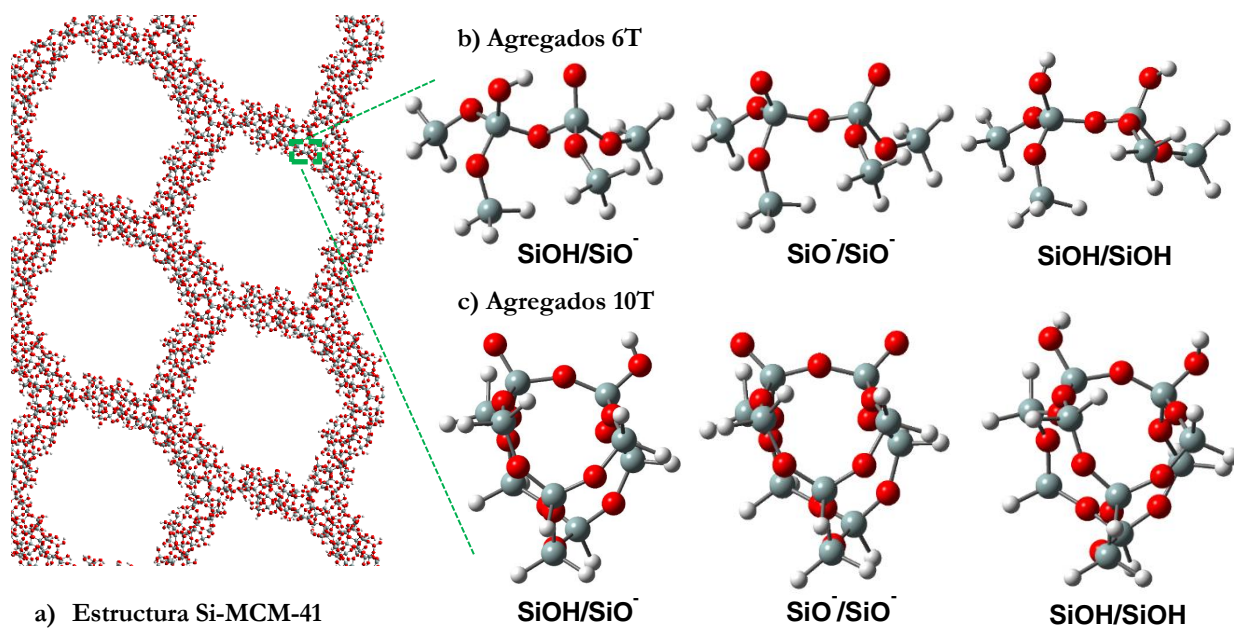


Figura 3.2 a) Estructura de MCM-41 reportada por Ugliengo. (Ugliengo, Sodupe et al. 2008) b y c) Modelos de agregados 6T y 10T respectivamente.

En la **Figura 3.2** (b y c) se muestran las estructuras de los modelos de sílice 6T y 10T junto con tres configuraciones de terminaciones estudiadas para cada agregado de sílice respectivamente:

- silanol libre (SiOH) y un grupo siloxi ($\equiv\text{SiO}^-$)
- dos grupos siloxi
- dos silanoles libres que representa al catalizador calcinado (sin surfactante ocluido).

2.1.2 Modelado agente direccionador de estructura

Desde el punto de vista experimental, para obtener la estructura mesoporosa Si-MCM-41 se trabaja con el bromuro de cetiltrimelamonio como agente direccionador de estructura. Donde el catión de cetiltrimelamonio $[CTA^+]$ que contiene la cabeza polar (nitrógeno unido a tres grupos metilo) y una cadena hidrofóbica de 16 átomos de carbono forma la micela sobre la cual se formará la estructura mesoporosa (**Figura 3.3**)

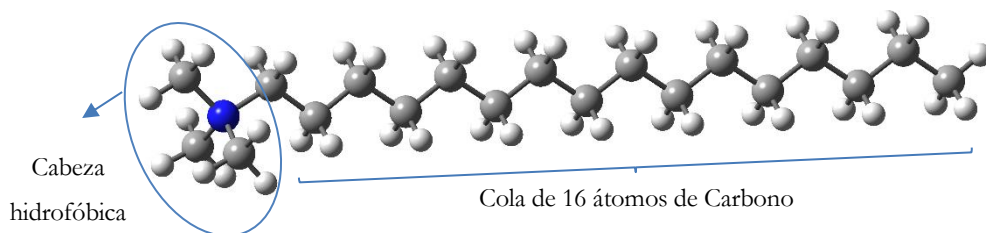


Figura 3.3: Estructura del catión de cetiltrimelamonio $[CTA^+]$.

Para tener en cuenta al surfactante se trabajó con el catión C_nTA^+ , donde n indica el número de átomos de carbono. Se trabajó con $n=16$ y con un catión de cadena más corta de $n=4$ y $n=6$ átomos de carbono de modo de disminuir el costo computacional $[C_4TA^+]$ y $[C_6TA^+]$. Ambos modelos si bien son más pequeños, contienen al grupo funcional de interés el cual está implicado en la interacción del par iónico $(CTA^+)(\equiv SiO^-)$.

2.1.3 Modelado de la reacción

La transesterificación es un proceso en el cual un éster (como un triglicérido presente en aceites vegetales o grasas animales) reacciona con un alcohol en presencia de un catalizador para producir ésteres de alquilo más pequeños, conocidos como ésteres metílicos o etílicos, y un subproducto, generalmente glicerol. El triglicérido consiste en una molécula de glicerol esterificada con tres ácidos grasos, lo que puede resultar en una molécula con varios átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno, por lo tanto modelar un triglicérido completo es mucho más desafiante desde el punto de vista computacional. En consecuencia, se tomó un recorte representativo de la zona reaccionante, formando una molécula de acetato de etilo que conserva el grupo funcional de interés, el éster y el grupo carbonilo en este caso. (**Figura 3.4**) En este sentido, se usó como modelo de reacción la metanólisis del acetato de etilo, (Zapelini, Silva et al. 2018) tal como lo indica el **Esquema 3.1**.

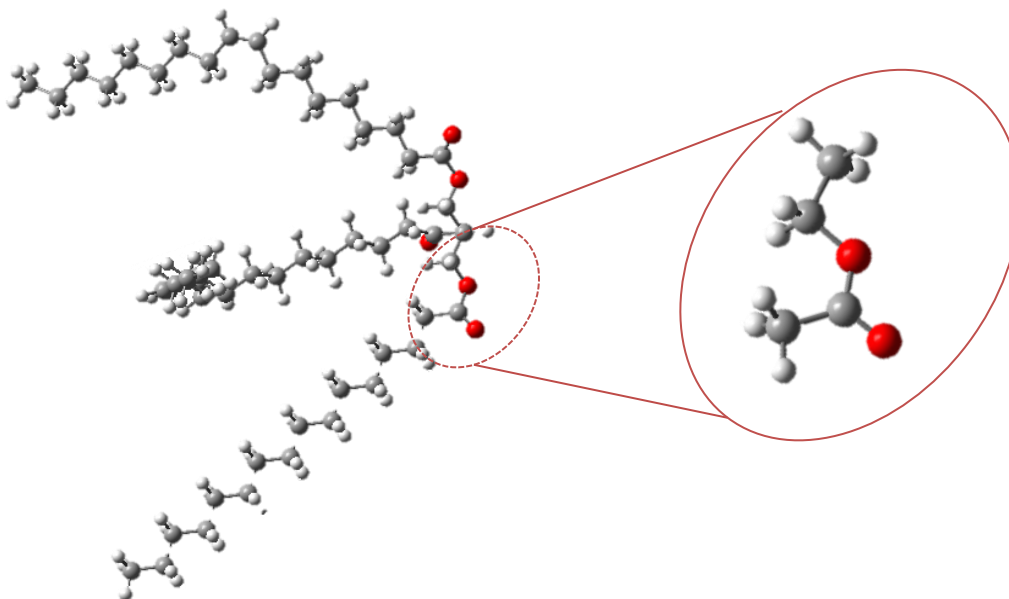


Figura 3.4: a) Estructura del triglicérido y zona de reacción delimitada, b) Estructura de acetato de etilo.



Esquema 3.1. Reacción de metanólisis del acetato de etilo.

2.2 Métodos, optimización y frecuencias

Las geometrías fueron optimizadas utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT) y el funcional B3LYP junto con el conjunto de funciones base 6-31g(d,p). Este funcional fue previamente usado para modelar estructuras de sílice amorfas. (Ugliengo, Sodaúpe et al. 2008, Gao, Chen et al. 2017) Las estructuras obtenidas se confirmaron como mínimos mediante el cálculo de la matriz Hessiana y el análisis de los modos normales de vibración. Todos los cálculos se llevaron a cabo utilizando el programa Gaussian09 (Frisch, Trucks et al. 2009).

La energía de interacción (E_{int}) del par iónico $[CTA^+]$ -MCM-41, fue calculada de la siguiente manera:

$$E_{int} = E_{par\ iónico} - (E_{\equiv SiO^-} + n * E_{CTA^+}) \quad (1)$$

Donde $E_{par\ iónico}$ representa la energía del par iónico $(CTA^+)(\equiv SiO^-)$, $E_{\equiv SiO^-}$ es la energía del modelo de sílice mesoporosa correspondiente (6T ó 10 T), n representa la cantidad de moléculas de surfactante que intervienen en la formación del par iónico y E_{CTA^+} es la energía del catión $[C_4TA^+]$ ó $[C_{16}TA^+]$ considerado en la formación del par iónico.

Para analizar la etapa inicial de reacción, se postularon dos hipótesis. La primera involucra a la activación del metanol (MeOH) sobre el par iónico como clave del mecanismo, donde se analiza la adsorción de

metanol sobre el par iónico y sobre el catalizador calcinado. La segunda involucra la adsorción concertada sobre el par iónico de metanol y acetato de etilo (AcEt) utilizado como molécula modelo del triglicérido, siendo clave la activación de ambas moléculas como paso inicial del mecanismo.

La energía de adsorción de metanol (E_{ads_MeOH}) sobre la superficie del catalizador fue calculada de la siguiente manera:

$$E_{ads_MeOH} = E_{complejo\ adsorbido} - (E_{MeOH} + E_{catalizador}) \quad (2)$$

Donde $E_{complejo\ adsorbido}$ representa la energía total del complejo adsorbido considerando al metanol adsorbido sobre la superficie del par iónico [CTA⁺]-MCM-41 para el caso del catalizador sin calcinar y metanol adsorbido sobre la superficie del catalizador calcinado, E_{MeOH} es la energía de metanol libre y $E_{catalizador}$ es igual a la energía del catalizador sin calcinar.

La energía de adsorción de metanol y acetato de etilo ($E_{ads_MeOH/AcEt}$) se calcula de la siguiente manera:

$$E_{ads_MeOH/AcEt} = E_{complejo\ adsorbido} - (E_{MeOH} + E_{AcEt} + E_{catalizador}) \quad (3)$$

Donde $E_{complejo\ adsorbido}$ es la energía total del complejo adsorbido considerando a ambas moléculas adsorbidas sobre la superficie del par iónico y E_{AcEt} la energía del acetato de etilo.

Para calcular la energía de deprotonación del metanol se considera:

$$E_{DPM} = E_{MeO^-} - E_{ads_MeOH} \quad (4)$$

Donde E_{MeO^-} representa la energía del metóxido sobre la superficie del catalizador considerado.

Para obtener la contribución de la energía de dispersión del sistema, se utilizó el método de corrección DFT-D3,(Grimme, Antony et al. 2010) el cual describe mejor las interacciones no vinculantes entre las especies reactivas sobre el sistema analizado y asegura una correcta descripción física de la energía de dispersión en las regiones de corto y largo alcance. En este caso, las energías corregidas E^{disp} se calcularon realizando un cálculo *single point* B3LYP-D3/6-31G(D,P)//B3LYP/6-31G(D,P).

Las energías electrónicas se refinaron a través de cálculos *single point* a nivel B3LYP/6-31++G(d,p).

El estudio electrónico se realizó mediante el análisis topológico de la distribución de densidad de carga electrónica $\rho(r)$, en el contexto de la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas, QTAIM (Bader 1990, Popelier 2000, Matta and Boyd 2007). Las densidades electrónicas se obtuvieron a nivel B3LYP usando la función base 6-31++G(d,p), sobre las geometrías optimizadas anteriormente. Los cálculos derivados de la densidad electrónica y su Laplaciano se realizaron con el programa AIMAll.(Keith 2013)

Los mapas del potencial electrostático molecular (MPE) se realizaron con el mismo programa usando un contorno 0,001 a.u. de densidad de electrones de la isosuperficie y las cargas atómicas netas de Bader se determinaron en átomos seleccionados. La precisión de la integración numérica se evalúa por la

magnitud de la función $L(\Omega)$, la cual en todos los casos es menor a 10^{-5} u.a. para los átomos de H y menor a 10^{-4} u.a. para los otros átomos.

2.3 Experimental

Nota: Los resultados experimentales se obtuvieron trabajando en cooperación con el Dr. Helton Alves en el Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis (LabCatProBio), Universidade Federal do Paraná (UFPR – Setor Palotina), Palotina, Brazil.

Las muestras de CTA⁺-Si-MCM-41 (no calcinado) y Si-MCM-41 (calcinado) se sintetizaron siguiendo el método descrito por Grün et al. (1999), utilizando bromuro de cetiltrimetilamonio (CTA-Br) como agente direccionante de la estructura mesoporosa. En el proceso de síntesis en medio acuoso, se emplea hidróxido de amonio (NH₄OH) como agente mineralizante, ortosilicato de tetraetilo (TEOS) como fuente de sílice, agua desionizada y etanol absoluto como disolvente y co-solvente. El procedimiento, detallado en trabajos previos, implica una reacción sol-gel que comprende hidrólisis seguida de condensación (Ranucci et al., 2015; Kothe et al., 2016). Los análisis experimentales de espectroscopia infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) se llevaron a cabo en un equipo de modelo Perkin Elmer Spectrum 65 equipados con un accesorio ATR. Los espectros se registraron en el rango de 600 a 4000 cm⁻¹, con una resolución de 0,5 cm⁻¹.

3. Resultados y Discusión

3.1 Modelado del catalizador calcinado

En la **Figura 3.5** se muestran los modelos de agregados del catalizador calcinado. El agregado 6T_SiOH/SiO⁻ de composición total Si₆O₇H₁₃, posee un ángulo Si₁-O-Si₂ de 119°, la distancia de interacción entre los oxígenos de las terminales O₁...O₂ es de 2,81 Å, debido a la presencia de la carga negativa sobre O₂ se forma un puente de hidrógeno O₁-H...O₂ con una distancia de 2,81 Å. Dicho agregado se modeló para estudiar la interacción entre la sílice mesoporosa y una molécula de surfactante. Por otra parte, el agregado 6T_SiO⁻/SiO⁻ de composición total Si₆O₇H₁₂ se modeló para contemplar el agregado con dos cationes de [CTA⁺], posee un ángulo Si₁-O-Si₂ de 143° y una distancia de interacción entre los oxígenos de las terminales O₁...O₂ de 4,44 Å. El agregado SiOH/SiOH de composición total Si₆O₇H₁₄ posee el mismo ángulo Si₁-O-Si₂ de 143°, sin embargo, la distancia O₁...O₂ es de 4,10 Å.

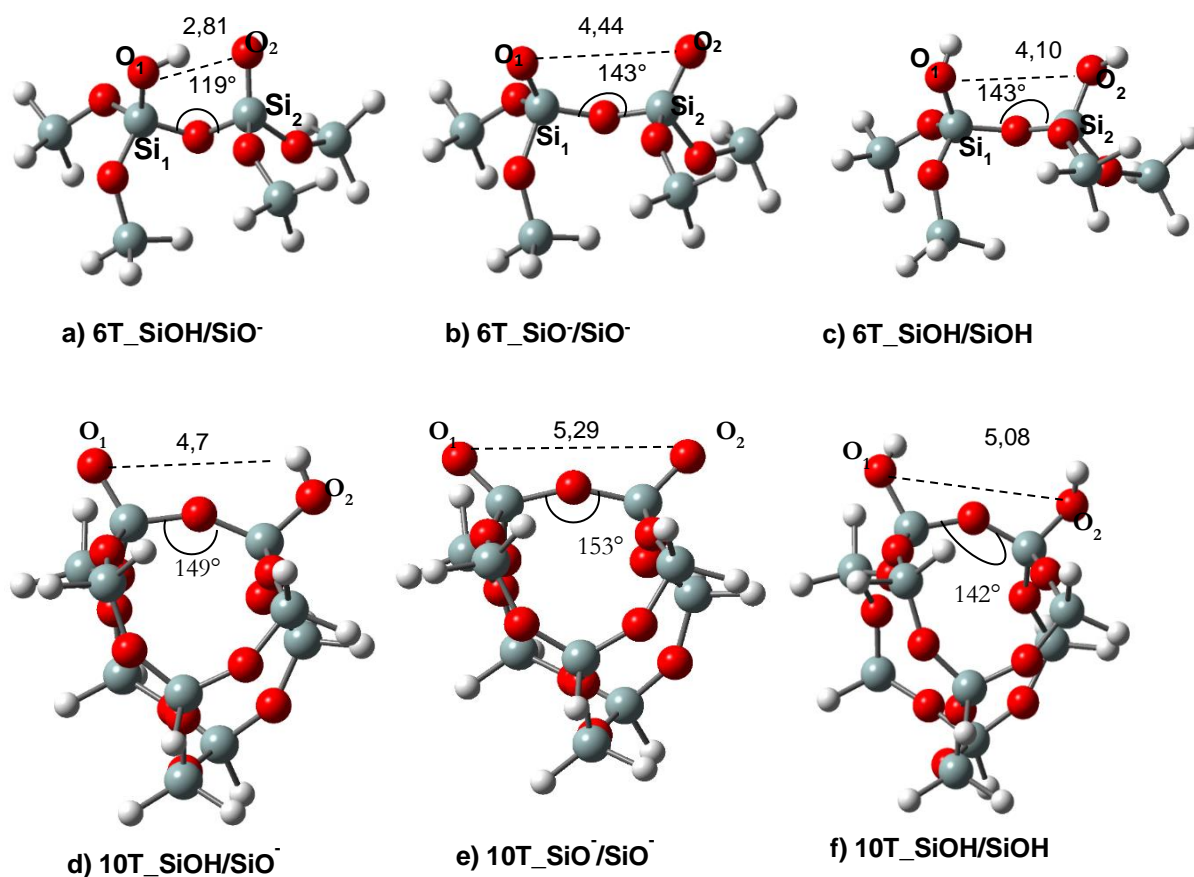


Figura 3.5: Modelos de agregados 6T y 10T de la estructura mesoporosa de Si-MCM-41. (a) y (d) Modelos 6T y 10 T con un grupo silanol libre (SiOH) y un grupo siloxi (≡SiO⁻). 6T (b) y (e) Modelo 6T y 10 T con dos grupos siloxi (≡SiO⁻). (c) y (f) Modelo de catalizador 6T y 10T calcinado con dos grupos silanoles libres.

El agregado $10T_SiO^-/SiO^-$ de composición $Si_{10}O_{14}H_{14}$ se recortó considerando un anillo cerrado de sílice de modo de considerar la tensión del mismo, en este caso el ángulo Si_1-O-Si_2 de 153° , lo que da lugar a una distancia $O_1 \cdots O_2$ de $5,29 \text{ \AA}$, que a su vez permitirá un modelo de catalizador con estructuras más abiertas de CTA^+ . Se modela también el agregado con un silanol libre y uno deprotonado y con dos silanoles libre, este último representa al catalizador calcinado.

3.2 Modelado del par iónico ó catalizador no calcinado $[CTA^+]$ -Si-MCM-41

Para modelar la superficie del catalizador $[CTA^+]$ -Si-MCM-41, se acoplaron los agregados $6T$ ó $10T$ de Si-MCM-41 a los cationes de surfactante, de forma tal que se mantenga la neutralidad del par iónico. Esta propuesta se basa en resultados experimentales que mostraron que por cada catión CTA^+ , un grupo silanol es creado en el sólido. (Martins, Bonagamba et al. 2006) Cuando el modelo de sílice contiene 2 aniones siloxi libres se tienen acoplados dos pares de CTA^+ , mientras que para 1 solo anión siloxi libre se tiene un solo CTA^+ . La distancia de los hidrógenos terminales (H_t) se fijó en 6 y 5 \AA para evitar separación de las dos cadenas de surfactante por repulsión y simular así la superficie.

En la **Figura 3.6 (a)** se observan las estructuras optimizadas a nivel B3LYP/6-31G(d,p) de los cationes de surfactante $[C_{16}TA^+]$, $[C_4TA^+]$ y $[C_6TA^+]$ junto con algunos parámetros geométricos, tal como la longitud total de cada catión, siendo de $23,5 \text{ \AA}$ para el $[C_{16}TA^+]$, 10 \AA para el $[C_6TA^+]$ y $8,1 \text{ \AA}$ para el $[C_4TA^+]$. El grupo funcional $[(CH_3)_3N^+]$ se denominará en adelante cabeza del surfactante y la cola del surfactante será $[(CH_2)_nCH_3]$. Se observa que los parámetros geométricos del grupo funcional de la cabeza del surfactante no difieren unos a otros, siendo sus distancias de enlace N-C de $1,54 \text{ \AA}$ cuando se encuentra unido al carbono de la cadena carbonada y de $1,51 \text{ \AA}$ cuando se encuentra unido al carbono del grupo metilo. También se observan que las amplitudes de los ángulos son iguales para los tres modelos.

En la **Tabla 3.1** se presenta un análisis de las cargas atómicas netas de Bader en u.a. para las moléculas del catión cetiltrimetilamonio $[CTA^+]$ de cadenas carbonadas de 16 átomos de carbono y los modelos de 4 y 6 átomos de carbono, discriminando la sumatoria de las cargas $\Sigma q(\Omega)$ de la cabeza $[(CH_3)_3N^+]$ y cola del surfactante $[(CH_2)_nCH_3]$. Se aprecia que ambas sumatorias de las cargas atómicas no difieren al considerar al catión de la molécula de surfactante $C_{16}TA^+$ con respecto a los cationes C_4TA^+ ó C_6TA^+ . La fuerza electrofílica de la cabeza $-(CH_3)_3N^+$ que dará lugar a la formación del catalizador sobre la misma, se refleja claramente en la carga atómica neta del fragmento de la cabeza integrada sobre la cuenca atómica de los átomos. Sin embargo, para ambas especies el valor de carga neta es el mismo, por lo cual los modelos pequeños podrían ser válidos para representar al surfactante a menor costo computacional.

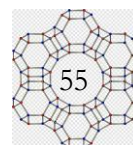


Tabla 3.1: Sumatoria de las cargas atómicas netas, $\Sigma q(\Omega)$, en todos los átomos para la cola y cabeza del catión de surfactante. (u.a.)

Especies	$-(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$	$-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$
C_{16}TA^+	+0,49	+0,51
C_4TA^+	+0,49	+0,51
C_6TA^+	+0,49	+0,51

Por último, desde el punto de vista de la densidad electrónica, en la **Figura 3.6 (b)** se observa a través de los mapas de potencial electrostático (MPE) que existe una zona de disminución de densidad electrónica en la cabeza, presentando un potencial positivo (color azul) en las tres estructuras del catión analizadas.

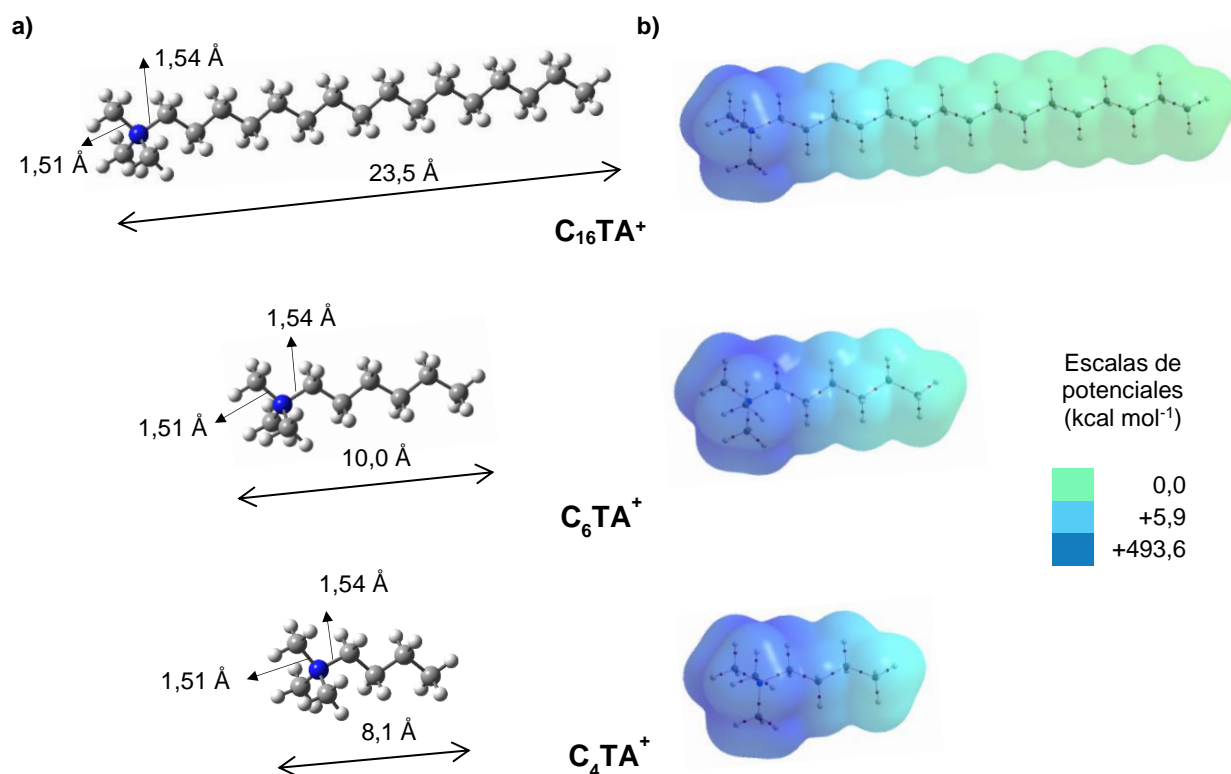


Figura 3.6: (a) Estructuras optimizadas a nivel B3LYP/6-31G(d,p) de los cationes: $[\text{C}_{16}\text{TA}^+]$; $[\text{C}_4\text{TA}^+]$ y $[\text{C}_6\text{TA}^+]$. (b) Mapa de potencial electrostático montado sobre una isosuperficie de densidad electrónica a 0,001 u.a. calculado a nivel B3LYP/6-31++G(d,p) para los diferentes modelos de surfactante. Con código de colores se indica la correspondiente escala de potenciales en el rango de 0,0 (verde) a +493,6 (azul).

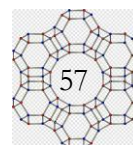
Con la finalidad de analizar cómo afecta el tamaño de la cadena de surfactante y el modelo de agregado en los sistemas, teniendo en cuenta el costo computacional asociado, se analizan las estructuras más estables obtenidas a nivel B3LYP/6-31G(d,p) para diferentes modelos de par iónico (**Figura 3.7**).

Análisis tamaño cadena surfactante:

En primer lugar, analizando de la **Figura 3.7** los pares iónicos $[C_{16}TA^+]-6T_SiOH/SiO^-$ (a) y $[C_4TA^+]-6T_SiOH/SiO^-$ (b), se observan que los mismos están conformados por el agregado 6T de terminales $SiOH/SiO^-$, donde el grupo siloxi de la sílice se encuentra interaccionando con un anión de surfactante $C_{16}TA^+$ y C_4TA^+ respectivamente. De esta forma se considera al par iónico como una especie neutra. Como era de esperarse, el grupo siloxi cargado negativamente se orienta en dirección a la cabeza del surfactante dando lugar al par iónico. Los parámetros geométricos principales involucrados en la interacción no difieren significativamente en ambos modelos, que involucran el mismo agregado de sílice pero diferente cadena carbonada en el surfactante. Comparando las energías de interacción de estas dos estructuras, no se aprecian diferencias significativas de energías, $(-102,4$ vs $-102,9$ kcal mol $^{-1}$) resultando solo en una diferencia de energía de $0,7$ kcal.mol $^{-1}$, por lo tanto el modelo de surfactante más pequeño no debería afectar significativamente a los resultados derivados de la interacción de reactantes con el par iónico. Por otra parte, para poder representar de manera más precisa la organización de las micelas de surfactante y su interacción con las moléculas reaccionantes en la superficie del catalizador, se busca modelar el mismo con dos moléculas de surfactante. De esta forma, se pueden explorar las posibles configuraciones y conformaciones que pueden surgir en la boca del poro. En las **Figura 3.7. c) e) y g)** se observan diferentes modelos de par iónico que contemplan dos cadenas de surfactante. Asimismo, al comparar los modelos $[2_C_4TA^+]-10T_SiO^-/SiO^-$ y $[2_C_6TA^+]-10T_SiO^-/SiO^-$ que involucran un modelo de sílice 10T pero cadena de surfactante de 4 ó 6 átomos de carbono no se observan diferencias significativas, por lo que el tamaño de la cadena no influye más allá de 4 carbonos.

Análisis tamaño agregado

Por otra parte, si comparamos los pares iónicos $[2_C_4TA^+]-6T_SiO^-/SiO^-$ y $[2_C_4TA^+]-10T_SiO^-/SiO^-$ (**Figura 3.7 c y d**), en este caso la diferencia radica en la estructura y tamaño del agregado de sílice (6T vs 10T), en ambos modelos las terminales SiO^-/SiO^- están unidos cada una a un catión de surfactante C_4TA^+ de modo que la carga total del par iónico es cero. Como era de esperarse en el par iónico, debido a la mayor separación de los aniones siloxi las dos cabezas de surfactante se encuentran más alejadas dando lugar a diferente modelo de agregado de catalizador. La energía de interacción en el modelo 6T es de $-257,7$ kcal mol $^{-1}$ y mientras que en el 10T es de $-233,2$ kcal mol $^{-1}$. La diferencia de energía entre los modelos 6T vs 10T representa aproximadamente 18 kcal mol $^{-1}$ cuando se considera 1 CTA^+ y 24 kcal mol $^{-1}$ cuando se consideran 2 cationes CTA^+ .



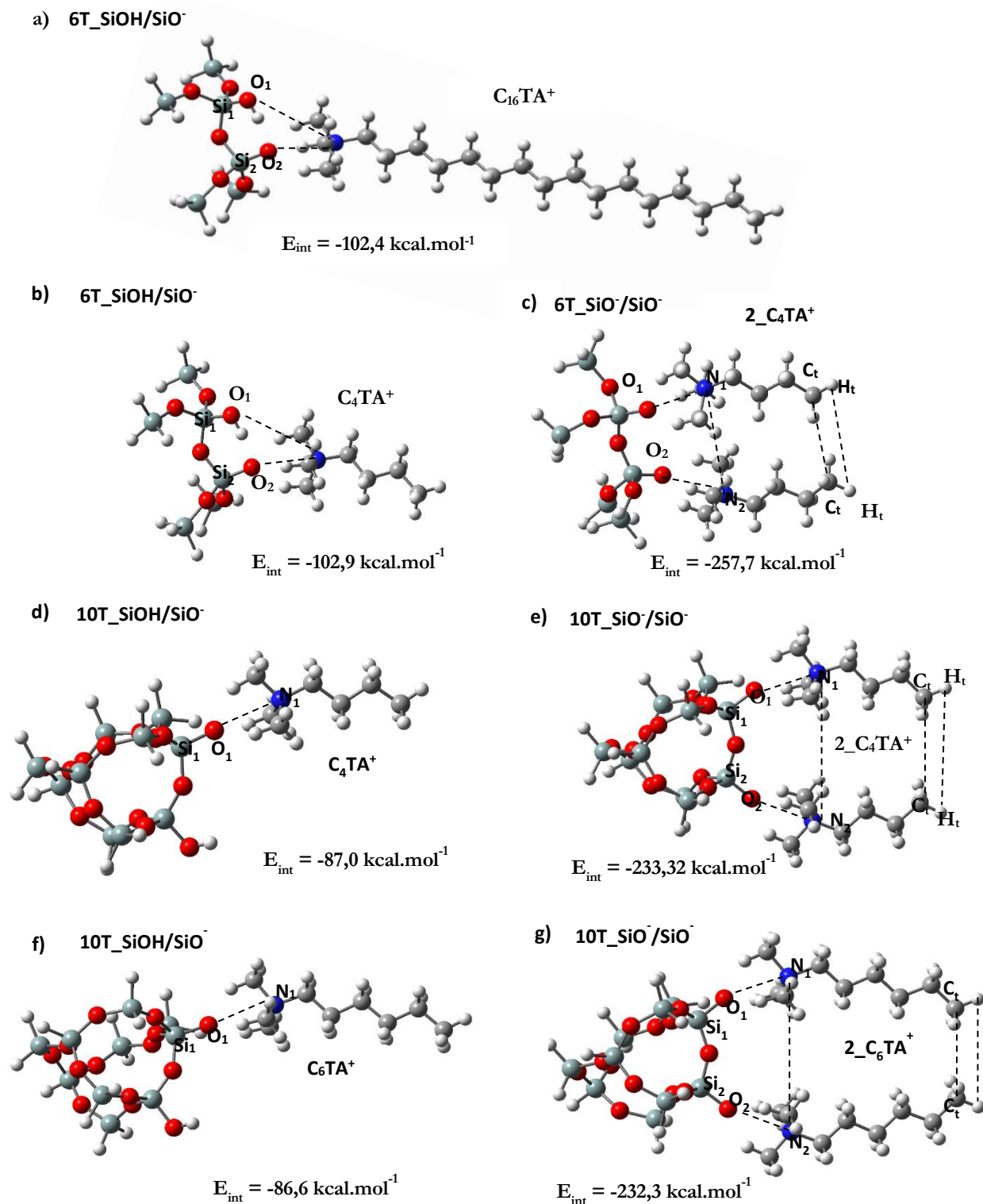


Figura 3.7: Estructuras más estables encontradas a nivel B3LYP/6-31G(d,p) para diferentes modelos de par iónico: a) [C₁₆TA⁺]-6T_SiOH/SiO⁻, b) [C₄TA⁺]-6T_SiOH/SiO⁻, c) [2_C₄TA⁺]-6T_SiO⁻/SiO⁻, d) [C₄TA⁺]-10T_SiOH/SiO⁻, e) [2_C₄TA⁺]-10T_SiO⁻/SiO⁻, f) [C₆TA⁺]-10T_SiOH/SiO⁻, g) [2_C₆TA⁺]-10T_SiO⁻/SiO⁻.

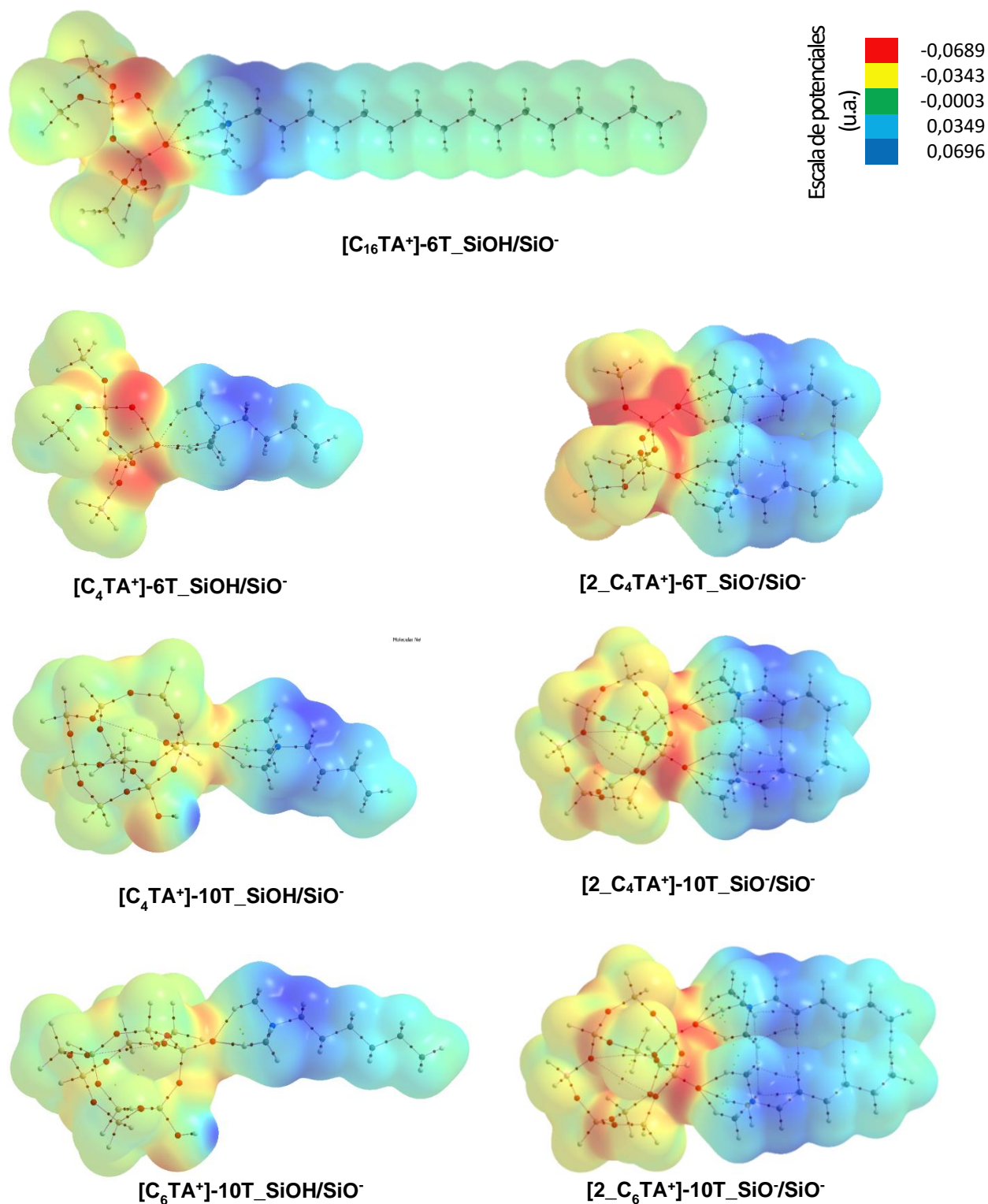


Figura 3.8: Mapa de potencial electrostático montado sobre una isosuperficie de densidad electrónica a 0,001 u.a. calculado a nivel B3LYP/6-31++G(d,p) para diferentes los modelos de par iónico. Con código de colores se indica la correspondiente escala de potenciales en el rango de -0,0689 (rojo) a +0,0696 (azul). También se observa el grafo molecular de $\rho(r)$.

Análisis de los pares iónicos a partir de los mapas de potencial electrostático

En la **Figura 3.8** se muestra el mapa de potencial electrostático de los pares iónicos montado sobre un isocontorno de densidad electrónica (0.001 e/u.a.^3), donde en una escala de colores se puede observar las regiones de potencial electrostático positivo (azul para el potencial más positivo) y negativo (rojo para el más negativo). A partir del análisis del MPE se puede predecir los sitios de adsorción de las moléculas reactantes y su posible orientación. Puede distinguirse claramente, una alta disponibilidad electrónica sobre los oxígenos de los grupos $\equiv\text{SiO}^-$ (rojo) donde la densidad electrónica está concentrada, mientras que la zona de mayor potencial electrostático positivo (azul) se encuentra sobre los hidrógenos de los grupos $-\text{CH}_2$ adyacentes a los nitrógenos del catión CTA^+ . Dando idea de la ubicación que tomarían las moléculas de metanol y acetato de etilo al ser adsorbidas sobre la superficie del par iónico, donde se espera que el oxígeno carbonílico de AcEt se dirija hacia los sitios de mayor potencial positivo, mientras que el hidroxilo de MeOH se dirija hacia las zonas de mayor potencial negativo en la superficie del catalizador ó boca del poro. Se aprecia también que en los modelos con dos moléculas de surfactante representan de mejor modo una superficie.

3.2.1 Validación del modelo de catalizador: estudio FTIR teórico-experimental

Comparativa de los espectros vibracionales teórico y experimental para Si-MCM-41 calcinado y no calcinado

La **Tabla 3.2** informa las frecuencias vibracionales experimentales y teóricas calculadas correspondientes a $[\text{CTA}^+]\text{-Si-MCM-41}$ antes y después de su calcinación, y la **Figura 3.9** muestra sus correspondientes espectros FTIR, donde se superponen también las bandas teóricas calculadas (en rojo).

Después de la calcinación, las bandas atribuidas al agente director de estructura CTA^+ , ubicado en la región entre 2923 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$), 2850 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$) y 1478 cm^{-1} (δCH_3) desaparecen, indicando que el proceso de calcinación fue eficaz para eliminar el surfactante. Además, múltiples bandas son visibles en la región de 1058 a 792 cm^{-1} debido a las vibraciones de la red mesoporosa (Si-O-Si) (Alba, Luan et al. 1996). Las bandas vibracionales de 1058 y 1036 cm^{-1} fueron asignadas a la vibración asimétrica $\nu_{\text{as}}\text{Si-O-Si}$ (formas calcinadas y no calcinadas) (Raji and Pakizeh 2013).

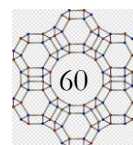
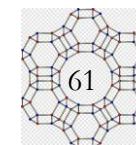


Tabla 3.2: Frecuencias vibracionales (ω , cm⁻¹) e intensidades relativas IR (I_{IR} , %) experimentales y teóricas para el catalizador **no calcinado y calcinado**.

Valores teóricos calculados a nivel B3LYP/6-31G(D,P) para los modelos 6T y 10T.^a

Modos vibracionales ^d	no calcinado [CTA ⁺]Si-MCM-41 ^b									calcinado Si-MCM-41 ^c								
	Experimental			6T			10T			Experimental			6T			10T		
	ω	I_{IR}	ω	Δ_{E-T}	I_{IR}	ω	Δ_{E-T}	I_{IR}	ω	I_{IR}	ω	Δ_{E-T}	I_{IR}	ω	Δ_{E-T}	I_{IR}	ω	Δ_{E-T}
ν OH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3736	-	91,7	3739	-	94,5	-	-
ν SiO ⁻	1212	82,8	1049	163	64,5	1043	169	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ν SiO(H)	-	-	-	-	-	-	-	-	969	88,1	927	42	91,0	921	48	91,9	-	-
ν_{as} Si-O-Si	1036	56,2	990	46	71,9	1082	-46	42,0	1058	39,1	1084	-26	42,8	1086	-28	44,3	-	-
ν_s Si-O-Si	792	91,6	730	62	94,0	671	121	95,6	792	90,0	747	45	99,7	754	38	90,1	-	-
δ Si-O-Si	-	-	442	-	93,0	442	-	87,4	-	-	424	-	90,3	430	-	91,1	-	-
ν_{as} CH ₃	2923	94,9	3004	-81	90,1	3006	-83	91,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ν_s CH ₃	2850	97,2	2847	3	43,1	2804	46	75,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ν_{as} CH ₂	2923	94,9	2988	-65	96,3	2950	-27	98,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ν_s CH ₂	2850	97,2	2947	-97	95,4	2910	-60	93,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
δ CH ₃	1478	97,5	1433	45	99,7	1383	95	98,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
δ CH ₂	1478	97,5	1446	32	99,9	1468	10	99,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bandas no	955	82,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
identificadas	711	95,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

^a) Δ_{E-T} calculada como la diferencia las frecuencias vibracionales experimentales y teóricas. ^b) Para el catalizador no calcinado [CTA⁺]Si-MCM-41, 6T y 10 T refiere a los modelos [C₄TA⁺]-6T_SiO⁻ y [C₆TA⁺]-10T_SiO⁻. ^c) Para el catalizador calcinado Si-MCM-41, 6T refiere al modelo 6T-SiOH y 10T al 10T_SiOH. ^d) ν : tensión, ν_{as} : tensión asimétrica, ν_s : tensión simétrica, δ : flexión



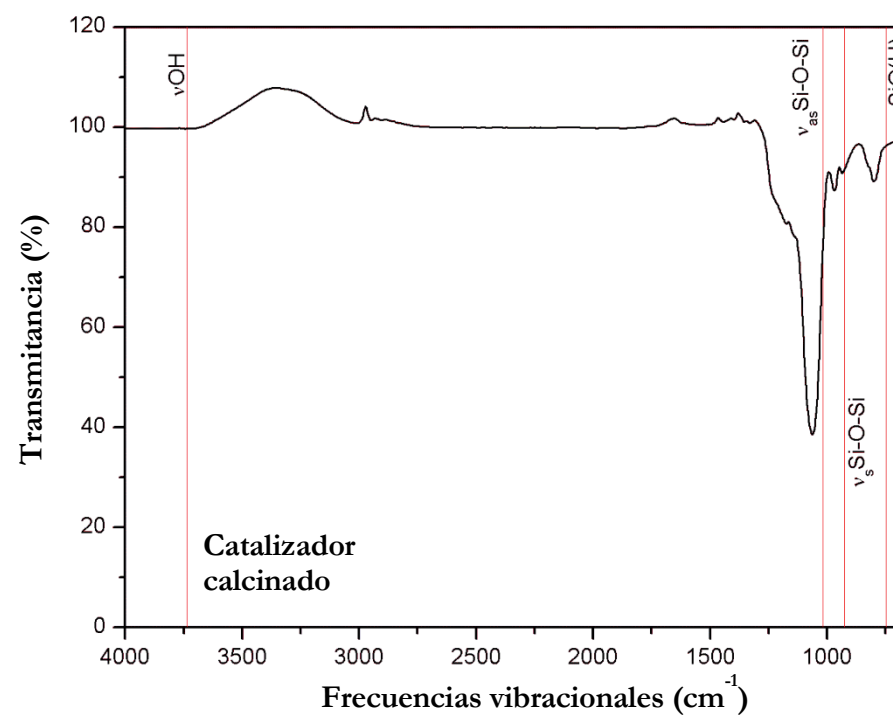
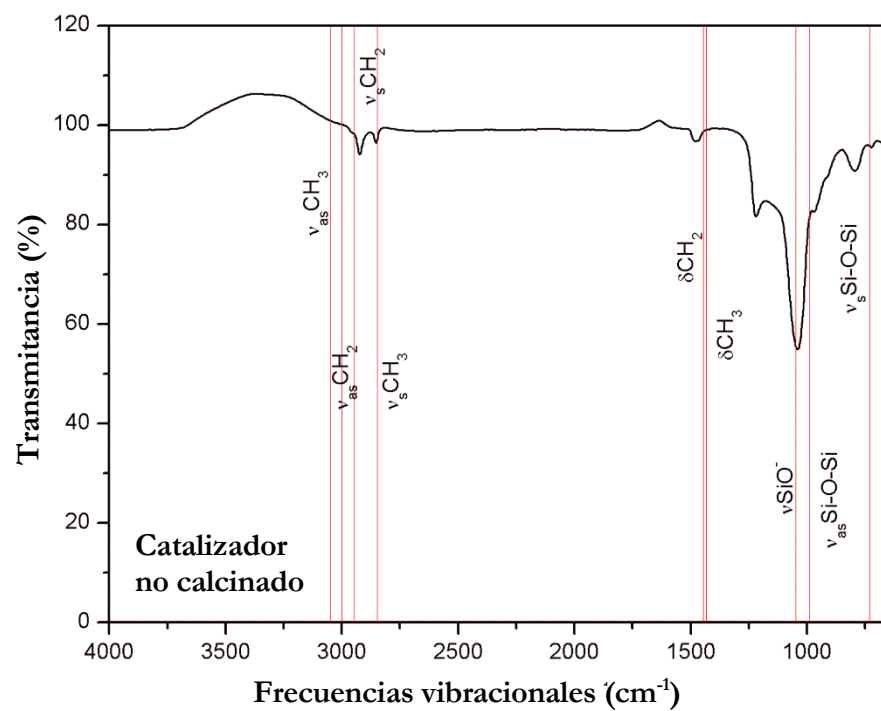


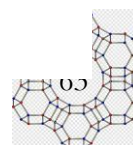
Figura 3.9. Espectros FTIR experimentales (en negro) y posiciones de pico calculadas para el modelo 6T (en rojo) para (a) [CTA⁺]-MCM-41 antes y (b) después de la calcinación, respectivamente.

Las frecuencias calculadas en ambos modelos difieren de las experimentales en aproximadamente 48 cm^{-1} para el catalizador calcinado y hasta 169 cm^{-1} para el catalizador no calcinado. Para los modelos calcinados de sílice, las frecuencias νOH se encuentran en 3736 y 3739 cm^{-1} para los modelos 6T y 10T respectivamente. Estas frecuencias se encuentran en concordancia con valores reportados anteriormente utilizando un modelo periódico (Comas-Vives 2016). Las frecuencias vibracionales experimentales no se informan porque la cantidad de grupos silanol observado debe ser bajo, ya que al calcar el surfactante se produce un menor número de grupos silanol que se eliminan por lixiviación en presencia de disolventes. De acuerdo a varios trabajos experimentales, la sílice pura sintetizada MCM-41 tiene esta banda centrada en la región de 3747 a 3744 cm^{-1} (Rimola, Costa et al. 2013).

De la comparación de las intensidades relativas (IR) experimentales y las bandas teóricas (**Tabla 3.2**), se observa que en general, ambos valores están muy cerca, excepto por el valor de la frecuencia vibracional νCH_3 . Los valores discrepantes probablemente estén relacionados con interacciones intermoleculares. En general líneas generales, las frecuencias calculadas y las intensidades relativas IR muestran una concordancia satisfactoria con los valores experimentales. En ambos modelos de agregados, se logran identificar las bandas principales de los distintos modos vibracionales de tensión referidas al Si-O-Si, por lo tanto, se logra validar los modelos de agregados utilizados en este trabajo.

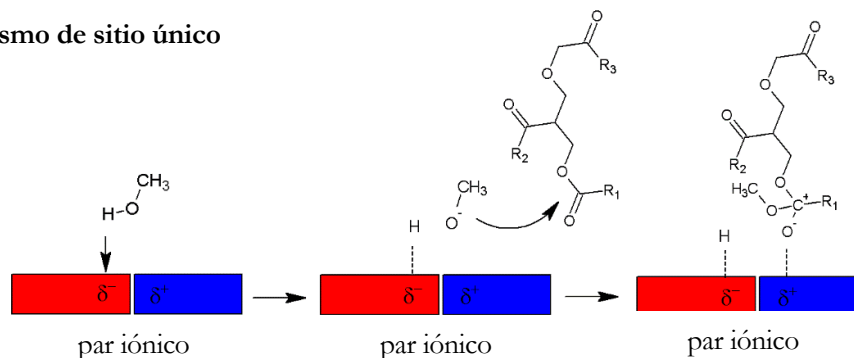
3.3 Estudio del mecanismo de la reacción

Los conceptos de propiedades nucleofílicas y electrofílicas de los reactivos (grupo carbonilo del acetato de etilo (AcEt) e hidroxilo del metanol (MeOH)) ayudan a entender los mecanismos en reacciones de esterificación y transesterificación. En *catálisis básica homogénea* el factor clave de la reacción involucra generar a partir del alcohol el alcóxido nucleofílico que atacará la parte electrofílica del grupo carbonilo. Debido a la polarización creada por los átomos de oxígeno unidos al átomo de carbono, el átomo de carbono se polariza adquiriendo una carga positiva y tornándose electrófilo. Así la ruptura del acetato de etilo requiere de tres pasos: el primero involucra producir el intermediario tetraédrico a partir del ataque del alcóxido nucleofílico al átomo de carbono electrofílico; en el segundo paso este intermediario tetraédrico inestable se descompone a un ión diglicérido y el éster de ácido graso. El último paso involucra la recuperación del protón del catalizador. Estos tres mecanismos se repiten para la división de cada éster de ácido graso de los triglicéridos y finalmente se forman tres ésteres de ácidos grasos y una molécula de glicerol. (Endalew, Kiros et al. 2011) Se ha postulado que el mecanismo para catálisis heterogénea debería ser similar al de catálisis homogénea. En el caso de *catálisis heterogénea*, la adsorción de los reactivos y la desorción de los productos debe tener lugar en la superficie del catalizador sólido para que la reacción avance. Se postulan dos hipótesis para el estudio teórico del mecanismo:

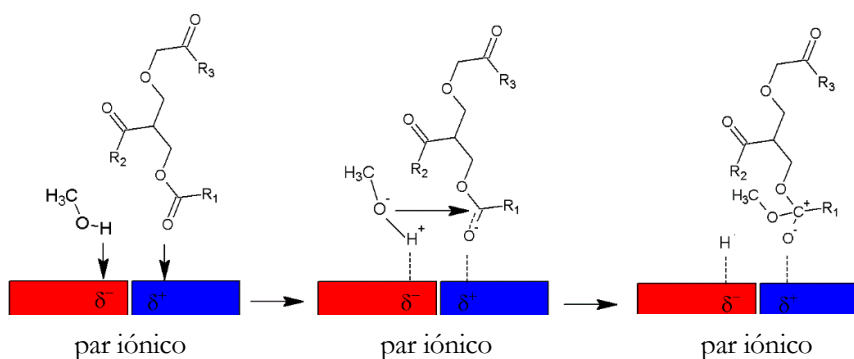


- Adsorción del metanol, activación y formación del metóxido por transferencia del protón y posterior ataque del ion metóxido al carbono carbonílico del triglicérido [**mecanismo de sitio único** (tipo Eley-Rideal, ER)].
- Ambos reactivos se adsorben de manera concertada de modo que la reacción se produce con las especies adsorbidas [**mecanismo de sitio dual** (modelo de Langmuir-Hinshelwood, LH)].

a) Mecanismo de sitio único



b) Mecanismo de sitio dual



Esquema 3.2: Mecanismo propuesto para la formación del intermediario tetraédrico inestables involucrado en la transesterificación reacciones con $[\text{CTA}^+]\text{-Si-MCM-41}$.

3.3.1 Mecanismo de sitio único

Adsorción de metanol sobre el catalizador calcinado versus catalizador no calcinado (par iónico):

La **Figura 3.10** reporta las estructuras optimizadas para la adsorción del metanol en el catalizador calcinado (Si-OH) y la **Figura 3.11 (a)** en el catalizador no calcinado $[(\text{CTA}^+)(\equiv\text{SiO}^-)]$ o par iónico], con sus respectivas energías de adsorción reportadas a nivel B3LYP/6-31G(D,P) y teniendo en cuenta las correcciones de dispersión DFT-D3 (entre paréntesis). La discusión de resultados se realiza teniendo en cuenta las correcciones por dispersión. La **Tabla 3.3** resume las energías y los principales parámetros geométricos para especies involucradas en el mecanismo de sitio único en la superficie del catalizador no calcinado.

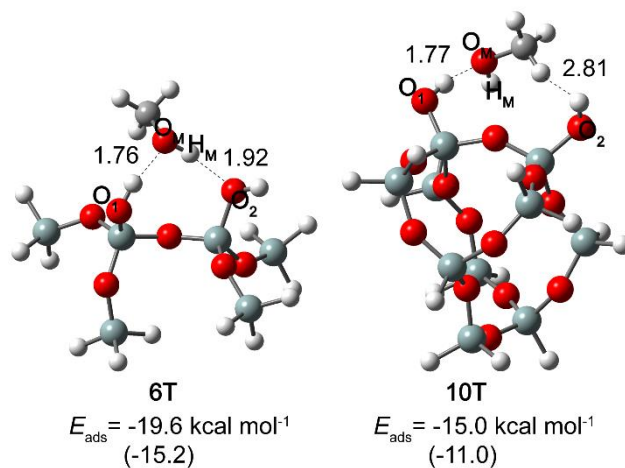
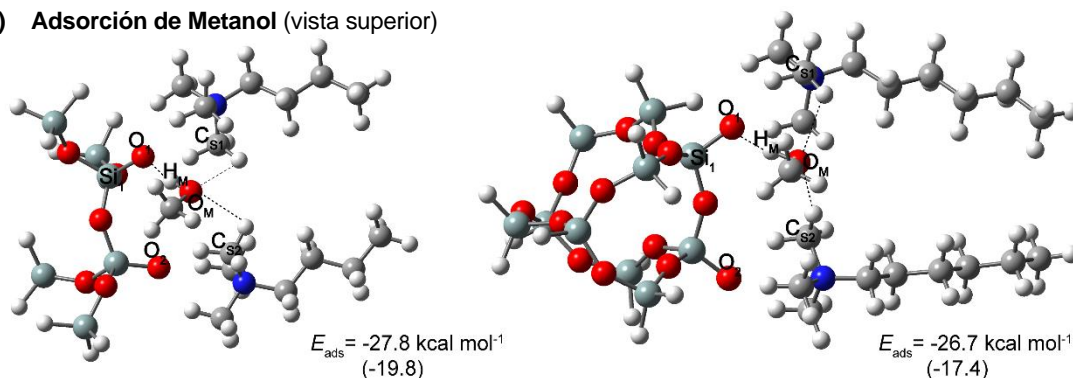


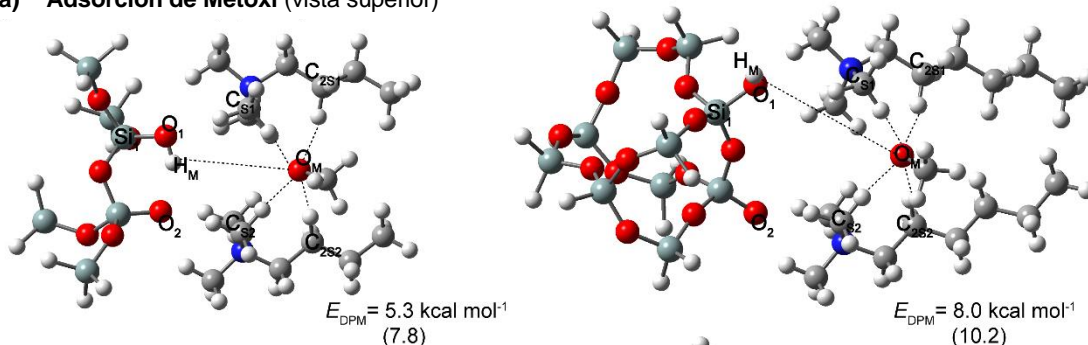
Figura 3.10: Estructuras optimizadas para la adsorción de metanol sobre la superficie del catalizador MCM-41 calcinado de los modelos 6T y 10 T con sus respectivas energías de adsorción reportadas a nivel B3LYP/6-31G(D,P) y teniendo en cuenta las correcciones de dispersión DFT-D3 (entre paréntesis).

Los resultados muestran que la *adsorción de metanol* en la superficie del catalizador no calcinado (par iónico) es más favorable que la adsorción en el catalizador calcinado en aproximadamente 4-6 kcal mol⁻¹ (6T frente a 10T). En el modelo de par iónico se puede observar que el protón del metanol (H_M) se orienta hacia el oxígeno del anión siloxi (O₁) y el oxígeno del metanol (O_M) se orienta hacia la cadena del tensioactivo en medio de los dos cationes [CTA⁺], acomodándose de esta forma sobre la boca del poro. Las energías de adsorción son similares en ambos modelos de pares iónicos, la adsorción en el modelo [C₄TA⁺]-6T_ SiO⁻ es más estable en 2,4 kcal mol⁻¹ que en el modelo [C₆TA⁺]- 10T_ SiO⁻. Los dos complejos adsorbidos muestran pequeñas diferencias en las distancias de interacción con el catalizador (Tabla 3.2).

b) Adsorción de Metanol (vista superior)



a) Adsorción de Metoxi (vista superior)



c) Coadsorción de Acetato de Etilo (vista lateral)

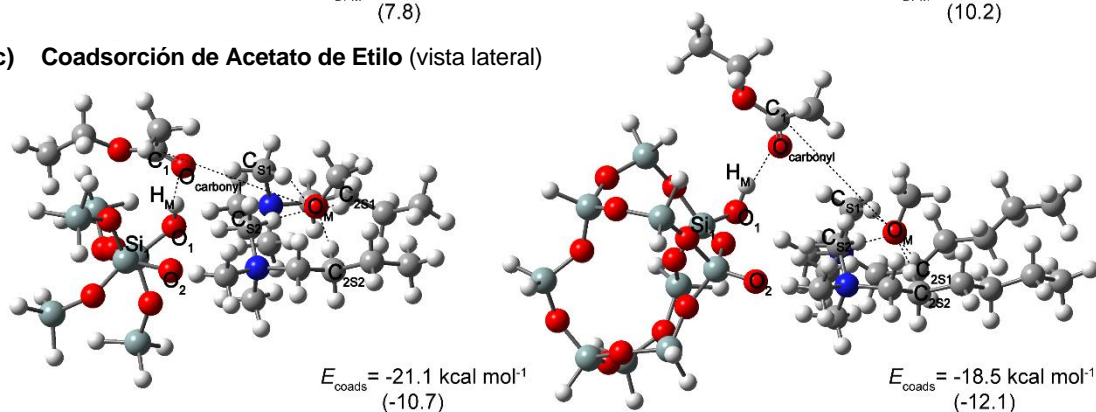


Figura 3.11: Estructuras optimizadas del mecanismo de sitio único sobre la superficie del catalizador MCM-41 no calcinado y energías de adsorción reportadas a nivel B3LYP/6-31G(D,P) (entre paréntesis) y teniendo en cuenta las correcciones de dispersión DFT-D3.

Como se predijo, nuestros resultados demuestran que la presencia del par iónico favorece la orientación del H_M del metanol hacia el anión siloxi cargado negativamente, mientras que el O_M está orientado hacia la cabeza del surfactante. Esta orientación permite la transferencia de protones del metanol al anión siloxi y su posterior activación para formar el ion metóxido como especie que inicia la reacción de transesterificación al atacar al grupo carbonilo electrofílico del acetato de etilo (modelo de triglicérido).

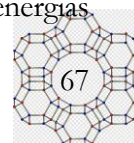
Tabla 3.3. Energías (kcal mol⁻¹), distancias de enlace (Å) y ángulos (°) entre los principales átomos de las especies involucradas en el mecanismo de reacción de sitio único sobre la superficie del catalizador no calcinado. ^{a)}

	[C ₄ TA ⁺]-6T ⁻ SiO ⁻			[C ₆ TA ⁺]-10T ⁻ SiO ⁻		
	Adsorción del Metanol	Adsorción del Metoxi	Coadsorción del EtAt	Adsorción del Metanol	Adsorción del Metoxi	Coadsorción del EtAt
<i>E</i> _{B3LYP}	-19,8	7,8	-10,7	-17,4	10,2	-12,1
<i>E</i> _{B3LYP-D3}	-27,8	5,3	-21,1	-26,7	8,0	-18,5
<i>Distances</i>						
O ₁ ···O _M	2,66	4,95	5,20	2,66	5,81	5,88
O _M ···H _M	1,00	4,54	4,89	1,01	6,30	5,67
O ₁ ···H _M	1,67	1,00	0,99	1,65	0,96	0,98
O ₂ ···H _M	3,72	1,90	3,54	4,75	5,90	5,48
O _M ···H(C _{S1}) ^{b)}	2,87	1,96	1,99	2,42	1,93	2,06
O _M ···H(C _{S2})	2,65	1,95	1,99	2,29	1,98	2,01
O _M ···H(C _{S1})	-	2,08	2,06	-	2,00	2,02
O _M ···H(C _{S2})	-	2,12	2,14	-	2,09	2,10
O ₂ ···H(C _M)	3,73	-	-	4,82	-	-
O ₁ ···N ₁	3,20	3,53	3,50	3,36	3,85	3,85
O ₂ ···N ₂	3,09	3,30	3,15	3,12	3,22	3,19
N ₁ ···N ₂	6,41	5,98	6,18	6,61	6,05	6,08
C _t ···C _t	5,24	5,25	5,26	5,27	4,29	4,21
H _M ···O _{carbonyl}	-	-	1,74	-	-	1,83
O _M ···C ₁	-	-	5,72	-	-	3,76
<i>Angles</i>						
Si-O ₁ ···H _M	121	101	114	110	112	114
O _M -H _M ···O ₁	169	108	102	172	56	97
O _M -H _M ···O ₂	97	102	80	94	53	59
O ₁ ···O _M ···O ₂	74	32	41	78	60	54

^{a)} Ver **Figura 3.11** para la identificación de los átomos. ^{b)} La distancia reportada es la más cercana con respecto al átomo de H del surfactante.

Formación del ion metoxi

En lo que refiere a la formación del ion metoxi (deprotonación del metanol), no se encontraron estructuras estables para el catalizador calcinado, ya que el mismo se encuentra hidrolixado y no posee electrones libres para activar el metanol (**Figura 3.10**). En consecuencia, la desprotonación del metanol para dar el ión alcoxi no es favorable para este modelo. En cambio, en el caso del catalizador no calcinado, el anión siloxi (Si-O⁻) activa el metanol mediante extracción del protón y forma Si-OH interactuando con el catión CTA⁺. El ion metóxido formado se estabiliza localizándose en la zona de potencial positivo del par iónico (CTA⁺)(≡SiO⁻), es decir, sobre ambas cadenas de surfactante (**Figura 3.11 b**). Las energías de desprotonación son 7,8 y 10,2 kcal mol⁻¹ para los modelos [C₄TA⁺]-6T⁻SiO⁻ y [C₁₀TA⁺]-10T⁻SiO⁻ respectivamente. Teniendo en cuenta las correcciones de dispersión, las energías



disminuyen en aproximadamente 2 kcal mol⁻¹. El modelo [C₄TA⁺]-6T-SiO⁻ presenta menor energía porque la distancia O₁...O₂ es más pequeña, que a su vez dan lugar a un enlace de hidrógeno H_M...O₂. Siguiendo este mecanismo, el siguiente paso en la reacción debe implicar que el AcEt (no adsorbido) reaccione con el ion metóxido. Sin embargo, la zona de potencial positivo del par iónico está ocupada por el anión metoxi (que, a su vez, interactúa fuertemente con el tensioactivo). Por tanto, se postula que la activación del carbonilo no sería favorable siguiendo este mecanismo.

Coadsorción del Acetato de Etilo

Las estructuras más estables encontradas para la coadsorción del AcEt luego de la formación de ion metoxi se muestran en la **Figura 3.11c**. En estas estructuras se observa que el oxígeno del grupo carbonilo está orientado hacia el Si-OH formando un enlace de hidrógeno (distancias H_M...O_{carbonilo} de 1.74 Å y 1.83 Å) por lo tanto, no podría continuar el avance de la reacción.

3.3.2 Mecanismo de sitio dual

La existencia de un sitio bifuncional permite la adsorción de ambos reactivos. El primer paso se inicia con la *adsorción de Metanol (MeOH) y Acetato de Etilo (AcEt) de manera concertada* (**Figura 3.12a**), en concordancia con el mecanismo ácido-base bifuncional propuesto anteriormente y descrito en el **Esquema 3.2**. Inicialmente se asumió que el oxígeno carbonílico de AcEt interactuaría con el sitio ácido y el metanol se adsorbe en el sitio básico. El metanol se adsorbe en el sitio de potencial negativo del par iónico, mientras que AcEt se adsorbe por el oxígeno del carbonilo en el sitio de potencial positivo (casi perpendicular y entre las dos cadenas de tensioactivos), así el oxígeno del metanol (O_M) está orientado hacia carbono carbonilo C₁ (*d* O_M...C₁ = 3,48 Å y 3,66 Å). De esta forma, se garantiza la correcta orientación del MeOH y AcEt, con el fin de permitir la interacción entre ambos reactantes que dará lugar al nuevo enlace O_M-C₁. Las energías de adsorción corregidas ($\Delta E_{ads_EtAc/MeOH}$) son -54,2 y -50,7 kcal mol⁻¹ para [C₄TA⁺]-6T-SiO⁻ y [C₆TA⁺]-10T-SiO⁻ respectivamente. Otro análisis relevante es que la diferencia entre la energía de coadsorción ($\Delta E_{ads_EtAc/MeOH}$) y la energía de adsorción del metanol (ΔE_{ads_MeOH}) da la energía de adsorción del AcEt en el sitio ácido, cuyo valor es de -26,4 kcal mol⁻¹ lo que resulta similar a la energía de adsorción de MeOH en sitio básico analizada en el mecanismo de sitio único (-27,8 kcal mol⁻¹). Por lo que adsorción de ambos reactivos en sendos sitios, ácido y básico, tienen una fuerza similar.

a) Coadsorci3n de Acetato de etilo y Metanol

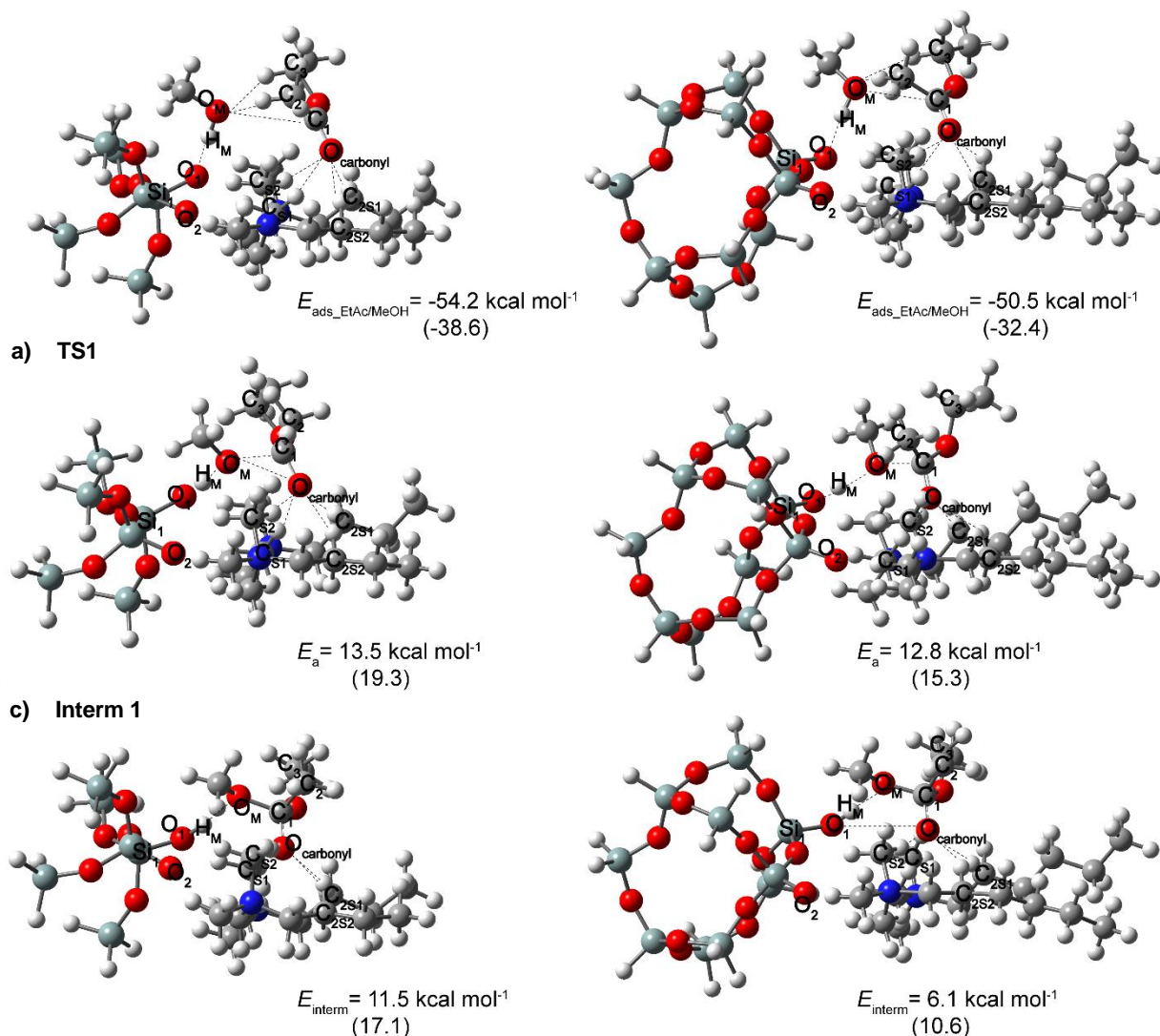


Figura 3.12. Estructuras optimizadas del mecanismo de sitio dual en la superficie del catalizador no calcinado y energías de adsorci3n reportadas a nivel B3LYP/6-31G(D,P) (entre paréntesis) y teniendo en cuenta las correcciones de dispersi3n DFT-D3.

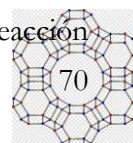
Los complejos adsorbidos se estabilizan mediante interacciones de enlaces de hidrógeno, donde el prot3n del metanol H_M interactúa con el oxígeno de la sílice O_1 separados por una distancia menor que la suma de los Radios de van der Waals (1,64 y 1,60 Å son las distancias $O_1 \cdots H_M$ para los modelos $[C_4TA^+]-6T_SiO^-$ y $[C_6TA^+]-10T_SiO^-$ respectivamente). Al mismo tiempo O_M interactúa con átomos de hidrógeno del AcEt [$H(C_2)$ y $H(C_3)$]. Además, el átomo de oxígeno carbonilo de AcEt interactúa con la cabeza y la cola de ambas moléculas de surfactante con distancias entre 2,3 y 2,5 Å [$O_{\text{carbonilo}} \cdots H(C_{S1})$ y $O_{\text{carbonilo}} \cdots H(C_{S2})$] y 2,6–2,9 Å [$O_{\text{carbonilo}} \cdots H(C_{2S1})$ y $O_{\text{carbonilo}} \cdots H(C_{2S2})$]. (Ver **Figura. 3.12a** y **Tabla 3.4**).

Table 3.4 Energías (kcal mol⁻¹), distancias de enlace (Å) y ángulos (°) entre los principales átomos de las especies involucradas en el mecanismo de reacción de sitio dual en la superficie del catalizador no calcinado.^{a)}

	[C ₄ TA ⁺]-6T_SiO ⁻			[C ₆ TA ⁺]-10T_SiO ⁻		
	AcEt/MeOH	TS1	Interm1	AcEt/MeOH	TS1	Interm1
<i>E</i> _{B3LYP}	-38,6	19,3	17,1	-32,4	15,3	10,6
<i>E</i> _{B3LYP-D3}	-54,2	13,5	11,5	-50,7	12,8	6,1
Distancias						
O _M ···H _M	1,00	1,42	1,71	1,01	1,59	1,83
O ₁ ···H _M	1,64	1,07	1,00	1,60	1,02	0,99
O _M ···H(C ₂)	2,17	-	-	2,23	-	-
O _M ···H(C ₃)	2,24	-	-	2,25	-	-
O _M ···C ₁	3,48	1,92	1,53	3,66	1,90	1,53
C ₁ =O _{carbonil}	1,22	1,25	1,29	1,22	1,25	1,29
O _{carbonil} ···H(C _{S1}) ^{b)}	2,31	1,99	1,92	2,32	1,98	1,88
O _{carbonil} ···H(C _{S2})	2,54	2,21	2,35	2,38	2,15	2,10
O _{carbonil} ···H(C _{2S1})	2,57	2,37	2,69	2,63	2,29	2,29
O _{carbonil} ···H(C _{2S2})	2,74	2,93	2,87	2,86	2,78	2,79
O ₁ ···C ₁	4,93	3,91	3,78	4,86	4,20	3,91
O ₁ ···N ₁	3,26	3,70	3,76	3,31	3,82	3,91
O ₂ ···N ₂	3,09	3,10	3,13	3,09	3,14	3,17
N ₁ ···N ₂	6,17	6,34	6,40	6,65	6,57	6,28
C _t ···C _t	5,48	5,48	5,22	4,65	4,72	4,63

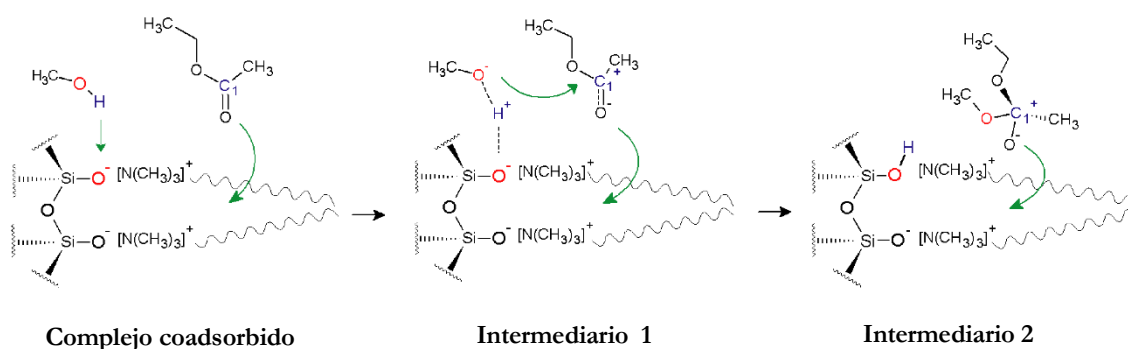
^{a)} Ver Figura 3.12 para la identificación de átomos. ^{b)} La distancia reportada es la más cercana con respecto al átomo de H del surfactante.

En el estado de transición (**Figura 3.12b**), ocurre simultáneamente de manera concertada la rotura del enlace O_M-H_M, la transferencia del protón del metanol al anión ($\equiv\text{SiO}^-$) y el ataque del anión metóxido al carbono carbonilo del AcEt. La distancia el O_M-H_M aumenta de 1,4–1,6 Å y O₁···H_M disminuye a 1,1–1,0 Å, lo que refleja el comienzo de la transferencia de protones del metanol al anión siloxi. Al mismo tiempo, la distancia O_M···C₁ disminuye desde 3,5 Å en el complejo adsorbido a 1,9 Å en el catalizador TS para ambos modelos. El enlace **C=O** está fuertemente polarizado en el centro ácido de ambas moléculas de surfactante (distancias **C₁=O_{carbonilo}**= 1,25 Å), y como resultado el C₁ adquiere una carga neta positiva electrofílica. Esta polarización hace que este átomo de carbono sea más susceptible a ser atacado por el anión metóxido que se forma en el sitio de Lewis. Así, ambos sitios ácidos y básicos juegan un papel clave cooperativo, el centro básico polariza el metanol adsorbido y el centro ácido polariza el carbonilo del AcEt adsorbido para producir un estado de transición que implica una reacción



concertada para producir el intermediario. La frecuencia imaginaria está relacionada con la transferencia de protones de MeOH al anión siloxi y el ataque de O_M al C_1 carbono de EtAc. Las energías de activación corregidas son 13,5 y 12,8 kcal mol⁻¹ para ambos modelos de catalizadores no calcinados. Las distancias son ligeramente más cortas en el caso del modelo 10T.

El intermediario obtenido (Int1) se posiciona principalmente por encima de la cabeza de ambas moléculas tensioactivas. Esta reacción intermedia es sólo 2 y 6,7 kcal mol⁻¹ más estable que el estado de transición para ambos modelos $[C_4TA^+]-6T-SiO^-$ y $[C_6TA^+]-10T-SiO^-$. El enlace $O_M \cdots C_1$ es de 1,53 Å y el enlace C=O se alarga a 1,29 Å. La baja estabilidad de la reacción del intermediario puede explicarse por las interacciones repulsivas entre los dos grupos metilo de ambas cabezas de surfactante $[-N(CH_3)_3]^+$.



Esquema 3.3: Formación del intermedio tetraédrico mediante el mecanismo de sitio dual.

Un paso adicional implica que el Int1 se mueve hacia ambas colas de surfactante para dar otro intermediario que difiere solo 2 kcal.mol⁻¹ en energías (ver **Esquema 3.3**). En general, el Int2 es bastante similar al Int1, por ejemplo para el modelo 6T, la principal diferencia entre los dos intermediarios se encuentra en la distancia $O_M \cdots C_1$ ($d_{O_M \cdots C_1} = 1,50 \text{ Å}$) y en el ángulo diédrico $C_M-O_M \cdots C_1-C_{\text{metil}}$ (-47° y -78° , respectivamente).

De esta forma, se produce un intermediario tetraédrico del ataque del átomo de carbono electrófilo C_1 que fue producido por el metóxido nucleofílico. La ruptura de este intermediario inestable dará origen a los productos de reacción.

En resumen, siguiendo este mecanismo de reacción de sitio dual (**Figura 3.13**), el modo de adsorción en que se orientan las moléculas reactivas de metanol y acetato de etilo es muy favorable para que se produzca la reacción de transesterificación.

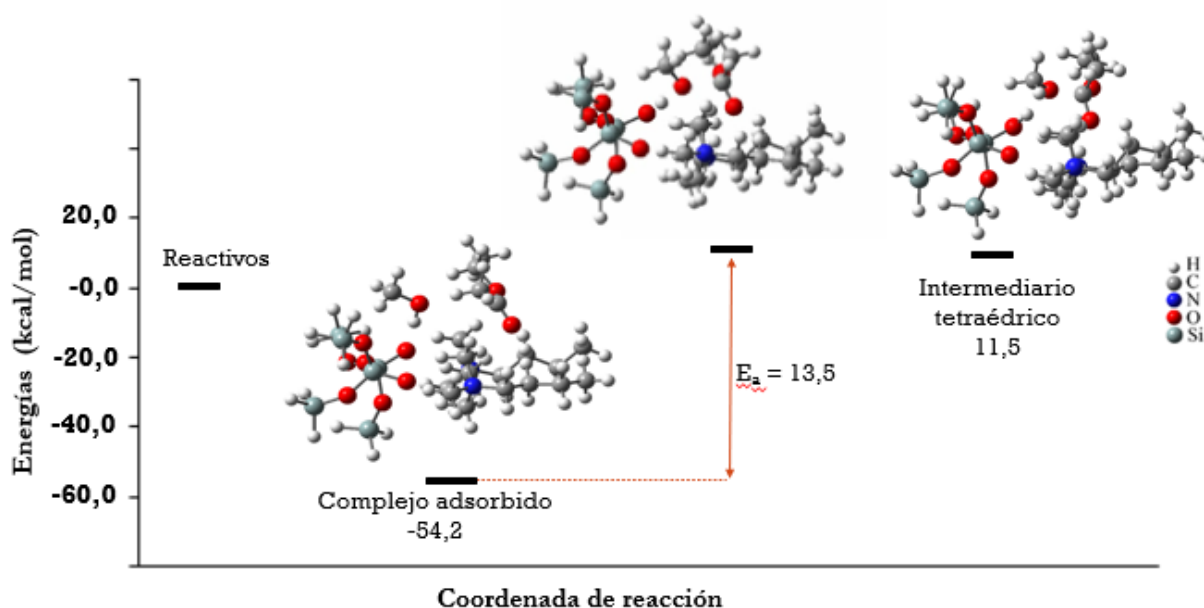


Figura 3.13: Diagrama de energía de las estructuras encontradas para el mecanismo de sitio dual del modelo $[C_4TA^+]-6T-SiO$.

3.3.2.1 Validación del mecanismo: estudio FTIR teórico-experimental

Comparativa de los espectros vibracionales teórico y experimental para la adsorción de acetato de etilo y metanol sobre el catalizador Si-MCM-41 no calcinado

El análisis FT-IR de la adsorción concertada de ambos reactivos se observa en la **Figura 3.14**, en líneas rojas se visualizan las frecuencias teóricas calculadas. Es posible observar la presencia de bandas vibracionales entre 785 a 1030 cm^{-1} referentes a las vibraciones de la estructura Si-O-Si. Alrededor de 1735 y 1214 cm^{-1} se observan las bandas referentes a las vibraciones del grupo carbonilo del acetato de etilo y las bandas asignadas a las a la flexión de los grupos CH_2 y CH_3 principalmente del agente direccionador de la estructura CTA^+ , las referidas a metanol (MeOH) y acetato de etilo (AcEt) pueden ser observadas en el rango de 1374 a 1479 cm^{-1} (δCH_2 y δCH_3) y en el rango de 2827 a 2974 cm^{-1} ($\nu_{as} CH_2$, $\nu_{as} CH_3$, νCH_2 , νCH_3). Una banda ancha es observada en 3338 cm^{-1} referente a la presencia del grupo hidroxilo (νOH) que se presenta con baja intensidad y un poco discrepante del valor teórico ($\nu OH = 2956 cm^{-1}$) debido a las interacciones de los grupos hidroxido por puentes de hidrógeno con los demás grupos presentes en la muestra (principalmente del acetato de etilo). En líneas generales, las frecuencias calculadas difieren de las experimentales en un rango inferior a 100 cm^{-1} , lo que nos lleva a entender que las frecuencias calculadas soportan la interpretación de los espectros experimentales de FTIR validando de esta forma el mecanismo de sitio dual.

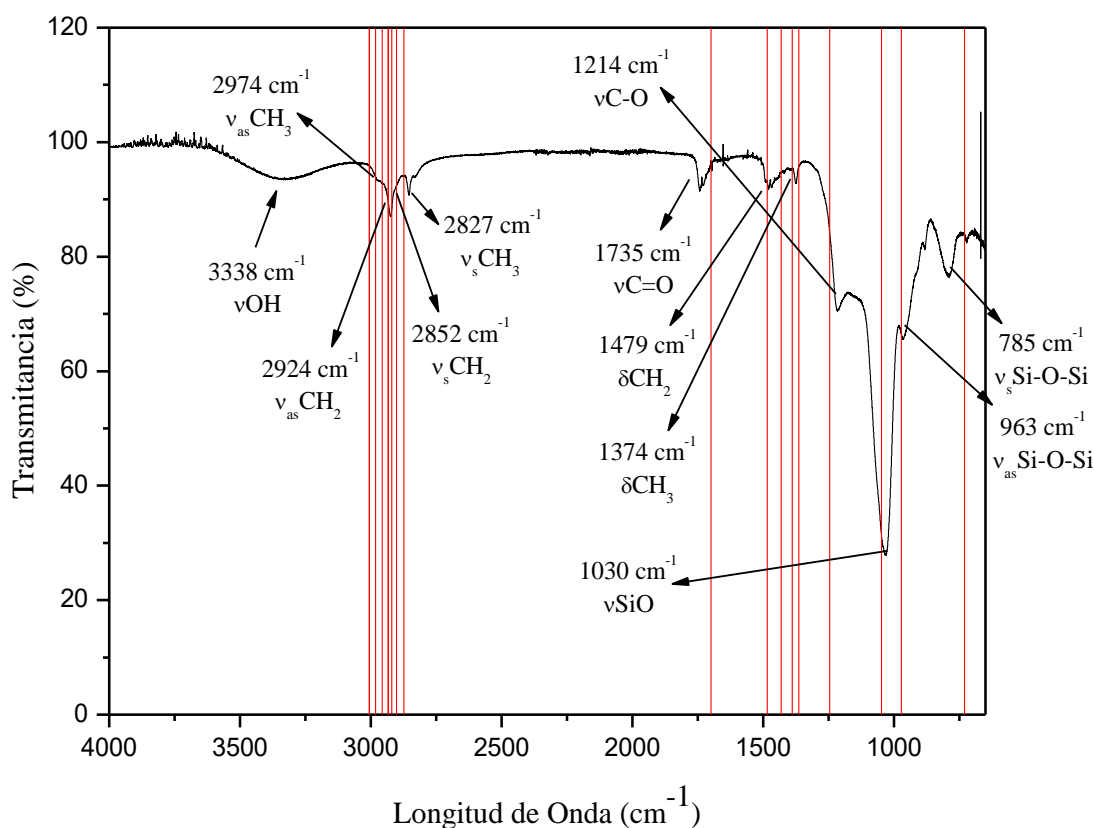


Figura 3.14: Espectro FTIR de la adsorción de metanol y acetato de etilo sobre el catalizador [CTA⁺]-Si-MCM-41. En rojo se marcan las frecuencias teóricas calculadas.

3.4 Rol del par iónico (CTA⁺)(≡SiO⁻) en la actividad catalítica en base QTAIM

Para investigar la contribución del par iónico (CTA⁺)(≡SiO⁻) a la actividad catalítica, se llevó a cabo un análisis topológico de la densidad electrónica de las especies involucradas en la coordenada de reacción del mecanismo de sitio dual. Sólo se consideran y discuten en detalle los puntos críticos de encale (PCE) más significativos con respecto a la reacción y estabilización en la superficie del catalizador.

Es interesante destacar que los estudios derivados de las propiedades topológicas de la distribución de la densidad electrónica permiten asociar cada interacción con un fenómeno específico del proceso catalítico (Gomes, Zalazar et al. 2017, Gomes, Zalazar et al. 2019). También numerosas propiedades que pueden calcularse en el PCE constituyen herramientas adecuadas para clasificar las interacciones entre fragmentos (Polshettiwar, Pasha et al. 2012, Chashchikhin, Rykova et al. 2013). Así, las relaciones entre el enlace y las propiedades catalíticas podrían aclararse analizando la densidad electrónica de la interacción entre los reactivos y la superficie del catalizador.

Por lo tanto, para el análisis QTAIM subdividimos el sistema adsorbato-catalizador en cuatro subsistemas: i) el primero se centra en las interacciones de los pares iónicos, ii) el segundo está relacionado con la reacción misma e involucra las interacciones entre los reactivos y el sitio activo bifuncional del catalizador [par iónico (CTA⁺)(≡SiO⁻)]; iii) el tercero implica interacciones entre las moléculas orgánicas y el resto del catalizador y iv) el cuarto incluye otras interacciones reactivo-reactivo.

i) *Interacciones asociadas al par iónico*

Teniendo en cuenta el catalizador aislado cada O_{siloxi} del modelo de sílice interactúa con tres átomos de hidrógeno de los grupos metilo de las cabezas del tensioactivo dando lugar a las seis interacciones Si-O···H [denotadas como O₁···H(CH₃)_{S1} y O₂···H(CH₃)_{S2}], enlazándose de esta forma el par iónico. (**Figura 3.15**) Las distancias $d_{X\cdots Y}$ varían de 1,90 Å a 1,98 Å, mostrando valores grandes de $\rho(\mathbf{r})$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$ y $|H(\mathbf{r})| \approx 0$ (**Tabla 3.5**). Estas interacciones pueden considerarse interacciones de capa cerrada (enlace iónico) con carácter covalente.

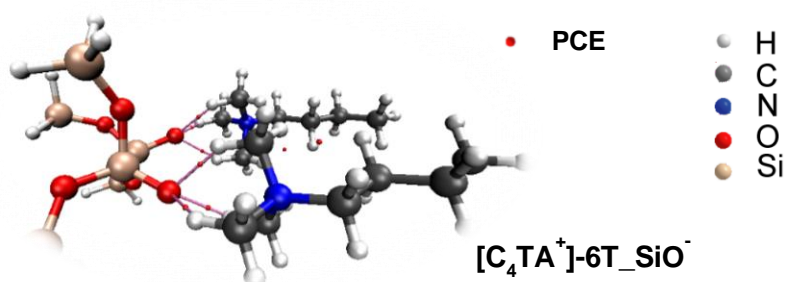


Figura 3.15. Superposición estructural de estructuras optimizadas y puntos críticos de enlace (PCE) que enlazan el par iónico analizados para el modelo [C₄TA⁺]-6T_SiO⁻.

Tabla 3.5: Distancias de enlace (Å) y propiedades topológicas locales (u.a) de la distribución de densidad electrónica en los PCE para los dos modelos de pares iónicos del catalizador [CTA⁺]-Si-MCM-41.^a

Interacciones ^a	[C ₄ TA ⁺]-6T_SiO ⁻				[C ₆ TA ⁺]-10T_SiO ⁻			
	$d_{(X\cdots Y)}$	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	$H(\mathbf{r})$	$d_{(X\cdots Y)}$	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	$H(\mathbf{r})$
O ₁ ···H(CH ₃) _{S1}	1,90	0,0305	0,0949	0,0000	1,92	0,0310	0,0894	-0,0008
	1,94	0,0306	0,0828	-0,0014	1,92	0,0314	0,0865	-0,0013
	1,97	0,0280	0,0802	-0,0007	1,97	0,0270	0,0835	0,0000
O ₂ ···H(CH ₃) _{S2}	1,90	0,0325	0,0919	-0,0010	1,90	0,0324	0,0921	-0,0010
	1,92	0,0297	0,0905	-0,0002	1,90	0,0324	0,0922	-0,0010
	1,95	0,0291	0,0840	-0,0007	1,98	0,0261	0,0806	0,0000

^a Densidad electrónica [$\rho(\mathbf{r})$], Laplaciano de la densidad electrónica [$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$] y Energía total [$H(\mathbf{r})$]. ^b S1 y S2 refiere al surfactante 1 y 2 respectivamente.

En la **Tabla 3.6** se observan los parámetros topológicos de las interacciones asociadas al par iónico de las especies encontradas para el mecanismo de sitio dual. Podemos observar que después de la adsorción, las distancias aumentan y las interacciones de los pares iónicos se debilitan. En el TS, las distancias aumentan y los valores de $\rho(\mathbf{r})$ disminuyen aún más, además las interacciones con una de las moléculas de surfactante (S_1) experimentan más variación que las otras (S_2) y una de estas interacciones desaparece. Luego de la formación del intermediario, las distancias también aumentan y varían de 2,0 a 2,60 Å, sin embargo, la mayor variación está relacionada con las interacciones con el surfactante S_1 .

Tabla 3.6: Distancias de enlace (Å) y propiedades topológicas locales (au) de la distribución de densidad de carga de electrones calculadas en la posición de los puntos críticos de enlace (PCE) que enlazan el **par iónico** en los dos modelos de catalizador [CTA⁺]-Si-MCM-41, para el complejo adsorbido, estado de transición e intermediario.^a

Interactions		[C ₄ TA ⁺]-6T_SiO ⁻				[C ₆ TA ⁺]-10T_SiO ⁻			
		$d(\mathbf{x}\cdots\mathbf{y})$	$\varrho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\varrho(\mathbf{r})$	$H(\mathbf{r})$	$d(\mathbf{x}\cdots\mathbf{y})$	$\varrho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\varrho(\mathbf{r})$	$H(\mathbf{r})$
<i>Complejo adsorbido</i>	O ₁ ⋯H(CH ₃) _{S1}	2,00	0,0268	0,0724	-0,0012	1,98	0,0279	0,0749	-0,0013
		2,02	0,0243	0,0742	-0,0001	2,09	0,0209	0,0671	0,0002
		2,34	0,0146	0,0418	0,0000	2,47	0,0108	0,0341	0,0006
	O ₂ ⋯H(CH ₃) _{S2}	1,93	0,0287	0,0882	-0,0001	1,91	0,0316	0,0909	-0,0008
		1,94	0,0297	0,0844	-0,0009	1,98	0,0281	0,0778	-0,0011
		2,01	0,0260	0,0742	-0,0007	1,99	0,0253	0,0793	0,0001
<i>TS</i>	O ₁ ⋯H(CH ₃) _{S1}	2,22	0,0167	0,0498	0,0000	2,39	0,0122	0,0374	0,0004
		2,37	0,0130	0,0397	0,0004	2,53	0,0089	0,0318	0,0010
	O ₂ ⋯H(CH ₃) _{S2}	1,92	0,0293	0,0936	0,0003	1,94	0,0293	0,0847	-0,0007
		2,01	0,0259	0,0742	-0,0007	2,00	0,0247	0,0782	0,0002
		2,02	0,0256	0,0728	-0,0008	2,07	0,0238	0,0649	-0,0009
<i>Intermediario</i>	O ₁ ⋯H(CH ₃) _{S1}	2,29	0,0144	0,0454	0,0005	2,43	0,0105	0,0356	0,0008
		2,54	0,0096	0,0326	0,0009	2,62	0,0081	0,0276	0,0009
	O ₂ ⋯H(CH ₃) _{S2}	2,00	0,0258	0,0773	-0,0003	1,94	0,0292	0,0850	-0,0006
		2,00	0,0259	0,0760	-0,0005	2,02	0,0238	0,0741	0,0001
		2,04	0,0236	0,0709	-0,0002	2,14	0,0212	0,0575	-0,0007

A pesar de que, lo largo de la coordenada de reacción, la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ disminuye en los PCE del tipo O⋯H(CH₃), los grupos metilo de ambas cabezas de surfactante se ven obligados a rotar un

poco, para preservar un mayor número de interacciones entre el par iónico. En resumen, durante la reacción la sílice y la cabeza del surfactante se mantienen unidas a través de varias interacciones $O\cdots H(CH_3)$ que representan el par iónico $(CTA^+)(\equiv SiO^-)$ formando el sitio activo bifuncional en la superficie del catalizador sólido con el surfactante ocluido, lo que respalda que su presencia es clave para la actividad catalítica del $[CTA^+]$ -Si-MCM-41.

ii) *Interacciones involucradas en el mecanismo de reacción.*

Para los complejos coadsorbidos de acetato de etilo/metanol (**Figura 3.16** y **Tabla 3.7**), la principal interacción adsorbato-catalizador está relacionada con la reacción en sí (activación del metanol en el sitio básico del catalizador) e implica la interacción entre el hidroxilo del metanol (H_M) y el oxígeno del anión sílice (O_1) denotado como $O_1\cdots H_M$ con una distancia de enlace de aproximadamente 1,6 Å. Para ambos modelos de catalizador, los valores de la densidad electrónica son altos, $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ son positivos y $H(\mathbf{r})$ son negativos, lo que implica una fuerte interacción entre la molécula de metanol y el catalizador. En el TS (ver **Figura 3.17** y **Tabla 3.8**), esta interacción $O_1\cdots H_M$ relacionada con la transferencia de protones del MeOH al anión siloxi se acorta y se fortalece, mostrando valores relativamente grandes de $\rho(\mathbf{r})$, valores negativos de $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ y $H(\mathbf{r})$, lo que sugiere que el nuevo enlace se está formando en el TS, muestra las características de una interacción compartida (o covalente en naturaleza). En el intermediario (ver **Figura 3.18** y **Tabla 3.9**), el enlace está completamente formado y muestra características topológicas de un típico enlace O-H.

Por otro lado, el enlace O_M-H_M del complejo co-adsorbido se alarga en relación con el metanol aislado y, en el TS, este enlace se rompe. Sin embargo, el PCE correspondiente a la interacción $O_M\cdots H_M$ se encuentra presente. Así, en el TS, el protón del metanol está unido a ambos átomos $O_1\cdots H_M\cdots O_M$ y está dicoordinado. El valor $\rho(\mathbf{r})$ de $O_M\cdots H_M$ es aproximadamente 2,6 veces menor que el mismo valor en $O_1\cdots H_M$, y $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$ y $H(\mathbf{r}) < 0$, lo que muestra que el enlace $O_1\cdots H_M$ que se forma es más fuerte que la rotura del enlace $O_M\cdots H_M$. En otras palabras, la transferencia de protones está más asociada hacia la formación del intermediario. Tras la formación del este último, la distancia $O_M\cdots H_M$ aumenta [$d(X\cdots Y) = 1,83$ Å] y la interacción se debilita mostrando características de una interacción de capa cerrada, sin embargo, el carácter covalente permanece durante la reacción. Esto implica que el intermediario inestable está estabilizado por el sitio básico del par iónico.

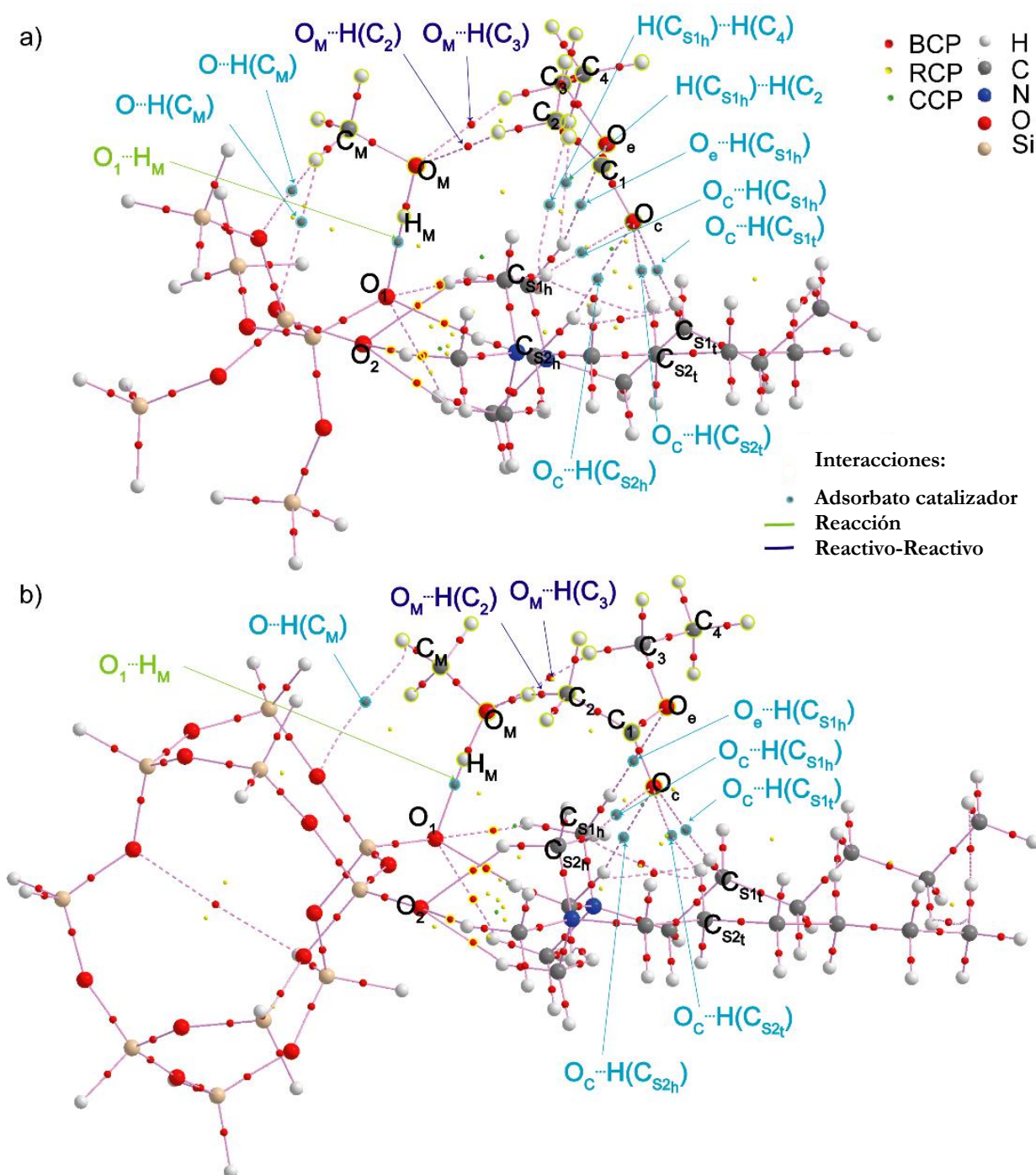


Figura 3.16: Grafos moleculares para los complejos adsorbidos más estables de acetato de etilo/metanol en la superficie de los modelos de par iónico a) $[C_4TA^+]-6T_SiO^-$ y b) $[C_6TA^+]-10T_SiO^-$.

Tabla 3.7: Distancias de enlace (Å) y propiedades topológicas locales^a (u.a) de la distribución de densidad de carga de electrónica calculadas en la posición de los puntos críticos de enlace (PCE) para los complejos coadsorbidos de acetato de etilo/metanol en la superficie de dos modelos de pares iónicos del catalizador [CTA⁺]-Si-MCM-41.

Tipo	Interacciones	[C ₄ TA ⁺]-6T_SiO ⁻				[C ₆ TA ⁺]-10T_SiO ⁻			
		$d_{(X...Y)}$	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$H(r)$	$d_{(X...Y)}$	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$H(r)$
Reacción	O ₁ ...H _M	1,64	0,0517	0,1407	-0,0029	1,60	0,0585	0,1481	-0,0057
	O _M -H _M	1,01	0,3158	-1,7475	-0,5094	1,01	0,3068	-1,6458	-0,4863
	C ₁ -O _c	1,22	0,4052	-0,0385	-0,7003	1,22	0,4057	-0,0336	-0,7012
Adsorbato-Catalizador ^b	O _c ...H(C _{S1h})	2,31	0,0128	0,0398	0,0004	2,32	0,0123	0,0388	0,0005
	O _c ...H(C _{S2h})	2,54	0,0086	0,0276	0,0007	2,38	0,0118	0,0355	0,0003
	O _c ...H(C _{S1t})	2,57	0,0081	0,0267	0,0008	2,63	0,0073	0,0245	0,0008
	O _c ...H(C _{S2t})	2,74	0,0054	0,0195	0,0009	2,86	0,0039	0,0155	0,0008
	O _c ...H(C _{S1h})	2,45	0,0099	0,0321	0,0006	2,69	0,0059	0,0216	0,0008
	O...H(C _M)	2,77	0,0052	0,0191	0,0009	3,17	0,0038	0,0149	0,0009
	O...H(C _M)	2,82	0,0052	0,0195	0,0009	-	-	-	-
	H(C _{S1h})...H(C ₄)	2,51	0,0041	0,0152	0,0010	-	-	-	-
	H(C _{S1h})...H(C ₂)	2,55	0,0047	0,0185	0,0013	-	-	-	-
Reactivo-Reactivo	O _M ...H(C ₂)	2,17	0,0186	0,0519	-0,0004	2,23	0,0164	0,0452	-0,0003
	O _M ...H(C ₃)	2,24	0,0164	0,0457	-0,0003	2,25	0,0154	0,0453	-0,0001

^a Densidad electrónica [$\rho(r)$], Laplaciano de la densidad electrónica [$\nabla^2\rho(r)$] and Energía total [$H(r)$].

^b H(C_{S1h}) y H(C_{S2h}) se refieren al hidrógeno unido a un átomo de carbono de la cabeza tensioactiva 1 y 2, respectivamente. H(C_{S1t}) y H(C_{S2t}) se refieren al hidrógeno unido a un átomo de carbono de la cola del tensioactivo 1 y 2, respectivamente.

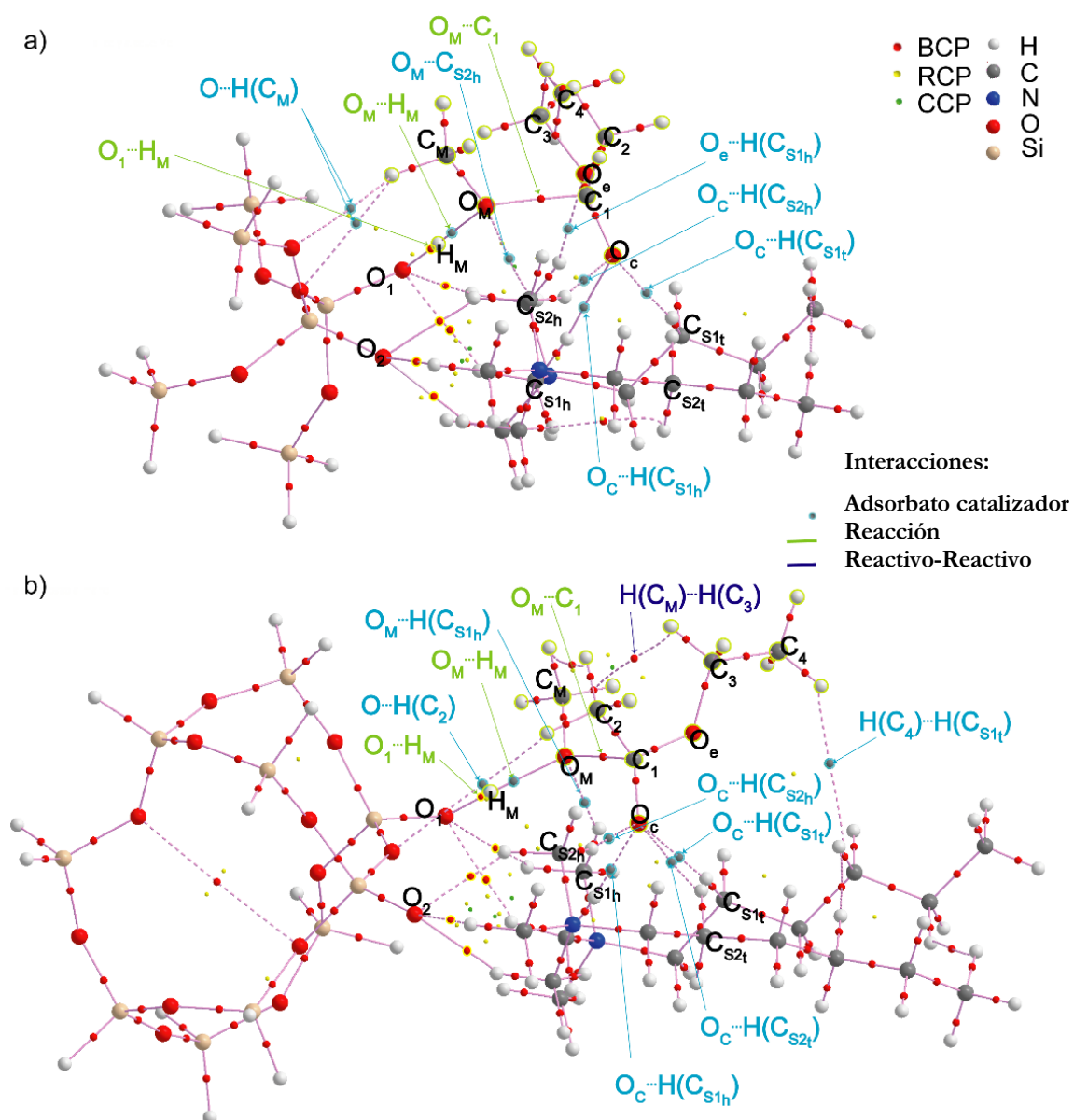


Figura 3.17. Grafos moleculares para los estados de transición en la superficie de los modelos de pares iónicos a) $[C_4TA^+]-6T-SiO^-$ y b) $[C_6TA^+]-10T-SiO^-$.

Tabla 3.8: Distancias de enlace (Å) y propiedades topológicas locales^a (u.a.) de la distribución de densidad de carga de electrónica calculadas en la posición de los puntos críticos de enlace (PCE) para los estados de transición en la superficie de dos modelos de pares iónicos del catalizador [CTA⁺]-Si-MCM-41.

Tipo	Interacciones	[C ₄ TA ⁺]-6T_SiO ⁻				[C ₆ TA ⁺]-10T_SiO ⁻			
		$d_{(X...Y)}$	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$H(r)$	$d_{(X...Y)}$	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$H(r)$
Reacción	O ₁ ...H _M	1,07	0,2493	-1,0812	-0,3518	1,60	0,2924	-1,5213	-0,4548
	O _M ...H _M	1,42	0,0934	0,1053	-0,0378	1,59	0,0601	0,1452	-0,0069
	O _M ...C ₁	1,92	0,0823	0,1251	-0,0168	1,91	0,0854	0,1235	-0,0189
	C ₁ -O _c	1,25	0,3881	-0,3244	-0,6714	1,25	0,3851	-0,3737	-0,6659
Adsorbato-Catalizador ^b	O _c ...H(C _{S1h})	1,99	0,0257	0,0712	-0,0008	1,99	0,0247	0,0724	-0,0004
	O _c ...H(C _{S2h})	2,21	0,0166	0,0471	-0,0002	2,15	0,0190	0,0511	-0,0006
	O _c ...H(C _{S1t})	2,37	0,0123	0,0374	0,0004	2,29	0,0151	0,0419	-0,0001
	O _c ...H(C _{S2t})	-	-	-	-	2,78	0,0052	0,0190	0,0009
	O _e ...H(C _{S1h})	2,17	0,0183	0,0509	-0,0004	-	-	-	-
	O...H(C _M)	2,81	0,0053	0,0192	0,0009	-	-	-	-
	O...H(C _M)	3,05	0,0030	0,0122	0,0008	-	-	-	-
	O...H(C ₂)					3,79	0,0007	0,0025	0,0002
	O _M ...C _{S2h}	3,21	0,0068	0,0267	0,0012	-	-	-	-
	O _M ...H(C _{S1h})	-	-	-	-	2,09	0,0231	0,0603	-0,0011
	H(C ₄)...H(C _{S1t})	-	-	-	-	3,09	0,0015	0,0047	0,0003
Reactivo-Reactivo	H(C _M)...H(C ₃)	-	-	-	-	2,36	0,0076	0,0318	0,0019

^a Densidad electrónica [$\rho(r)$], Laplaciano de la densidad electrónica [$\nabla^2\rho(r)$] and Energía total [$H(r)$].

^b H(C_{S1h}) y H(C_{S2h}) se refieren al hidrógeno unido a un átomo de carbono de la cabeza tensioactiva 1 y 2, respectivamente. H(C_{S1t}) y H(C_{S2t}) se refieren al hidrógeno unido a un átomo de carbono de la cola del tensioactivo 1 y 2, respectivamente.

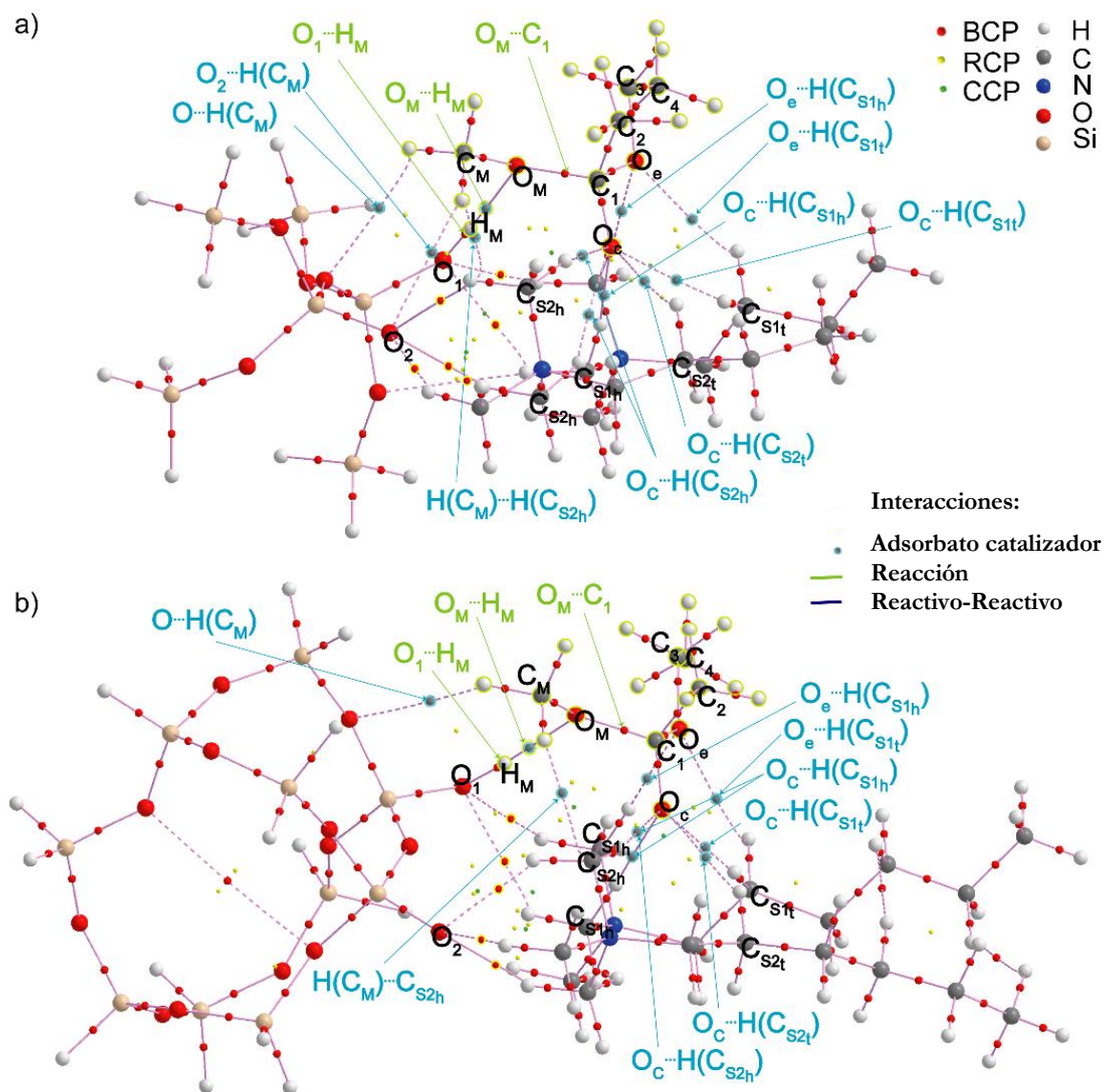


Figura 3.18. Grafos moleculares de los intermediarios tetraédricos más estables en la superficie de los modelos de pares iónicos a) $[C_4TA^+]-6T_SiO^-$ y b) $[C_6TA^+]-10T_SiO^-$ respectivamente.

Tabla 3.9: Distancias de enlace (\AA) y propiedades topológicas locales^a (u.a.) de la distribución de densidad de carga de electrónica calculadas en la posición de los puntos críticos de enlace (PCE) para los intermediarios tetraédricos en la superficie de dos modelos de pares iónicos del catalizador $[\text{CTA}^+]\text{-Si-MCM-41}$.

Tipo	Interacciones	$[\text{C}_4\text{TA}^+]\text{-6T_SiO}^-$				$[\text{C}_6\text{TA}^+]\text{-10T_SiO}^-$			
		$d_{(\text{X}\cdots\text{Y})}$	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	$H(\mathbf{r})$	$d_{(\text{X}\cdots\text{Y})}$	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	$H(\mathbf{r})$
Reacción	$\text{O}_1\text{-H}_\text{M}$	1,00	0,3133	-1,7635	-0,5115	0,99	0,3249	-1,8449	-0,5315
	$\text{O}_\text{M}\cdots\text{H}_\text{M}$	1,83	0,0435	0,1185	-0,0011	1,83	0,0331	0,0894	-0,0006
	$\text{O}_\text{M}\cdots\text{C}_1$	1,53	0,2056	-0,3101	-0,1857	1,53	0,2080	-0,3272	-0,1928
	$\text{C}_1\text{-O}_\text{c}$	1,29	0,3620	-0,7192	-0,6203	1,29	0,3592	-0,7400	-0,6137
Adsorbato-Catalizador ^b	$\text{O}_\text{c}\cdots\text{H}(\text{C}_{\text{S1h}})$	1,92	0,0306	0,0807	-0,0012	1,88	0,0328	0,0890	-0,0011
	$\text{O}_\text{c}\cdots\text{H}(\text{C}_{\text{S2h}})$	2,34	0,0117	0,0396	0,0007	2,10	0,0210	0,0560	-0,0008
	$\text{O}_\text{c}\cdots\text{H}(\text{C}_{\text{S2h}})$	2,35	0,0137	0,0382	0,0000	-	-	-	-
	$\text{O}_\text{c}\cdots\text{H}(\text{C}_{\text{S1t}})$	2,69	0,0070	0,0237	0,0009	2,29	0,0149	0,0425	0,0000
	$\text{O}_\text{c}\cdots\text{H}(\text{C}_{\text{S2t}})$	2,87	0,0049	0,0175	0,0009	2,79	0,0054	0,0190	0,0009
	$\text{O}_\text{e}\cdots\text{H}(\text{C}_{\text{S1h}})$	2,11	0,0209	0,0551	-0,0009	2,11	0,0204	0,0542	-0,0008
	$\text{O}_\text{e}\cdots\text{H}(\text{C}_{\text{S1t}})$	2,75	0,0064	0,0242	0,0011	2,74	0,0069	0,0267	0,0012
	$\text{O}_2\cdots\text{H}(\text{C}_\text{M})$	2,79	0,0065	0,0209	0,0008	-	-	-	-
	$\text{O}\cdots\text{H}(\text{C}_\text{M})$	2,87	0,0052	0,0191	0,0010	2,79	0,0056	0,0202	0,0009
	$\text{H}(\text{C}_\text{M})\cdots\text{H}(\text{C}_{\text{S2h}})$	2,17	0,0076	0,0295	0,0017	-	-	-	-
	$\text{H}(\text{C}_\text{M})\cdots\text{C}_{\text{S2h}}$	-	-	-	-	2,65	0,0067	0,0266	0,0016

^a Densidad electrónica $[\rho(\mathbf{r})]$, Laplaciano de la densidad electrónica $[\nabla^2\rho(\mathbf{r})]$ and Energía total $[H(\mathbf{r})]$.

^b $\text{H}(\text{C}_{\text{S1h}})$ y $\text{H}(\text{C}_{\text{S2h}})$ se refieren al hidrógeno unido a un átomo de carbono de la cabeza tensioactiva 1 y 2, respectivamente. $\text{H}(\text{C}_{\text{S1t}})$ y $\text{H}(\text{C}_{\text{S2t}})$ se refieren al hidrógeno unido a un átomo de carbono de la cola del tensioactivo 1 y 2, respectivamente.

Además, se encuentra un nuevo PCE en el TS entre acetato de etilo y metanol, dando lugar a una nueva interacción $O_M \cdots C_1$. Sus propiedades topológicas [$\rho(\mathbf{r}) = 0,08$ au.; $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 0,12$ au.; $H(\mathbf{r}) < 0$] indica una interacción de capa cerrada con cierto carácter covalente. En el intermediario, la distancia $d(X \cdots Y)$ disminuye, los valores de $\rho(\mathbf{r})$ aumentan y $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$. El valor negativo de $H(\mathbf{r})$ sugieren un gran intercambio de electrones entre ambas moléculas (enlace covalente), luego de este paso el enlace principal del intermediario tetraédrico inestable se encuentra formado. En general, cuanto mayor sea el valor de $\rho(\mathbf{r})$, más fuerte es la unión (Bader 1990, Popelier 2000). Curiosamente, el doble enlace $C_1-O_{\text{carbonilo}}$ del acetato de etilo también muestra cambios a lo largo de la coordenada de reacción con distancias que varían de 1,22 en el complejo coadsorbido a 1,29 en el intermediario. Los valores de $\rho(\mathbf{r})$ disminuyen (de 0,40 au. a 0,36 au.), los valores del Laplaciano también disminuyen (de -0,03 au. a -0,71 au.) y los valores de $H(\mathbf{r})$ no cambian significativamente en el transcurso de la reacción manteniendo su carácter covalente. Estos resultados sugieren que el átomo de oxígeno del carbonilo está interactuando con el sitio ácido en la zona del surfactante.

La **Figura 3.19** muestra los mapas de contorno de valores negativos del Laplaciano [$-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$] en el plano que contiene los átomos O_1 , O_M y C_1 involucrados en la reacción. En primer lugar, se puede observar que, a lo largo de la coordenada de reacción la interacción $O_1 \cdots H_M$ se encuentra en una región de agotamiento de electrones densidad [$\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$], en correspondencia con una interacción de capa cerrada, y luego en el TS cambia se encuentra en una zona de concentración de densidad electrónica [$\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$]. Se observa lo contrario para la interacción $H_M \cdots O_M$. Además, el cambio de carácter laplaciano entre C_1 y O_M implica una reorganización de la densidad electrónica que favorece la nueva formación de enlaces.

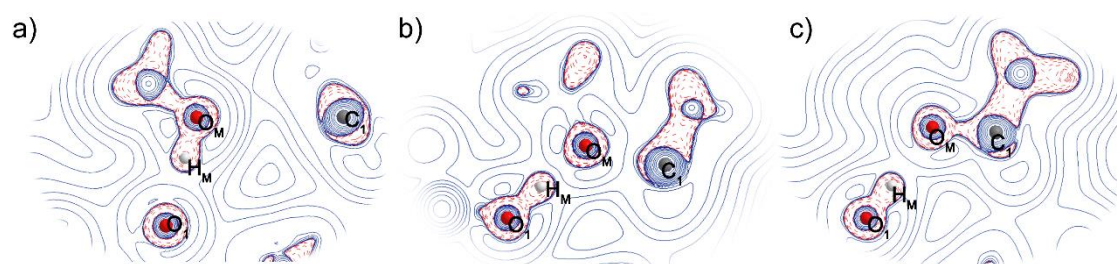


Figura 3.19: Mapas de contorno de los valores negativos de la distribución Laplaciana de la densidad de carga electrónica $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ para el a) complejo coadsorbido acetato de etilo/metanol, b) TS y c) intermediario tetraédrico en el plano que contiene los átomos O_1 , O_M y C_1 . Las líneas rojas indican regiones de concentración de carga electrónica y las líneas azules indican regiones de agotamiento de carga electrónica.

iii) Estabilización por interacciones adsorbato-catalizador.

A lo largo de la reacción se coordinan varias interacciones débiles entre adsorbato y catalizador, principalmente interacciones de enlaces de hidrógeno. Se puede apreciar que están relacionados con la estabilización adicional de ambos reactivos sobre la superficie del catalizador o en la boca de los poros.

En la sección 3.2.2, se encuentra que el átomo de oxígeno carbonilo de AcEt interactúa tanto con la cabeza como con la cola de ambas moléculas de surfactante y aquí probamos esta afirmación sobre la base de un análisis de densidad electrónica.

En el complejo coadsorbido, se encuentran cuatro interacciones entre el oxígeno carbonílico y los átomos de H del surfactante de la cabeza (head) y cola (tail) denotadas como $O_{\text{carbonilo}} \cdots H$ [por ejemplo, interacción $O_c \cdots H(C_{\text{Stt}})$ donde, $H(C_{\text{Stt}})$ se refiere a la interacción con el átomo de hidrógeno unido a un átomo de carbono del cola de surfactante]. Los $dX \cdots Y$ varían de 2,3 Å a 2,9 Å y los valores de $\rho(\mathbf{r})$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ y $H(\mathbf{r})$ son positivos y muestran características de interacciones de capa cerrada.

Además, un PCE entre el oxígeno éster (O_e) y otros H del tensioactivo [denotado interacción $O_e \cdots H(C_{\text{StH}})$], esta interacción también muestra características de interacciones de capa cerrada. Además, otras dos interacciones $O \cdots H$ se encuentran entre otros átomos de oxígeno de la sílice y H de metanol. Para el modelo $[C_4TA^+]-6T_SiO^-$, se observan también dos interacciones $H \cdots H$ adicionales que involucran un átomo de hidrógeno de la cabeza del tensioactivo y otro átomo de hidrógeno de la molécula orgánica. Estas muestran valores bajos de densidad electrónica y $H(\mathbf{r}) > 0$, lo que se refieren a interacciones débiles de Van der Waals.

En resumen, nueve y seis interacciones adsorbato-catalizador estabilizan los complejos coadsorbidos de acetato de etilo/metanol para los modelos $[C_4TA^+]-6T_SiO^-$ y $[C_6TA^+]-10T_SiO^-$, respectivamente. De las propiedades de densidad electrónica de los PCE, los rangos observados muestran que todas las interacciones corresponden a interacciones de capa cerrada. Ellas contribuyen significativamente a la estabilización del complejo coadsorbido y puede ser racionalizados en términos de su contribución relativa al proceso total.

Considerando la suma de la densidad electrónica total ($\rho(\mathbf{r})$) de estas interacciones más la interacción O_I-H_M debido a la reacción (pero también considerada una interacción adsorbato-catalizador), los primeros representan 55,3 % y 43,5 % de la contribución de densidad total para cada modelo de catalizador respectivamente. La diferencia observada se atribuye al número de interacciones débiles. Es decir, en el modelo más pequeño de catalizador la contribución de interacciones débiles es más importante que la de reacción, mientras que en el modelo más grande se observa lo contrario. Esto puede deberse a que el catalizador modelo $[C_6TA^+]-10T_SiO^-$ tiene mayores restricciones de movilidad que $[C_4TA^+]-6T_SiO^-$ por lo que hay menos átomos disponibles para interactuar con las especies reaccionantes. Sin embargo, en ambos casos una contribución importante de interacciones débiles es apreciable. Por lo tanto, en el catalizador $[CTA^+]-Si-MCM-41$, donde los átomos no estarían restringidos en movilidad, la contribución de las interacciones débiles será más significativo.

En el TS (**Figura 3.17 y Tabla 3.8**), las interacciones $O_c \cdots H$ disminuyen a tres para el modelo $[C_4TA^+]-6T_SiO^-$, las distancias también disminuyen y $H(\mathbf{r}) < 0$. Enlaces con valores positivos de $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ y pequeños valores negativos de $H(\mathbf{r})$ en PCE se denominan de naturaleza parcialmente covalente.

Además, el $O_e \cdots H(C_{S1h})$ se fortalece la interacción (y para el modelo $[C_6TA^+]-10T_Si\ddot{O}^-$ desaparece). Es decir, estas interacciones son más fuertes que en el complejo coadsorbido, por lo que se fortalecieron en el TS. Por otro lado, las dos interacciones $O \cdots H(C_M)$ son más largas y débiles que en el paso anterior (solo uno en el modelo $[C_6TA^+]-10T_Si\ddot{O}^-$). Sólo una interacción adsorbato-catalizador entre el oxígeno del metanol O_M y los átomos del catalizador se encuentra para cada modelo de catalizador, donde la interacción $O_M \cdots H(C_{S1h})$ para el modelo $[C_6TA^+]-10T_Si\ddot{O}^-$ muestra un carácter parcialmente covalente. Así, siete interacciones adsorbato-catalizador estabilizan ambos complejos de TS. Es interesante señalar que a pesar de que son menos que los reportados en el caso del complejo coadsorbido, éstas últimas son más fuertes en el TS.

En el intermediario (**Figura 3.18** y **Tabla 3.9**), aún se pueden observar varias interacciones $O_{\text{carbonilo}} \cdots H$, algunas de ellas con carácter parcialmente covalente. Como dijimos anteriormente, el enlace $C=O$ se alarga a lo largo de la coordenada de reacción, y este se debilita, lo que evidencia que el átomo de oxígeno del carbonilo del fragmento AcEt interactúa con la cabeza y la cola de ambos fragmentos de surfactante del catalizador. Además, dos interacciones $O_e \cdots H$ ayudan a estabilizar este intermediario inestable. Por otro lado, la molécula de metanol en el intermediario adsorbido se estabiliza por interacciones $O \cdots H(C_M)$ con el fragmento de sílice y por interacciones del tipo $H(C_M) \cdots H(C_{S2h})$ o $H(C_M) \cdots C_{S2h}$ con el fragmento del surfactante del catalizador. En resumen, el contacto de la molécula orgánica con el catalizador $[CTA^+]-Si-MCM-41$ se realiza a través de nueve u ocho interacciones adsorbato – catalizador según el modelo del catalizador.

Por lo tanto, a través de estos resultados podemos afirmar que el fenómeno catalítico es ubicado en la superficie del catalizador $[CTA^+]-Si-MCM-41$ y las moléculas orgánicas reaccionan en la región del par iónico $(CTA^+)(\equiv Si\ddot{O}^-)$ y en el par iónico. También prueban el papel clave de las interacciones intermoleculares entre las moléculas orgánicas y el catalizador $[CTA^+]-Si-MCM-41$ para estabilizar la especie a lo largo la coordenada de reacción.

iv) *interacciones reactivo-reactivo*

Además de la interacción entre el oxígeno del metanol (O_M) y el carbono primario del AcEt (C_1) que es responsable de la formación del intermediario a través del enlace O_M-C_1 , también otras interacciones entre ambos reactivos fueron identificadas. En el complejo coadsorbido, se encuentran dos interacciones $O_M \cdots H$ con C_2 y C_3 . Los mismos cumplen un doble propósito, en primer lugar, ayudan a orientar adecuadamente el metanol para ser absorbido en el sitio básico. En segundo lugar, las interacciones $O_M \cdots H$ ayudan a la correcta orientación entre O_M y C_1 para poder permitir la formación del enlace $C-O$ en el siguiente paso de la reacción. Ambas interacciones muestran características de fuertes enlaces de hidrógeno con valores positivos de $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ y valores negativos de $H(\mathbf{r})$ (Grabowski 2011) Análisis de cargas atómicas netas.

En la **Tabla 3.10.a** se muestran las cargas atómicas netas $q(\Omega)$ de átomos seleccionados específicamente del catalizador $[\text{CTA}^+]\text{-Si-MCM-41}$ para analizar las distintas zonas de reacción involucradas en el mecanismo de sitio dual. A su vez, en la **Tabla 3.10.b** se informan las cargas atómicas netas $q(\Omega)$ de los átomos que componen los reactivos metanol y acetato de etilo y sus cambios en las especies del mecanismo analizado. En el curso de la reacción, los cambios de las cargas netas son analizado teniendo en cuenta la diferencia con el paso anterior [por ejemplo, para $\Delta(\text{complejo coadsorbido TS-EtAc/MeOH})$ y $\Delta(\text{TS intermediario})$].

La carga atómica neta total del catalizador [calculada como catalizador $\Sigma q(\Omega)$] son similares para ambos modelos de catalizador a lo largo de la coordenada de reacción. También se observa que la carga neta total siempre aumenta y es positiva, es decir, a medida que avanza la reacción hay una transferencia de electrones desde el catalizador a las especies orgánicas involucradas en la reacción (desde +0,05 e en el complejo coadsorbido a +0,16/+0,17 e en el intermediario según el modelo catalizador).

Tabla 3.10.a Cargas Atómicas Netas $q(\Omega)$ obtenidas integrando la densidad de carga de electrones sobre la cuenca atómica (u.a.) para átomos seleccionados de los modelos de catalizador $[\text{CTA}^+]\text{-Si-MCM-41}$.

Átomos	$[\text{C}_4\text{TA}^+]\text{-6T_SiO}^-$			$[\text{C}_6\text{TA}^+]\text{-10T_SiO}^-$		
	Complejo adsorbido	TS 1	Interm 1	Complejo adsorbido	TS 1	Interm 1
O ₁	-1,571	-1,537	-1,517	-1,569	-1,521	-1,4919
H(C _{S1h})	+0,055	+0,156	+0,196	+0,000	+0,052	+0,204
H(C _{S1t})	+0,030	+0,062	+0,047	-0,019	+0,025	+0,079
H(C _{S2h})	+0,036	+0,094	+0,087	+0,000	+0,058	+0,131
H(C _{S2t})	+0,018	+0,022	+0,029	-0,019	+0,012	+0,037
$\Sigma q(\Omega)\text{catalyst}^a$	+0,049	+0,142	+0,163	+0,054	+0,157	+0,173
$\Sigma q(\Omega)\text{silica}^a$	-0,379	-0,307	-0,281	-1,816	-1,716	-1,683
$\Sigma q(\Omega)\text{surfactant}^a$	+0,427	+0,449	+0,443	+1,870	+1,873	+1,856

Al comienzo de la reacción, en el complejo coadsorbido, MeOH gana electrones en ambos modelos de catalizador (-0,05 e y -0,06 e, para $[\text{C}_4\text{TA}^+]\text{-6T_SiO}^-$ y $[\text{C}_6\text{TA}^+]\text{-10T_SiO}^-$ respectivamente). Por otro lado, el AcEt gana electrones para el modelo más pequeño de catalizador mientras que para el modelo más grande que pierde (-0,002 e y +0,005 e, respectivamente). Esto sugiere que no sólo hay una transferencia neta de carga de electrones desde el catalizador a los reactivos, sino que también entre ambos reactivos. En el metanol, el átomo con mayor variación de carga es O_M con una ganancia neta de -0,11 e, mientras que en el acetato de etilo H(C₂), H(C₃) y C₃ son los que tienen mayor variación de carga, y precisamente estos átomos están involucrados en la interacción con O_M. Por ejemplo, H(C₂) aumenta su carga positiva de +0,010 e en reactivos a +0,125/+0,115 e en los complejos coadsorbidos (transfiriendo electrones a O_M para estabilizar el complejo).

Tabla 3.10b Carga atómica neta (Ω) obtenida Cargas Atómicas Netas $q(\Omega)$ obtenidas integrando la densidad de carga de electrones sobre la cuenca atómica (en au) para las especies reaccionantes involucradas en mecanismo de sitio dual.

Átomos	MeOH	EtAc	[C ₄ TA ⁺]-6T_SiO ⁻			[C ₆ TA ⁺]-10T_SiO ⁻		
			Complejo coadsorbido	TS	Intermediario	Complejo coadsorbido	TS	Intermediario
H _M	+0,574	-	+0,645	+0,656	+0,667	+0,642	+0,657	+0,654
O _M	-1,117	-	-1,218	-1,074	-1,038	-1,222	-1,073	-1,042
C _M	+0,564	-	+0,556	+0,583	+0,538	+0,585	+0,599	+0,564
H(C _M)	-0,017	-	+0,034	-0,047	-0,028	-0,022	-0,051	-0,014
H(C _M)	+0,012	-	-0,037	-0,059	+0,017	-0,036	-0,049	-0,024
H(C _M)	-0,017	-	-0,026	+0,014	+0,011	-0,005	-0,022	+0,004
$\Sigma q(\Omega)_{\text{MeOH}}^a$	0,000	-	-0,046	+0,072	+0,168	-0,058	0,062	0,141
$\Sigma q(\Omega)_{\text{MeO}^-}^a$	-	-	-	-0,583	-0,499	-	-0,596	-0,512
O _c	-	-1,202	-1,244	-1,295	-1,320	-1,242	-1,297	-1,312
O _e	-	-1,092	-1,103	-1,091	-1,050	-1,102	-1,087	-1,055
C ₁	-	+1,597	+1,577	+1,541	+1,517	+1,566	+1,541	+1,521
C ₂	-	+0,052	+0,033	+0,091	+0,070	+0,039	+0,090	+0,061
H(C ₂)	-	+0,012	+0,125	-0,011	-0,029	+0,115	+0,023	-0,023
H(C ₂)	-	+0,012	+0,006	-0,006	-0,015	+0,008	-0,009	-0,028
H(C ₂)	-	+0,041	+0,011	-0,005	-0,027	+0,027	-0,027	-0,010
C ₃	-	+0,505	+0,437	+0,530	+0,550	+0,452	+0,539	+0,550
H(C ₃)	-	-0,006	-0,008	-0,018	-0,035	-0,005	-0,022	-0,035
H(C ₃)	-	-0,006	+0,098	+0,026	+0,011	+0,082	-0,010	+0,011
C ₄	-	+0,086	+0,086	+0,079	+0,075	+0,086	+0,082	+0,075
H(C ₄)	-	+0,005	-0,012	-0,028	-0,030	-0,013	-0,013	-0,025
H(C ₄)	-	-0,010	+0,001	-0,013	-0,019	-0,002	-0,018	-0,018
H(C ₄)	-	+0,005	-0,008	-0,014	-0,029	-0,004	-0,011	-0,027
$\Sigma q(\Omega)_{\text{EtAc}}^a$	-	0,000	-0,002	-0,215	-0,331	+0,005	-0,219	-0,315

En el TS, el protón que se transfiere no muestra diferencias significativas, sin embargo, O_M disminuye su carga negativa neta de -1,22 a -1,07 e transfiriendo electrones [$\Delta(\text{TS-EtAc/MeOHcomplejo coadsorbido}) = 0,14 e$]. La carga neta del metanol aumenta de +0,07/+0,06 e según el modelo del catalizador, es decir, una pérdida de carga neta se observa con un valor de +0,12 e en ambos modelos de catalizador. Por otro lado, AcEt experimenta una ganancia neta de electrones de -0,21/-0,22 e aumentando su carga negativa neta (de -0,002/+0,005 e en el complejo coadsorbido a -0,21/-0,22 e en el TS). Además, los átomos de $H(C_2)$, $H(C_3)$ y C_3 del AcEt muestran la transferencia de carga más importante durante la reacción, seguida en menor medida por C_2 y O_c . En el complejo adsorbido, la carga atómica de $H(C_2)$ es positiva y cambia a negativo en el TS (disminución de +0,12 a -0,01 e) para el modelo de 6T, mientras que para el modelo de 10T solo disminuye en 0,1 e (de +0,11 a +0,02 e), porque la disposición de los átomos es diferente para cada modelo de catalizador. Por tanto, el átomo de $H(C_2)$ transfiere su densidad electrónica a C_1 que está siendo atacado por O_M . Sólo una pequeña fracción de electrones proviene del catalizador (0,09 e /0,10 e según el modelo de catalizador) indicando que en el TS, la transferencia de electrones se da principalmente entre ambos reactivos.

En el intermediario, el protón se puede considerar completamente transferido al catalizador y el intermediario inestable ya pueden considerarse formado. La carga neta del intermedio es -0,83 e (calculada como $\Sigma[q(\Omega)\text{MeO } 1/2 + q(\Omega)\text{EtAc}]$) para ambos modelos de catalizador. A lo largo de las coordenadas de reacción, O_c gana electrones (de -1,29 e en el TS a -1,32 e en el intermediario). Los átomos C_1 y O_M involucrados en la formación del nuevo enlace sólo experimenta una ligera variación de carga de aproximadamente 0,08 e del proceso global y, el átomo de O_c experimenta el proceso más importante variación de carga de aproximadamente 0,12 e del proceso global. Esto es indicativo de una estabilización por el fragmento de surfactante del catalizador, que es consecuencia de las interacciones débiles entre los átomos de O_c y átomos de H del mismo.

4. Conclusión

Los resultados muestran que la formación del par iónico es fundamental para la actividad catalítica. El análisis en conjunto de los cálculos de espectroscopía FTIR y DFT¹ revelan que la interacción entre el sitio básico de la superficie de sílice ($\equiv\text{SiO}^-$) y la molécula tensioactiva (CTA^+) genera un catalizador con un sitio bifuncional, con características ácidas y básicas. El catalizador fue modelado y su confiabilidad fue validada en comparación con los espectros FTIR.

Además, con la pérdida de CTA^+ por calcinación, la reacción no lleva a cabo ningún progreso y los cálculos teóricos demostraron que el catalizador calcinado hidroxilado no pudo activar el metanol, por tanto, no se observó actividad catalítica.

El mecanismo más favorable implicado en la reacción de transesterificación de AcEt con MeOH en el catalizador $[\text{CTA}^+]\text{-Si-MCM-41}$ es el mecanismo de sitio dual, ya que explica la actividad catalítica que aporta el par iónico $(\text{CTA}^+)(\equiv\text{SiO}^-)$. El centro básico polariza el metanol adsorbido y el centro ácido polarizan el carbono carbonílico del AcEt adsorbido. Por lo tanto, este sitio catalítico hace posible la adsorción simultánea de ambos reactivos en la boca del poro y genera un estado de transición concertado que da lugar al inicio de la reacción de transesterificación.

El análisis de la densidad electrónica QTAIM nos permitió discriminar entre las interacciones relacionadas con la reacción misma, que involucran al par iónico $(\text{CTA}^+)(\equiv\text{SiO}^-)$. Durante la reacción, la sílice y la cabeza del surfactante se mantienen unidos a través de la interacción $\text{O}\cdots[\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+$ asociada al par iónico, la cual es una interacción clave en actividad catalítica del $[\text{CTA}^+]\text{-Si-MCM-41}$, ya que forma un sitio activo bifuncional en la boca del poro del catalizador.

Se identificaron y cuantificaron cuatro interacciones asociadas con el mecanismo de reacción. En el estado de transición (TS), el protón del metanol (H_M) se transfiere al oxígeno de la sílice mesoporosa O_1 y se encuentra di-coordinado por la interacción $\text{O}_1\cdots\text{H}_\text{M}\cdots\text{O}_\text{M}$, siendo el enlace $\text{O}_1\cdots\text{H}_\text{M}$ es más fuerte que el enlace que se rompe $\text{O}_\text{M}\cdots\text{H}_\text{M}$.

Las interacciones adsorbato-catalizador débiles a lo largo de la coordenada de reacción están relacionadas con la estabilización adicional de ambos reactivos en la boca del poro del catalizador. Sobre la zona de potencial positivo del par iónico, cuatro átomos de hidrógeno del surfactante interactúan con el átomo de oxígeno carbonilo del acetato de etilo. Por otro lado, sobre la zona de potencial negativo, los oxígenos de la sílice muestran un comportamiento opuesto al interactuar fuertemente con los hidrógenos del metanol.

En resumen, nuestros resultados indican que el fenómeno catalítico se encuentra en la boca del poro asociada a la superficie del par iónico $(\text{CTA}^+)(\equiv\text{SiO}^-)$.

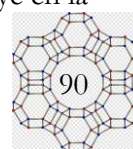
ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DEL BROMOMETILCICLOPROPANO EN ESPACIOS CONFINADOS DE ZEOLITAS

1. Antecedentes

Los materiales microporosos, como las zeolitas y los aluminosilicatos, poseen una estructura cristalina con poros de tamaño molecular, lo que les confiere propiedades únicas en catálisis. Estos materiales proporcionan una matriz sólida y bien definida que puede albergar reactivos específicos en su interior, permitiendo que las reacciones químicas se produzcan con alta selectividad y eficiencia. La restricción estérica en los microporos puede influir en la cinética y selectividad de las reacciones, así como en la estabilidad de los intermediarios y productos, lo que los convierte en sistemas de interés tanto desde el punto de vista fundamental como aplicado en la síntesis de productos químicos de alto valor agregado.(Sastre and Corma 2009)

El concepto de confinamiento se introdujo en la catálisis en la década de 1980 con el trabajo Eric Derouane y colaboradores.(Derouane 1986, Derouane, Andre et al. 1988, Derouane 1998) Sus investigaciones revelaron que las moléculas adsorbidas dentro de los poros de las zeolitas son influenciadas por las interacciones de van der Waals con las paredes de estas estructuras cristalinas. Este fenómeno optimiza la disposición de las moléculas reactivas, impactando así en el comportamiento de las zeolitas como adsorbentes y catalizadores. Un gran número de investigaciones teóricas han revelado que el efecto de confinamiento que imponen las estructuras de las zeolitas mejora eficazmente la estabilidad de las especies orgánicas adsorbidas, lo que podría afectar notablemente a las características fisicoquímicas de los adsorbatos y mejorar aún más la reactividad catalítica, e incluso dar lugar a diferentes vías de reacción.(Márquez, García et al. 2000, Boronat, Viruela et al. 2004, Sastre 2016, Sarazen and Iglesia 2018) Es por ello que el estudio de la adsorción de física sobre la superficie de la zeolitas resulta de interés para lograr una mejor comprensión del mecanismo implicado en la reacción química superficial.(Gomes, Zalazar et al. 2023) En otras palabras, analizar a nivel cuántico las interacciones moleculares entre los reactivos y la superficie del catalizador es esencial para diseñar catalizadores de manera precisa.

El proceso completo de una reacción de catálisis heterogénea puede desglosarse en una secuencia de pasos. Inicialmente, los reactivos se mueven desde el seno del fluido hacia la superficie externa de las partículas del catalizador mediante transferencia de masa. Luego, atraviesan los poros del catalizador para alcanzar su superficie interna. Una vez en la superficie, los reactivos se adsorben en ella. La adsorción física es la etapa inicial para que se produzca una reacción, la cual muchas veces influye en la



velocidad de las reacciones químicas. Un gran número de estudios han sido enfocados en analizar los diferentes modos de adsorción de adsorbatos dentro zeolitas y sus interacciones con el sitio catalítico para poder describir los mecanismos subyacentes a este proceso.(Mirth, Lercher et al. 1990, Hunger, Matysik et al. 1997, Kasuriya, Namuangruk et al. 2003, Soscún, Castellano et al. 2004, Zalazar, Duarte et al. 2009, De Moor, Reyniers et al. 2011, Papayannis and Kosmas 2014, Nguyen, Reyniers et al. 2015, Charoenwiangnuea, Maihom et al. 2016, Corma 2016, Patet, Caratzoulas et al. 2016, Gomes, Zalazar et al. 2017, Al-Ani, Freitas et al. 2019)

Mota y colaboradores estudiaron el reordenamiento de Clorometilciclopropano en zeolitas para probar la formación de carbocationes como intermediarios discretos, es decir, especies moleculares que existen temporalmente durante una reacción química, pero que no son ni reactivos ni productos.(Franco, Rosenbach et al. 2008, Kling, Machado et al. 2013) Un estudio posterior demostró la capacidad de las zeolitas de actuar como “solventes sólidos”, al hacer pasar un flujo gaseoso de Clorometilciclopropano sobre la zeolita NaY a temperatura ambiente, se formaban tres cloruros de alquilo como productos: cloruro de ciclobutil, cloruro de alilcarbinil y clorometilciclopropano. Seguido a ello, en otro estudio(Arca, Gomes et al. 2014) de los parámetros de activación de la reacción del Bromometilciclopropano (Br-MC) en H-MOR se destacó la capacidad de las zeolitas de actuar como solventes sólidos promoviendo un nano-ambiente ideal para que la reacción tenga lugar. El Bromometilciclopropano es un haluro de alquilo cuya fórmula molecular es C_4H_7Br . Este reactivo es usado ampliamente en síntesis orgánica debido a que presenta un buen grupo saliente dando lugar al carbocatión $C_4H_7^+$, un intermediario catiónico que por su naturaleza no clásica puede ser utilizado en una variedad de reacciones. Su reactividad lo hace valioso en la síntesis de productos farmacéuticos y agroquímicos.(Schneider, Niisuke et al. 2007) En su estudio, Arca y col. también resaltaron la carencia de estudios teóricos de la adsorción de bromuros de alquilo sobre zeolitas protonadas. (Arca, Gomes et al. 2014) Por consiguiente, es crucial estudiar los modos de adsorción en diversas zeolitas, enfatizando la importancia de mejorar la comprensión de las interacciones moleculares que ocurren en el entorno de estas estructuras microporosas.

Dada la gran importancia de la topología distintiva de los poros y cavidades de las zeolitas en diversas aplicaciones, donde los efectos de confinamiento son significativos y pueden influir en la selectividad, estabilidad y reactividad de los procesos catalíticos, es necesario realizar un análisis más minucioso para poder discriminar los efectos asociados a la adsorción en el sitio activo y asociados al confinamiento. En este contexto, el análisis de la densidad electrónica resulta útil para comprender los cambios en las propiedades electrónicas de un adsorbato cuando está confinado dentro de un espacio microporoso, y revela cómo el espacio confinado influye en el modo de adsorción de acuerdo con su distribución topológica de la estructura del catalizador, proporcionando información sobre la actividad catalítica. Trabajos previos en sistemas que involucran zeolitas han demostrado que el análisis de la densidad

electrónica utilizando la teoría cuántica de átomos en moléculas permite establecer criterios para distinguir las interacciones asociadas con los efectos de confinamiento de aquellas asociadas con la reacción en sí misma. (Zalazar, Cabral et al. 2018, Zalazar, Paredes et al. 2018, Romero Ojeda, Gomes et al. 2024) Esta distinción ayudó a evaluar cómo los efectos de confinamiento afectan las energías de reacción y adsorción que involucran diferentes catalizadores de zeolita

En este capítulo se estudia desde el punto de vista estructural y energético, la adsorción del Br-MC en tres zeolitas de diferente topología: H-MOR, H-BEA y H-FAU. A través del análisis QTAIM se discute el rol del efecto de confinamiento en las mismas, cuantificando y caracterizando las interacciones adsorbato-catalizador para lograr discriminar las que son propias de la adsorción y las asociadas al efecto de confinamiento.

2. Metodología

2.1. Modelado de las zeolitas ácidas

Las estructuras cristalinas de las zeolitas se tomaron de la base de datos de zeolitas *International Zeolite Association* (IZA), (Baerlocher and McCusker) se armaron los agregados de 72 átomos T (T=Si, Al) para MOR, 52 átomos T para BEA y 84 átomos T para FAU. El sitio ácido de Brønsted (SAB) del catalizador fue formado mediante el intercambio de un átomo de Si por un átomo de Al en la posición T más energéticamente estable sobre la intersección de los canales de la zeolita, lo que otorga una carga negativa a la estructura que se compensa mediante la adición de un átomo de hidrógeno (H) sobre un oxígeno (O_i) adyacente al Al. El sitio activo se posicionó en T4 para MOR (en la intersección entre el canal de 12 anillos (12MR) y las del bolsillo lateral de 8MR), en la intersección del canal para BEA (T9) y en el sitio T1 para FAU. Las zeolitas ácidas formadas se denominan H-MOR, H-BEA y H-FAU. (Brändle and Sauer 1998, Boronat, Viruela et al. 2004, Dominguez-Soria, Calaminici et al. 2007) Los tres modelos de agregados se saturaron con átomos de hidrógeno para evitar enlaces colgantes, que fueron fijados a una distancia de 1,47 Å orientados a su posición cristalográfica. En la Tabla 4.1 se detallan las zeolitas ácidas trabajadas, H-MOR consta de 253 átomos para el agregado de 72T siendo su composición total H₇₂O₁₉₇Si₁₇₁Al(OH), H-BEA consta de 52 átomos T H₆₂O₇₂Si₅₁Al(OH) y H-FAU está compuesto por 289 átomos H₇₂O₁₃₂Si₈₂Al(OH). De esta forma, todos los modelos aseguran la inclusión del sitio ácido más estable y el canal/cavidad de confinamiento. Los modelos de agregados H-BEA y H-FAU fueron estudiados previamente (Gomes, Zalazar et al. 2017, Zalazar, Cabral et al. 2018)

Tabla 4.1. Modelos de agregados trabajados

Zeolita	Agregados	Fórmula molecular	Número de átomos
H-MOR	72 T	H ₇₂ O ₁₀₇ Si ₇₁ Al(OH)	253
H-BEA	52 T	H ₆₂ O ₇₂ Si ₅₁ Al(OH)	188
H-FAU	84 T	H ₇₂ O ₁₃₂ Si ₈₂ Al(OH)	289

2.2. Búsquedas de mínimos: método ONIOM

Inicialmente el método ONIOM fue aplicado para predecir las geometrías de las diferentes estructuras de las moléculas estudiadas. Se utilizó un sistema subdividido en dos capas, para la capa a nivel alto de teoría se usó M06-2X/6-31G(d), mientras que la capa a nivel bajo se calcula con el método semiempírico PM6. (Stewart 2007, Stewart 2008, Dinda, Govindasamy et al. 2014)

La capa interna tratada a alto nivel incluye el sitio ácido y el anillo del canal principal de H-MOR y de la intersección de canales para H-BEA y H-FAU. Las relajaciones geométricas para la optimizaciones a alto nivel se realizaron en el modelo H-BEA en 18 átomos T [$\text{Si}_{18}\text{O}_{19}\text{Al}(\text{OH})$], 16T para H-MOR [$\text{Si}_{15}\text{O}_{16}\text{Al}(\text{OH})$] y 14T para H-FAU [$\text{Si}_{13}\text{O}_{15}\text{Al}(\text{OH})$] que en todos los casos incluye a los átomos enlazados al Al del sitio activo y el anillo / cavidad principal. Para preservar la integridad de la zeolita durante las optimizaciones y tener en cuenta el efecto de confinamiento, los átomos de la zeolita tratadas a alto nivel fueron relajados durante la optimización de geometrías, mientras que el resto de los átomos tratados a bajo nivel fueron fijados en su posición cristalográfica. Las moléculas huéspedes se trataron al mismo nivel M06-2X/6-31G(d) y relajadas durante las optimizaciones geométricas. El esquema se denominó ONIOM M06-2X/6-31G(d):PM6, dicha metodología ha sido ampliamente utilizado en trabajos previos que involucran reacciones dentro de zeolitas. (Boronat, Viruela et al. 2004, Boronat, Concepción et al. 2005, Franco, Rosenbach et al. 2008, Gonçalves, Pinto et al. 2008, Mota and Rosenbach Jr 2011, Fernandes, Rocha et al. 2012, Chung, Sameera et al. 2015, Gomes, Zalazar et al. 2017, Gomes, Dal Pozzo et al. 2019)

2.3. Optimizaciones geométricas y análisis de puntos estacionarios

Una vez encontradas las estructuras más estables, se volvieron a optimizar las geometrías a nivel DFT utilizando el funcional M06-2X (Zhao and Truhlar 2008) y el conjunto de funciones base 6-31G(d). Los átomos que fueron optimizados a bajo nivel se mantuvieron fijos en su posición cristalográfica para evitar la deformación de la red.

Las estructuras fueron confirmadas como mínimos mediante el cálculo de la matriz Hessiana y el análisis de los modos normales de vibración. Todos los cálculos teóricos fueron llevados a cabo utilizando el programa Gaussian09. (Frisch, Trucks et al. 2009)

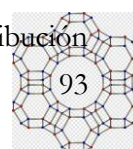
Las energías de adsorción (E_{ads}) de las especies estudiadas sobre la superficie del catalizador fueron calculadas tomando como referencia a la suma de las energías del reactivo y catalizador:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{complejo adsorbido}} - (E_{\text{reactivo}} + E_{\text{catalizador}})$$

Donde $E_{\text{complejo adsorbido}}$ representa la energía total del complejo molécula reactiva más zeolita ácida.

2.4. Análisis de la densidad electrónica

En el contexto de la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas, QTAIM (Bader 1990, Popelier 2000, Matta and Boyd 2007), el estudio electrónico se realizó mediante el análisis topológico de la distribución



de densidad de carga electrónica $\rho(\mathbf{r})$. Las funciones de onda para el análisis de las densidades electrónicas se obtuvieron a nivel M06 con la función base 6-31++G(d,p) utilizando el programa Gaussian09.(Frisch, Trucks et al. 2009)

Los cálculos derivados de la densidad electrónica y su Laplaciano se realizaron con el programa AIMAll (Keith 2013) Los mapas del potencial electrostático molecular (PME) se realizaron con el mismo programa usando un isocontorno de 0,001 u.a. de densidad electrón y las cargas atómicas netas de Bader se determinaron en átomos seleccionados.

3. Discusión y Resultados

3.1. Adsorción del Bromometilciclopropano

En una reacción catalítica, el primer paso es la adsorción física del reactivo en la superficie del catalizador. Primeramente, se analizó la estabilidad de los conformeros aislados del Bromometilciclopropano que se esquematizan en la **Figura 4.1**. En la **Tabla 4.2** se presentan las energías relativas y las distancias de enlace principales de cada conformero. El compuesto Br-MC-2 es 0,36 kcal/mol más estable respecto a los conformeros Br-MC-1 y el Br-MC-3.

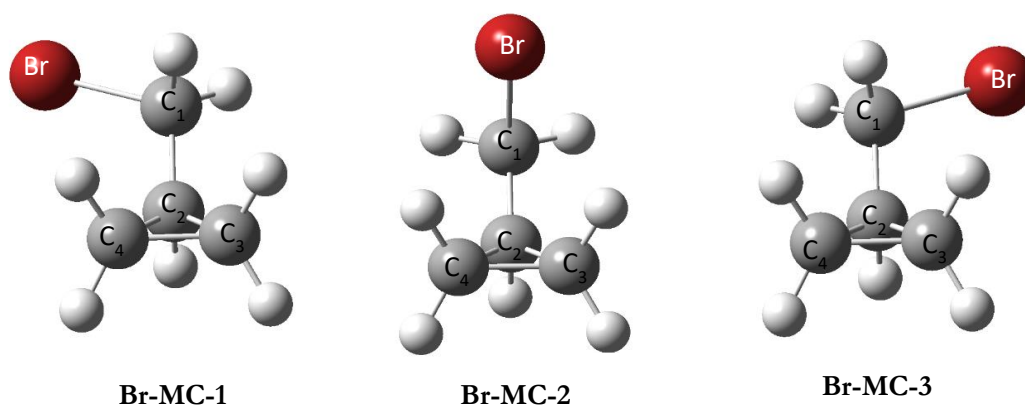


Figura 4.1 Estructuras optimizadas de los conformeros del Bromo metilciclopropano (Br-MC) a nivel M06-2X/6-31G(d).

Tabla 4.2: Energías relativas en kcal.mol⁻¹ de los conformeros del Bromometilciclopropano y distancias de enlace de los principales átomos en Å.

	Br-MC-1	Br-MC-2	Br-MC-3
E_{relativa} (kcal/mol)	0,36	0,00	0,36
Distancias de enlace (Å)			
C ₁ -C ₂	1,50	1,51	1,50
C ₂ -C ₃	1,51	1,50	1,50
C ₃ -C ₄	1,50	1,50	1,50
C ₄ -C ₂	1,50	1,50	1,51
C ₁ -Br	1,97	1,96	1,97

Dado que el Br-MC-1 y el Br-MC-3 son isómeros quirales y energéticamente iguales, los análisis posteriores se realizaron considerando solo uno de ellos.

En la **Figura 4.2** se observan los mapas de potencial electrostático calculados montados sobre la densidad electrónica para la zeolita ácida H-MOR y el Br-MC reactivo. El valor del potencial electrostático se estableció para ambas estructuras entre $-27,97 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (rojo) a $+68,97 \text{ kcal mol}^{-1}$ (azul), correspondientes a los mínimos y máximos del potencial electrostático de la zeolita. Las regiones más negativas (regiones rojas) se localizan sobre los átomos de oxígeno dentro de la cavidad del catalizador donde se concentra la densidad de electrones, y la región más positiva (región azul) se localiza sobre el SAB de la zeolita donde hay baja densidad de electrones. En el Br-MC se puede observar que surge una heterogeneidad de la distribución electrónica del átomo de halógeno, es decir, puede visualizarse como una región positiva levemente positiva de color verde localizada sobre el halógeno en la dirección del enlace C-Br la cual se atribuye a la existencia de un “agujero- σ ”. Esta deficiencia electrónica (en la región axial) es compensada por un “cinturón rico en electrones” en la región ecuatorial (rojo en la **Figura 4.2**) que le permite establecer “interacciones laterales” con electrófilos, al mismo tiempo que establece “interacciones frontales” con nucleófilos, a través del agujero- σ . El halógeno manifiesta su comportamiento dual, como electrófilo y como nucleófilo. La comprensión de los sitios de adsorción en las zeolitas ácidas es crucial para predecir y controlar las reacciones catalíticas que ocurren en su interior. De este modo, se predice que la molécula reactiva se acomodará en la superficie del catalizador de forma que el cinturón rico en electrones del Br interaccione con el SAB de la zeolita.

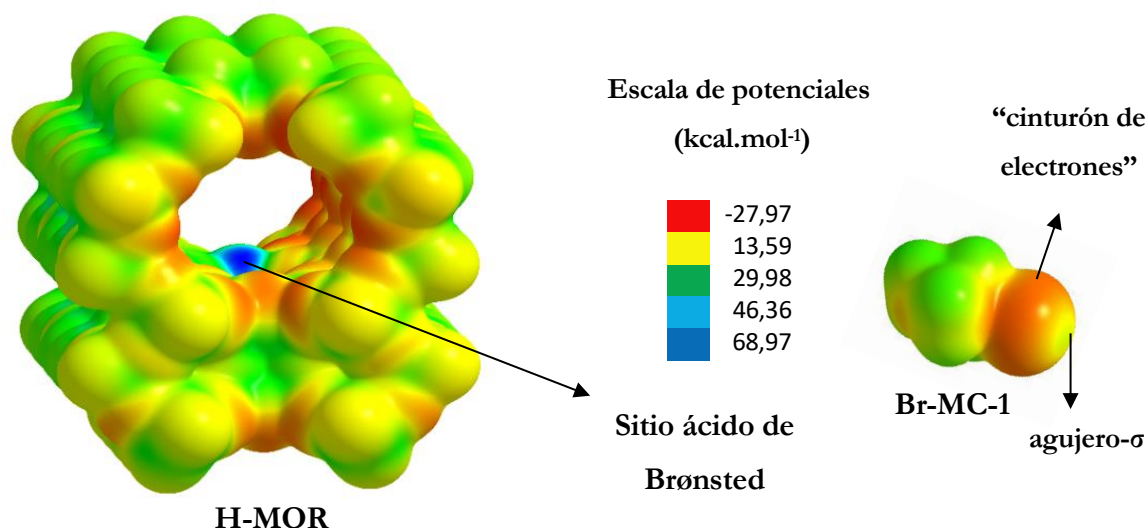


Figura 4.2: Mapa de potencial electrostático montado sobre una isosuperficie de densidad electrónica a 0,001 u.a. calculado a nivel M062X/6-31++G(d,p) Con código de colores se indica la correspondiente escala de potenciales en el rango de $-27,97 \text{ kcal/mol}$ (rojo) a $68,97 \text{ kcal/mol}$ (azul).

Las estructuras más estables de los dos conformeros adsorbidos sobre la superficie del catalizador se presentan en la **Figura 4.3**, ambas estructuras difieren en energías en 0,03 kcal/mol, energías que fueron obtenidas a nivel ONIOM (M06-2X/6-31G(d):PM6). Un primer análisis de las distancias de interacción del Br con el sitio ácido de Brønsted (H_z) y el sitio básico (O_2) adyacente al átomo de Al, revela que en sendos sitios la interacción se da con el cinturón rico en electrones del Br, sin embargo, se acomodan de manera diferente dentro del poro. Ambas distancias de interacción entre el SAB y el átomo de Br se encuentran dentro del rango $d(O_z-H_z \cdots Br)$ 2,2 – 2,5 Å, que de acuerdo a la clasificación de Steiner se pueden considerar como interacciones de enlace de hidrógeno fuertes. (Steiner 2002) El Br actúa como aceptor de protones, siendo más corta la distancia en Br-MC_{ads}-1 respecto a Br-MC_{ads}-2, 2,25 Å vs 2,40 Å respectivamente. En cambio, las distancias de interacción del Br con el sitio básico (O_2), para el complejo Br-MC_{ads}-1 la distancia $d(O_2 \cdots Br)$ es de 3,39 Å y de 3,30 Å para el complejo Br-MC_{ads}-2.

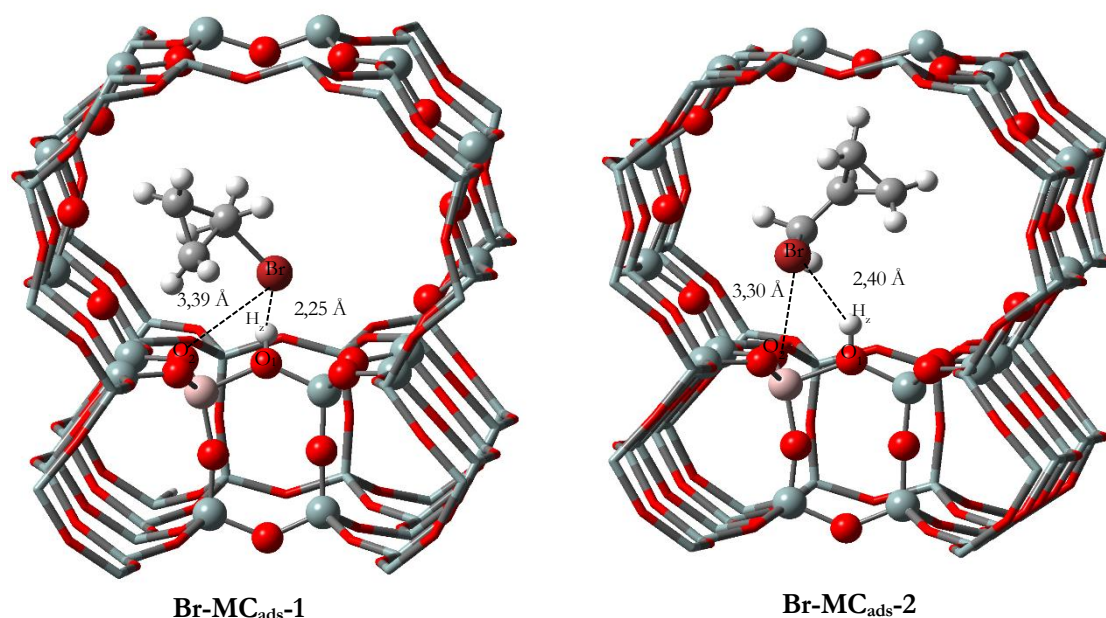


Figura 4.3. Complejos adsorbidos obtenidos a nivel ONIOM (M06-2X/6-31G(d):PM6).

Se representa con esferas y varillas los átomos tratados a alto nivel. Se omitieron átomos terminales.

Cuando se analizan los complejos a nivel M06-2X/6-31G(d) las energías son -26,68 kcal/mol y -23,04 kcal.mol⁻¹, y la diferencia energética de 3,64 kcal/mol, es superior a los resultados encontrados con el método ONIOM, donde casi no había diferencias significativas. En la **Tabla 4.3**, se observa un estiramiento del enlace O-H_z del sitio ácido del catalizador en ambos complejos adsorbidos, como así también un desplazamiento negativo de la frecuencia de vibración ($\Delta\nu_{OH}=418\text{ cm}^{-1}$ y 103 cm^{-1}). El Br-MC_{ads}-1 resulta ser más estable energéticamente ya que se acomoda más cerca del sitio ácido lo que contribuye a la estabilización del complejo por interacciones más fuertes. A continuación, se discutirá la adsorción del Br-MC en las zeolitas H-MOR, H-BEA y H-FAU, cuyas estructuras más estables se obtuvieron realizando la misma secuencia de análisis detallada para la adsorción en H-MOR.

Tabla 4.3: Principales parámetros geométricos del sitio ácido, distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) y frecuencias de vibración νOH (cm^{-1}) para las especies H-MOR y Br-MC_{ads} obtenidas a nivel M06-2X/6-31G(d).

Especies	Distancias de Enlace (Å)			Ángulo (°)	Frecuencia ^a (cm^{-1})
	d(O ₁ -H)	d(Al-O ₁)	d(O ₁ -Si)	<AlO ₁ Si>	νOH
H-MOR	0,976	1,896	1,702	136	3675
Br-MC _{ads} 1	1,001	1,861	1,683	133	3246
Br-MC _{ads} 2	0,982	1,886	1,695	134	3573

^a Frecuencias escaladas utilizando un factor de frecuencia de 0,987. (Kesharwani, Brauer et al. 2015)

3.2. Estudio comparativo del efecto de confinamiento en diferentes zeolitas

En la **Figura 4.4**, se observan las estructuras más estables encontradas para la adsorción del Br-MC en las zeolitas H-MOR, H-BEA y H-FAU. En la **Tabla 4.4** se reportan las energías de adsorción para los tres complejos obtenidas a nivel M06-2X/6-31G(d) y las distancias de interacción del átomo del Br con el sitio ácido de Brønsted (H_z) y el sitio básico (O₂). Se observa que el reactivo se acomoda diferente en las tres zeolitas y que las energías de adsorción siguen el siguiente orden de estabilidad H-MOR (-26,68 kcal/mol) > H-BEA (21,22 kcal/mol) > H-FAU (-19,73 kcal/mol).

Tabla 4.4. Energías de adsorción obtenidas a nivel M06-2X/6-31G(d) y distancias de interacción entre el Br y los átomos H_z y O₂ de la zeolita ácida.

	H-MOR	H-BEA	H-Y
Energías de adsorción (E _{ads})	-26,68 kcal/mol	-21,22 kcal/mol	-19,73 kcal/mol
Distancia Br...H _z	2,22 Å	2,16 Å	2,49 Å
Distancia Br...O ₂	3,31 Å	3,37 Å	4,52 Å

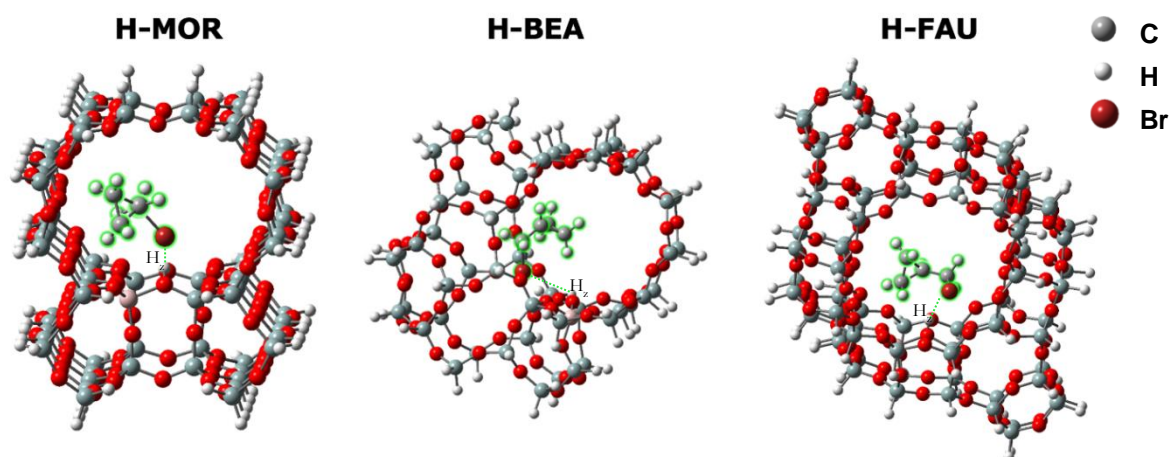


Figura 4.4: Estructuras encontradas para la adsorción del Bromometilciclopropano en H-MOR, H-BEA y H-FAU calculadas a nivel M06-2X/6-31G(d).

Tanto en H-BEA como en H-MOR, el adsorbato se acomoda sobre los sitios ácidos y básicos de la zeolita, sin embargo, la distancia de interacción con el SAB es más corta para el complejo adsorbido en H-BEA que tiene un diámetro de poro más pequeño, aunque el tamaño de la cavidad disponible es similar en ambas estructuras (6,7 Å y 6,68 Å respectivamente). En H-FAU que posee una cavidad mucho mayor (11,35 Å) el reactivo se acomoda de manera diferente, dado que se encuentra más desplazado hacia el sitio ácido de la zeolita. La distancia $Br \cdots H_z$ aumenta a 2,49 Å, como así también la distancia $Br \cdots O_2$ aumenta a 4,52 Å, en comparación a H-MOR (3,31 Å) y H-BEA (3,37 Å), en donde la molécula reactiva se acomoda más cerca de los sitios activos. Desde el punto de vista de la estructura de cada zeolita y analizando el tamaño de diámetro de poro y tamaño de la cavidad, una primera aproximación es que la molécula reactiva se estabiliza cuánto más estrecho es el espacio dentro del poro/cavidad, esto es cuanto mayor es el efecto de confinamiento. Otra observación importante de destacar es que H-BEA y H-FAU, el complejo adsorbido adquiere la conformación del Br-MC-2, es decir el adsorbato se reacomoda para interactuar con el sitio activo y logra estabilizarse de acuerdo a la topología disponible en la superficie. La correspondencia estructural entre la molécula huésped y la estructura porosa es ampliamente diferente y se encuentra relacionada con el efecto de confinamiento que posee cada estructura particular de zeolita. Para profundizar, en el desarrollo de esta tesis se busca cuantificar el efecto de confinamiento en estos sistemas mediante el análisis QTAIM. El mismo nos permite cuantificar la fortaleza de las interacciones adsorbato-catalizador, y discriminar así las interacciones asociadas al proceso de adsorción y al efecto de confinamiento. A continuación, se discuten la naturaleza de las interacciones adsorbato-catalizador por medio de un análisis topológico de la densidad electrónica. $[\rho(r)]$.

Análisis de las interacciones adsorbato-catalizador

En la **Figura 4.5** se ilustran las interacciones adsorbato-catalizador obtenidas a partir de la superposición estructural de los puntos críticos de enlace analizados (PCE) y las estructuras optimizadas para la adsorción del Br-MC en H-MOR, H-BEA y H-FAU calculadas a nivel M062X/6-31++G(d,p) y en la **Tabla 4.5** se detallan los parámetros topológicos en u.a. de densidad electrónica $[\rho(r)]$, Laplaciano de la densidad electrónica $[\nabla^2\rho(r)]$ y energía total $[H(r)]$. Se definen como interacciones primarias de adsorción a aquellas dadas entre cualquiera de los átomos de la molécula reactiva y el sitio ácido de Brønsted (H_z) o con los sitios básicos (O_2 y O_3) adyacentes al átomo de Al (color azul en **Figura 4.5**), las interacciones secundarias, por otro lado, son las interacciones más débiles entre el adsorbato y los átomos de las paredes de la zeolita y están relacionadas con los efectos de confinamiento (color celeste en **Figura 4.5**). (Romero Ojeda, Gomes et al. 2024)

Las interacciones primarias se indican y se resaltan en color azul en la **Figura 4.5** y **Tabla 4.5** respectivamente. En las tres zeolitas analizadas se observa que la principal interacción debida a la

adsorción física del reactivo se da entre el cinturón de electrones del átomo Br y el protón del sitio ácido de la zeolita, dicha interacción se denomina $O_1-H_z \cdots Br$. Se puede observar que tanto en la zeolita H-MOR como en H-BEA esta interacción presenta características de un enlace covalente [$\nabla^2\rho(r)>0$ y $H(r)<0$] aportando con un 24,6% de la densidad electrónica total en H-MOR y un 34,4 % para H-BEA. Por el contrario, en la zeolita H-FAU, la misma interacción ($O_1-H_z \cdots Br$) presenta una distancia mayor y posee características de una interacción débil de tipo van der Waals aportando solamente un 17,2% de la densidad electrónica total. Los porcentajes fueron obtenidos a partir de la relación: $\frac{\rho_i(r)}{\rho_T(r)} * 100\%$.

En H-MOR, las cuatro interacciones primarias aportan a un 47% de la densidad electrónica total de las interacciones adsorbato-catalizador, en H-BEA las tres interacciones con los sitios activos aportan a un 47,7 % y en H-FAU cuatro interacciones aportan a un 40,4%. Dichos porcentajes fueron calculados teniendo en cuenta la sumaria de las densidades electrónicas individuales en cada PCE de las interacciones primarias con respecto a la densidad total.

Por otra parte, en cuánto a las interacciones asociadas al efecto de confinamiento (celeste en la **Figura 4.5**), se observa también que el átomo de Br, a través de su “agujero - σ ” interacciona con otros átomos de oxígeno (O_z) de la estructura cristalina de la zeolita, denominadas interacciones $C-Br \cdots O_z$. Dichas interacciones caen en el rango de 3,16 y 4,01 Å de distancia y presentan características de interacciones débiles del tipo van der Waals. Cabe destacar que en la zeolita H-FAU se pueden apreciar un mayor número de interacciones de este tipo, siendo tres en H-FAU, dos en H-BEA y una en H-MOR. El resto de las interacciones asociadas al confinamiento en su mayoría son del tipo $C-H \cdots O_z$, en las cuales los H de la molécula reactiva interaccionan con los oxígenos de las paredes de la estructura de la zeolita. La sumatoria de las interacciones asociadas al efecto de confinamiento aportan a un 53% de la densidad electrónica total para H-MOR, 52,3 % para H-BEA y casi un 60% para H-FAU.

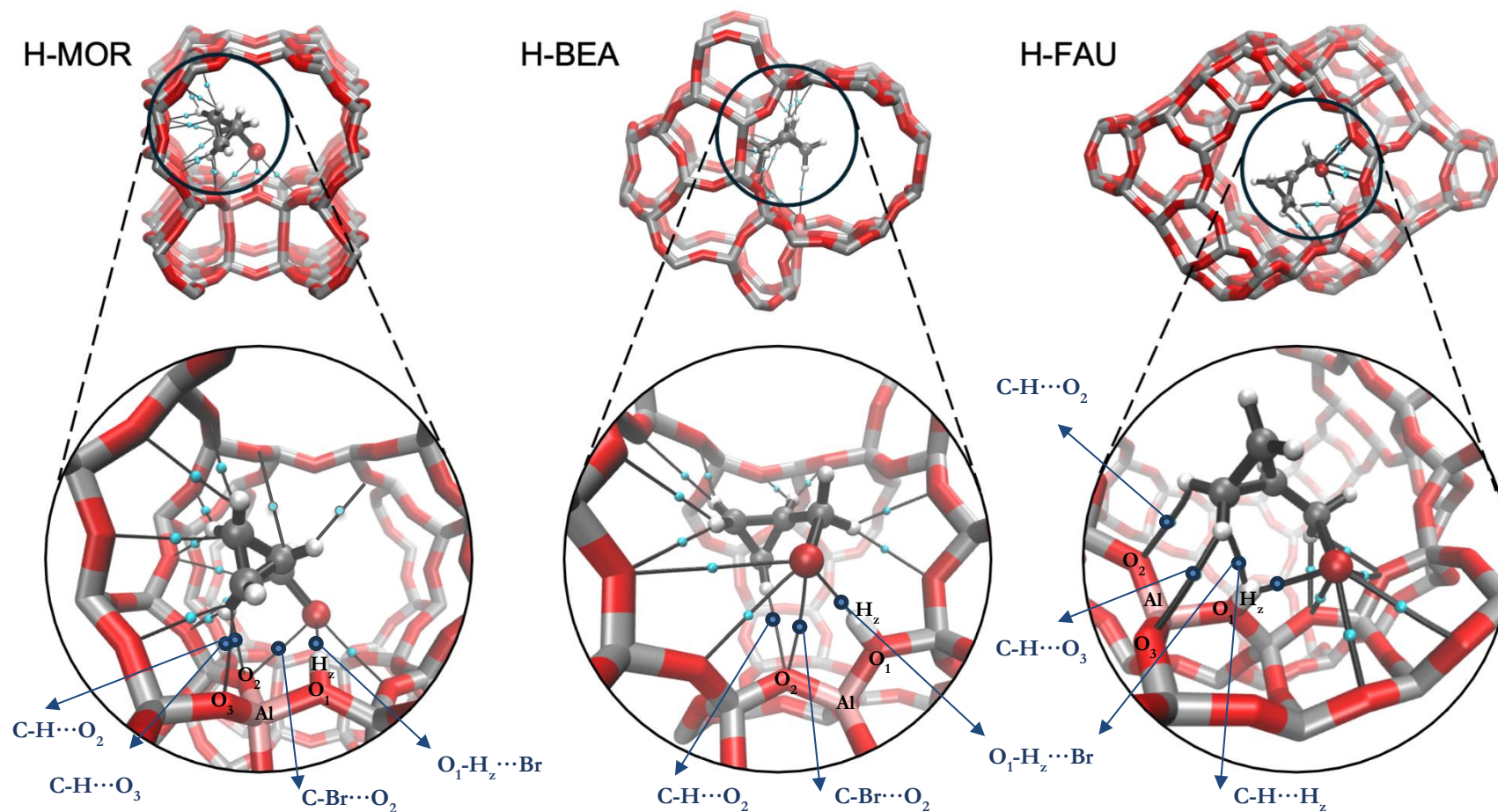
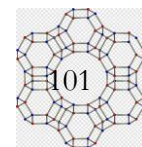


Figura 4.5: Superposición estructural de los puntos críticos de enlace analizados (PCE) y las estructuras optimizadas para la adsorción del Bromometilciclopropano en H-MOR, H-BEA y H-FAU calculadas a nivel M062X/6-31++G(d,p).

Tabla 4.5. Distancias de enlace d (Å) y propiedades topológicas locales^a (u.a) de la distribución de la densidad de carga electrónica $\rho(\mathbf{r})$ calculada en la posición de los puntos críticos de enlace de las interacciones adsorbato – catalizador del Bromometilciclopropano en las zeolitas ácidas H-MOR, H-BEA y H-FAU.

H-MOR					H-BEA				H-Y			
Interacción	d (Å)	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	$H(\mathbf{r})$	d (Å)	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	$H(\mathbf{r})$	d (Å)	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	$H(\mathbf{r})$
O ₁ -H _z ⋯Br	2,22	0,0284	0,0569	-0,0012	2,16	0,0323	0,0600	-0,0021	2,49	0,0159	0,0424	0,0004
C-Br⋯O ₂	3,32	0,0095	0,0291	0,0006	3,37	0,0087	0,0263	0,0006	-	-	-	-
C-H⋯O ₂	2,66	0,0077	0,0271	0,001	2,87	0,0041	0,0164	0,0009	2,70	0,0075	0,0276	0,0011
C-H⋯O ₃	2,73	0,0087	0,0333	0,0014	-	-	-	-	2,85	0,0053	0,0189	0,0010
C-H⋯H _z	-	-	-	-	-	-	-	-	2,12	0,0086	0,0327	0,0015
C-Br⋯O _z	3,36	0,0081	0,0256	0,0007	3,53	0,0054	0,0183	0,0007	3,16	0,0131	0,0411	0,0007
					4,01	0,0023	0,0087	0,0005	3,45	0,0071	0,0227	0,0008
									3,53	0,0069	0,0220	0,0008
									3,14	0,0114	0,0382	0,0010
C-H⋯O _z	2,82	0,0065	0,0243	0,0011	2,70	0,0060	0,0227	0,0009	2,49	0,0100	0,0361	0,0008
	2,58	0,0081	0,028	0,0076	2,62	0,0074	0,0272	0,0009	2,76	0,0066	0,0263	0,0012
	2,80	0,0051	0,019	0,0009	2,93	0,0034	0,0144	0,0008	-	-	-	-
	2,98	0,0035	0,014	0,0008	2,82	0,0047	0,0187	0,0009	-	-	-	--
	2,48	0,0099	0,033	0,0005	2,90	0,0036	0,0150	0,0008	-	-	-	-
	2,59	0,0078	0,028	0,0008	2,92	0,0037	0,0152	0,0008	-	-	-	-
	2,94	0,0044	0,0167	0,0008	2,71	0,0064	0,0244	0,0010	-	-	-	-
	3,25	0,0028	0,0105	0,0006	2,67	0,0065	0,0237	0,0009	-	-	-	-
	3,75	0,0006	0,0028	0,0002	2,67	0,0065	0,0237	0,0009	-	-	-	-
	4,99	0,00006	0,0002	0,00001								
O _z ⋯C	3,43	0,0043	0,0156	0,0007								
Densidad total	0,1155				0,0946				0,0923			
$[\rho_{\text{T}}(\mathbf{r})] = \sum \rho_i(\mathbf{r})$												

^aDensidad electrónica $[\rho(\mathbf{r})]$, Laplaciano de la densidad electrónica $[\nabla^2\rho(\mathbf{r})]$ y Energía total $[H(\mathbf{r})]$.

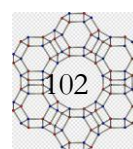


Si bien la diferencia de energías de adsorción halladas entre las zeolitas H-BEA y H-FAU es pequeña 1,49 kcal.mol⁻¹, a partir del análisis de la densidad electrónica se observa que se ve más favorecido que se produzca la adsorción en la zeolita H-BEA que también tiene un diámetro de poro más pequeño por lo que la molécula reactiva se encuentra más confinada. Sin embargo, al comparar H-MOR con H-BEA, la diferencia energética es de 1,84 kcal/mol más favorable energéticamente para H-MOR, pero a pesar de que H-MOR posee un diámetro de poro más grande, el análisis de densidad electrónica explica por qué resulta ser más estable la adsorción en H-MOR, y es debido al número de interacciones totales adsorbato-catalizador que contribuyen al efecto de confinamiento que se da dentro de la zeolita. Similares resultados fueron encontrados recientemente con un estudio teórico-experimental para la adsorción de ácido acético como molécula modelo de ácidos grasos libres en cuatro tipos de zeolitas ácidas (H-ZSM-5, H-Beta, H-Y y H-MOR). Se observó que la interacción del ácido acético entre las diferentes zeolitas ácidas sigue el orden de H-MOR > H-ZSM-5 > H-Beta > H-Y. La adsorción de ácido acético dentro de H-ZSM-5 y H-MOR permite maximizar las interacciones con las paredes de la zeolita, lo que resulta en una estabilización adicional en el proceso de adsorción. En contraste, para las zeolitas H-Beta y H-Y, el efecto de confinamiento en la molécula de ácido acético es pequeño y la energía de adsorción está relacionada con las interacciones en el sitio activo. (Romero Ojeda, Gomes et al. 2024)

Otro estudio previo teórico experimental, sobre la influencia de las propiedades físico-químicas de las zeolitas H-MOR en el mecanismo de adsorción de ácidos grasos y su esterificación, confirma que en la zeolita ácida tratada a bajas temperaturas, posee una mayor densidad de sitios ácidos favoreciendo la adsorción de los grupos carboxílicos de los ácidos grasos preferentemente en el sitio ácido de la zeolita y las colas hidrofóbicas del ácido graso tienden a interactuar con los oxígenos de las paredes de la zeolita. (Isernia 2014)

Laplaciano de la densidad electrónica

A continuación, se consideran y discuten en detalle los puntos críticos (PCs) respecto al átomo de Br del Bromometilciclopropano en H-MOR obtenidos a partir de cálculos de la topología de la densidad electrónica. En la **Figura 4.5** se observó el átomo de Bromo interactúa con cuatro átomos: (i) el átomo de carbono en el enlace C-Br, (ii) el protón de la zeolita (H_z) unido al oxígeno del sitio ácido de Brønsted (O₁), (iii) el oxígeno básico del puente Al-O-Si (O₂) y (iv) un átomo de oxígeno de la red de la zeolita (O_z). El enlace C-Br es claramente un enlace covalente [$\rho(\mathbf{r}) = 0,1346$; $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$ y $H(\mathbf{r}) < 0$]. La principal interacción O₁-H_z...Br, relacionada con la adsorción en el sitio ácido de Brønsted de la zeolita, muestra características de interacciones de capa cerrada con altos valores de la densidad electrónica con cierto carácter covalente [$H(\mathbf{r}) < 0$]. La interacción C-Br...O₂, donde los átomos de Bromo interactúan con el oxígeno básico, también está asociada con el fenómeno de adsorción, y la interacción C-Br...O_z (relacionada con los efectos de confinamiento) muestra valores bajos de $\rho(\mathbf{r})$ asociada con enlaces de halógeno. (Bui, Dahaoui et al. 2009)



La **Figura 4.6** muestra al complejo adsorbido a través de una representación de la envolvente del Laplaciano de la densidad de carga de electrones, $\nabla^2\rho(r)$, dónde se visualizan los sitios reactivos del adsorbato. Mediante el análisis del Laplaciano se pueden identificar regiones de concentración de carga local [$\nabla^2\rho(r) < 0$] y regiones de disminución de carga local [$\nabla^2\rho(r) > 0$]. La escala de color azules "fríos" corresponde a una disminución de carga, mientras que las rojas "calientes" una concentración de carga. La transición de verde a amarillo corresponde a la inflexión entre la disminución y concentración de cargas, y el blanco denota las concentraciones más altas. (MacDougall and Henze 2001, MacDougall, Henze et al. 2016)

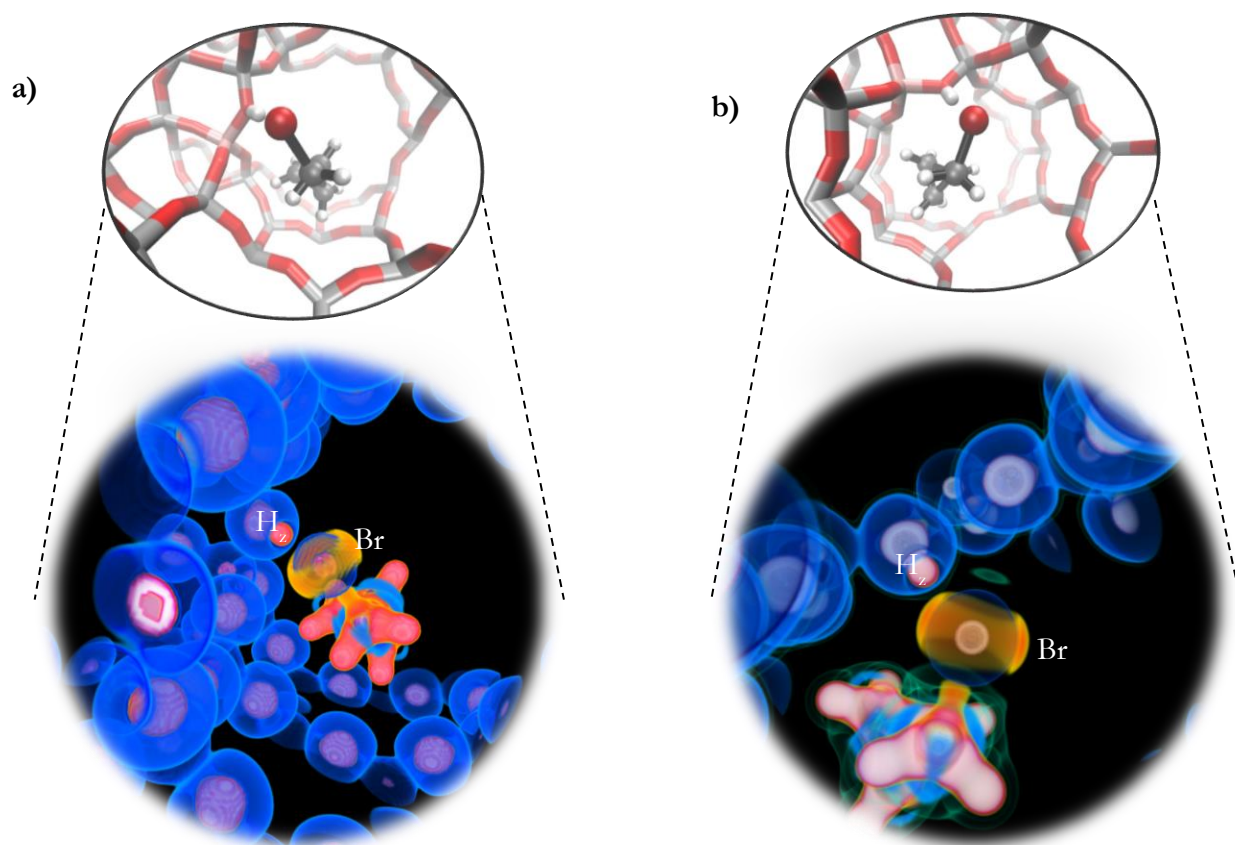


Figura 4.6: Distintas vistas de la representación de la envolvente del Laplaciano de la densidad de carga $\nabla^2\rho(r)$ para el BrMC adsorbido en H-MOR.

La distribución electrónica entorno al Br se polariza en la dirección del enlace C-Br, generando una depresión de carga en el punto opuesto, lo que anteriormente denominamos “agujero- σ ”, esta región positiva se observa de color azul. A su vez, mediante esta representación se puede observar mejor el “cinturón rico en electrones” en la región ecuatorial (naranja en la **Figura 4.6**) que permite establecer interacciones laterales con electrófilos, como el protón ácido de la zeolita (H_z). Al mismo tiempo que establece interacciones frontales con nucleófilos, a través del agujero sigma o “ σ -hole”, la cual se observa el sitio reactivo (verde) en la **Figura 4.6 (b)**, asociado con el enlace halógeno del bromo con la pared de zeolita.

4. Conclusión preliminar

El efecto de confinamiento en las zeolitas está estrechamente vinculado a la estructura del catalizador, facilitando la estabilización de los adsorbatos dentro de los poros y cavidades. La estabilidad energética sigue el siguiente orden $\text{H-MOR} > \text{H-BEA} > \text{H-FAU}$. La preferencia por la adsorción de Bromometilciclopronano es notablemente más pronunciada en la zeolita H-MOR, la cual posee un diámetro de poro intermedio entre H-BEA y H-FAU. Un análisis detallado de la densidad electrónica en las tres zeolitas reveló que existen 16 interacciones adsorbato catalizador en H-MOR, 13 en H-BEA y 10 en H-FAU. Las interacciones primarias asociadas al proceso de adsorción se establecieron como aquellas que interaccionan con el sitio ácido de Brønsted (H_z) y con los oxígenos adyacentes al átomo de Al. Se encontraron cuatro interacciones asociadas al proceso de adsorción en H-MOR, tres en H-BEA y cuatro en H-FAU, que aportan un 47%, 47,7% y 40,6% de la densidad electrónica total respectivamente. La principal interacción de adsorción se da en las tres zeolitas es entre el “cinturón rico en electrones” del Br y el protón del sitio ácido de la zeolita (H_z). La mayor incidencia de interacciones débiles entre el adsorbato y el catalizador está directamente relacionada con el confinamiento, lo que aumenta la estabilidad de los complejos adsorbidos a mayor número de interacciones de confinamiento.

Por otra parte, a partir del análisis del Laplaciano de la densidad electrónica se destaca la versatilidad de los enlaces halógenos, evidenciando cómo un átomo de bromo puede participar en distintos tipos de enlaces.

Este estudio contribuye al campo de la catálisis de zeolitas, al proporcionar una base para investigaciones futuras que exploren la correlación entre la topología de las zeolitas, los modos de adsorción y los efectos de confinamiento. Este conocimiento será crucial para diseñar y elegir los catalizadores de zeolitas para aplicaciones específicas, con repercusiones significativas en la mejora de la eficiencia y selectividad de diversos procesos químicos.

CONCLUSIONES FINALES

Una sociedad sostenible en el futuro dependerá de usar productos químicos y procesos que sean amigables con el medio ambiente. Para lograr este objetivo, es necesario aplicar los principios de la química verde, pensando en cómo obtener productos de manera más ecológica. Esto implica cambiar la forma en que diseñamos los catalizadores, los productos y los procesos, desde el nivel molecular hasta la gran escala.

En el afán de buscar catalizadores heterogéneos que sean eficientes y específicos para la producción de un determinado producto, es clave realizar un modelado previo.

En el desarrollo de esta tesis se logró alcanzar un profundo entendimiento de los mecanismos moleculares que subyacen a la catálisis heterogénea tanto en sistemas mesoporosos como microporosos, y en diversas etapas clave de la catálisis: adsorción, formación de intermediarios y mecanismos de reacción. Ello ha sido posible mediante el estudio teórico con métodos de estructura electrónica y empleando además la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas de Bader.

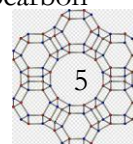
En primer lugar, se estudió la reacción de metanol y acetato de etilo como modelo de reacción de transesterificación de aceites vegetales sobre el catalizador $[\text{CTA}^+]\text{-SI-MCM-41}$ que ha sido probado experimentalmente en reacciones de transesterificación de aceites vegetales con buenos rendimientos. Se logró validar con éxito el modelo teórico con estudios FTIR al comparar las frecuencias vibracionales teóricas y experimentales del catalizador calcinado SI-MCM-41 y no calcinado $[\text{CTA}^+]\text{-SI-MCM-41}$. Además, se dió respuesta al rol que se atribuye al par iónico $(\equiv\text{SiO})(\text{CTA}^+)$ en la actividad catalítica. El catalizador $[\text{CTA}^+]\text{-SI-MCM-41}$ presenta un sitio bifuncional, con características ácidas y básicas que se mantiene unido por interacciones. De esta forma, los reactivos logran adsorberse de manera concertada, el centro básico polariza el metanol y el centro ácido polariza el carbonilo del acetato de etilo siguiendo un mecanismo de sitio dual. Dicho mecanismo fue verificado con espectroscopía FTIR y el cálculo de las vibracionales teóricas del complejo adsorbido. El análisis QTAIM permitió cuantificar las interacciones adsorbato-catalizador que contribuyen a estabilizar las especies estudiadas para el mecanismo de reacción de sitio dual, favoreciendo la orientación adecuada de ambos reactivos para dar lugar al intermediario tetraédrico postulado como especie clave del mecanismo de reacción.

Por otra parte, se revela la importancia del efecto de confinamiento en las zeolitas microporosas para la estabilización de adsorbatos. Se modelaron tres zeolitas ácidas de forma tal que pueda representarse el sitio ácido y la dimensionalidad estructural completa de cada zeolita. El estudio de la adsorción de Bromometilciclopropano en H-MOR, H-BEA y H-FAU, permitió identificar que el mismo reactivo se adsorbe de manera diferente en cada una de ellas y esto se explica por el espacio confinado disponible de acuerdo a la topología de las cavidades. Se encontró que el reactivo se acomoda diferente en cada zeolita ácida, resultando más estable energéticamente la adsorción en la zeolita H-MOR que si bien presenta un diámetro de poro intermedio entre las otras dos, el análisis minucioso de la densidad electrónica en las tres zeolitas revela que se establecen 16 interacciones adsorbato-catalizador en H-MOR, 13 en H-BEA y 10 en H-FAU. Se lograron discriminar y cuantificar las interacciones adsorbato-catalizador mediante el análisis de la densidad electrónica, atribuyendo una mayor contribución a las interacciones debidas al efecto de confinamiento. Estas observaciones abren nuevas perspectivas en la catálisis de zeolitas, proporcionando una base para futuras investigaciones sobre la relación entre la topología de la cavidad y el comportamiento de los modos adsorción y consiguiente reacción catalítica.

En conclusión, se ha abordado el rol de las interacciones en los catalizadores meso- y microporosos y en etapas clave de reacciones catalíticas. Los resultados que se presentan en esta tesis han sido útiles en la comprensión del mecanismo de reacción para un estudio en particular, como es el uso de MCM-41 sin el procedimiento de calcinado, y que abre paso a nuevas aplicaciones en este campo. Además, los modelos seleccionados han logrado reflejar fielmente lo que sucede en la interfase del catalizador. Esto fue posible gracias a la sinergia entre los experimentos y los modelos teóricos. Finalmente, los análisis de densidad electrónica en zeolitas microporosas dan cuenta de la importancia del estudio de confinamiento en la etapa de adsorción, ya que se encuentra estrictamente relacionado con la topología de cada catalizador. Estos estudios resultan necesarios para el diseño y funcionalidad de las reacciones catalizadas en espacios confinados

BIBLIOGRAFÍA

- Al-Ani, A., C. Freitas and V. Zholobenko (2019). "Nanostructured large-pore zeolite: The enhanced accessibility of active sites and its effect on the catalytic performance." Microporous and Mesoporous Materials: 109805.
- Alba, M. D., Z. Luan and J. Klinowski (1996). "Titanosilicate Mesoporous Molecular Sieve MCM-41: Synthesis and Characterization." Journal of Physical Chemistry **100**(6): 2178-2182.
- Alves, H. J., A. M. da Rocha, M. R. Monteiro, C. Moretti, M. D. Cabrelon, C. A. Schwengber and M. C. Milinsk (2014). "Treatment of clay with KF: New solid catalyst for biodiesel production." Applied Clay Science **91–92**: 98-104.
- Anastas, P. and N. Eghbali (2010). "Green Chemistry: Principles and Practice." Chemical Society Reviews **39**(1): 301-312.
- Arca, H. A., G. C. Gomes and C. J. Mota (2014). "Solid solvents: activation parameters for the rearrangement of cyclopropylcarbinyl bromide on mordenite zeolite." New Journal of Chemistry **38**(7): 2760-2762.
- ASTM, D., W. A. Test, C. S. Test and A. R. Test (1950). "American society for testing and materials (ASTM)." American Association of State Highway and Transportation Officials-AASHTO Standards, United States.
- Bader, R. F. W. (1990). Atoms in Molecules. A Quantum Theory. London, Oxford Science Publications, Clarendon Press.
- Bader, R. F. W., T. T. Nguyen-Dang and Y. Tal (1981). Rep. Prog. Phys. **44**: 893.
- Baerlocher, C. and L. B. McCusker. "Database of Zeolite Structures." from <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- Baskar, G. and R. Aiswarya (2016). "Trends in catalytic production of biodiesel from various feedstocks." Renewable and Sustainable Energy Reviews **57**(Supplement C): 496-504.
- Becke, A. D. (1988). "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior." Physical Review A **38**(6): 3098-3100.
- Becke, A. D. (1993). "Density-functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange." J. Chem. Phys. **98**(7): 5648–5652.
- Bhan, A. and E. Iglesia (2008). "A link between reactivity and local structure in acid catalysis on zeolites." Acc. Chem. Res. **41**(4): 559-567.
- Blieger-König, F., R. F. W. Bader and T. H. Tang (1982). J. Comput. Chem. **3**: 317.
- Boronat, M., P. Concepción, A. Corma, M. Renz and S. Valencia (2005). "Determination of the catalytically active oxidation Lewis acid sites in Sn-beta zeolites, and their optimisation by the combination of theoretical and experimental studies." Journal of Catalysis **234**(1): 111-118.
- Boronat, M., P. Viruela and A. Corma (2004). "Reaction intermediates in acid catalysis by zeolites: prediction of the relative tendency to form alkoxides or carbocations as a function of hydrocarbon nature and active site structure." Journal of the American Chemical Society **126**(10): 3300-3309.



Boronat, M., P. M. Viruela and A. Corma (2004). "Reaction Intermediates in Acid Catalysis by Zeolites: Prediction of the Relative Tendency to Form Alkoxides or Carbocations as a Function of Hydrocarbon Nature and Active Site Structure." J. Am. Chem. Soc. **126**(10): 3300–3309.

Bui, T. T. T., S. Dahaoui, C. Lecomte, G. R. Desiraju and E. Espinosa (2009). "The Nature of Halogen...Halogen Interactions: A Model Derived from Experimental Charge-Density Analysis." Angew. Chem. Int. Ed. **48**: 3838–3841.

Carraretto, C., A. Macor, A. Mirandola, A. Stoppato and S. Tonon (2004). "Biodiesel as alternative fuel: Experimental analysis and energetic evaluations." Energy **29**(12-15): 2195-2211.

Castellar Ortega, G. C., E. R. Angulo Mercado and B. M. Cardozo Arrieta (2014). "Transesterificación de aceites vegetales empleando catalizadores heterogéneos." Prospectiva **12**(2): 90-104.

Charoenwiangnuea, P., T. Maihom, P. Kongpracha, J. Sirijaraensre and J. Limtrakul (2016). "Adsorption and decarbonylation of furfural over H-ZSM-5 zeolite: a DFT study." RSC Adv. **6**(107): 105888-105894.

Chashchikhin, V., E. Rykova and A. Bagaturyants (2013). "Calculations of the Gibbs Free Energy of Adsorption of Some Small Molecules and Amino Acid Decomposition Products on MCM-41 Mesoporous Silica." The Journal of Physical Chemistry Letters **4**(14): 2298-2302.

Chizallet, C. (2020). "Toward the atomic scale simulation of intricate acidic aluminosilicate catalysts." Acs Catalysis **10**(10): 5579-5601.

Chung, L. W., W. M. C. Sameera, R. Ramozzi, A. J. Page, M. Hatanaka, G. P. Petrova, T. V. Harris, X. Li, Z. Ke, F. Liu, H.-B. Li, L. Ding and K. Morokuma (2015). "The ONIOM Method and Its Applications." Chem. Rev. **115**(12): 5678-5796.

Comas-Vives, A. (2016). "Amorphous SiO₂ surface models: energetics of the dehydroxylation process, strain, ab initio atomistic thermodynamics and IR spectroscopic signatures." Physical Chemistry Chemical Physics **18**(10): 7475-7482.

Corma, A. (2011). "Catálisis con zeolitas: desde el laboratorio a su aplicación industrial." Arbor **187**(Extra_1): 83-102.

Corma, A. (2016). "Heterogeneous Catalysis: Understanding for Designing, and Designing for Applications." Angew. Chem., Int. Ed. **55**(21): 6112-6113.

De Moor, B. A., M.-F. Reyniers, O. C. Gobin, J. A. Lercher and G. B. Marin (2011). "Adsorption of C₂–C₈ n-Alkanes in Zeolites." Journal of Physical Chemistry C **115**(4): 1204-1219.

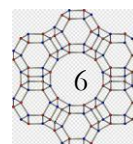
Derouane, E. G. (1986). "Shape selectivity in catalysis by zeolites: The nest effect." Journal of Catalysis **100**(2): 541-544.

Derouane, E. G. (1998). "Zeolites as solid solvents." J. Mol. Catal. A: Chem. **134**(1–3): 29-45.

Derouane, E. G., J.-M. Andre and A. A. Lucas (1988). "Surface curvature effects in physisorption and catalysis by microporous solids and molecular sieves." Journal of Catalysis **110**(1): 58-73.

Deshlahra, P. and E. Iglesia (2020). "Reactivity descriptors in acid catalysis: acid strength, proton affinity and host–guest interactions." Chemical Communications.

Dinda, S., A. Govindasamy, A. Genest and N. Rösch (2014). "Modeling catalytic steps on extra-framework metal centers in zeolites. A case study on ethylene dimerization." The Journal of Physical Chemistry C **118**(43): 25077-25088.



Ditchfield, R., W. J. Hehre and J. A. Pople (1971). "Self-consistent molecular-orbital methods. IX. An extended Gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules." The Journal of Chemical Physics **54**(2): 724-728.

Endalew, A. K., Y. Kiros and R. Zanzi (2011). "Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils." Biomass and Bioenergy **35**(9): 3787-3809.

Fabiano, D. P., B. Hamad, D. Cardoso and N. Essayem (2010). "On the understanding of the remarkable activity of template-containing mesoporous molecular sieves in the transesterification of rapeseed oil with ethanol." Journal of Catalysis **276**(1): 190-196.

Fernandes, D. R., A. S. Rocha, E. F. Mai, C. J. A. Mota and V. Teixeira da Silva (2012). "Levulinic acid esterification with ethanol to ethyl levulinate production over solid acid catalysts." Appl. Catal., A **425-426**: 199-204.

Fogler, H. S. (1999). Elements of chemical reaction engineering, Pearson Educacion.

Franco, M., N. Rosenbach, G. B. Ferreira, A. C. O. Guerra, W. B. Kover, C. C. Turci and C. J. A. Mota (2008). "Rearrangement, Nucleophilic Substitution, and Halogen Switch Reactions of Alkyl Halides over NaY Zeolite: Formation of the Bicyclobutonium Cation Inside the Zeolite Cavity." Journal of the American Chemical Society **130**(5): 1592-1600.

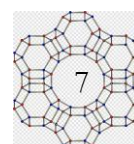
Frisch, M. J., G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez and J. A. Pople (2009). *Gaussian 09*. Wallingford, CT, Gaussian, Inc.

Gao, Y., H. Chen, S. Tay-Agbozo and L. D. Kispert (2017). "Photo-induced electron transfer of carotenoids in mesoporous sieves (MCM-41) and surface modified MCM-41: The role of hydrogen bonds on the electron transfer." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **341** 1–11.

Gomes, G. J., D. M. Dal Pozzo, M. F. Zalazar, M. B. Costa, P. A. Arroyo and P. R. S. Bittencourt (2019). "Oleic Acid Esterification Catalyzed by Zeolite Y-Model of the Biomass Conversion." Topics in Catalysis **62**(12-16): 874–883.

Gomes, G. J., M. F. Zalazar, P. A. Arroyo, F. R. Scremin, M. B. Costa, P. R. S. Bittencourt, C. A. Lindino and N. M. Peruchena (2019). "Molecular-level Understanding of the Rate-determining Step in Esterification Reactions Catalyzed by H-ZSM-5 Zeolite. An Experimental and Theoretical Study." ChemistrySelect **4**(11): 3031-3041.

Gomes, G. J., M. F. Zalazar, C. A. Lindino, F. R. Scremin, P. R. S. Bittencourt, M. B. Costa and N. M. Peruchena (2017). "Adsorption of acetic acid and methanol on H-Beta zeolite: An experimental and theoretical study." Microporous Mesoporous Mater. **252**: 17-28.



Gomes, G. J., M. F. Zalazar, J. C. Padilha, M. B. Costa, C. L. Bazzi and P. A. Arroyo (2023). "Unveiling the mechanisms of carboxylic acid esterification on acid zeolites for biomass-to-energy: A review of the catalytic process through experimental and computational studies." Chemosphere: 140879.

Gonçalves, V. L. C., B. P. Pinto, J. C. Silva and C. J. A. Mota (2008). "Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids." Catalysis Today **133-135**: 673-677.

Gounder, R. and E. Iglesia (2013). "The catalytic diversity of zeolites: confinement and solvation effects within voids of molecular dimensions " Chem. Commun. **49**: 3491-3509.

Grabowski, S. J. (2011). "What Is the Covalency of Hydrogen Bonding?" Chemical Reviews **111**(4): 2597-2625.

Grimme, S., J. Antony, S. Ehrlich and S. Krieg (2010). "A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu." The Journal of Chemical Physics **132**(15): 154104.

Hoekman, S. K., A. Broch, C. Robbins, E. Cenicerros and M. Natarajan (2012). "Review of biodiesel composition, properties, and specifications." Renewable and sustainable energy reviews **16**(1): 143-169.

Hohenberg, P. and W. Kohn (1964). "Inhomogeneous Electron Gas." Physical Review **136**(3B): B864-B871.

Hunger, B., S. Matysik, M. Heuchel and W.-D. Einicke (1997). "Adsorption of Methanol on ZSM-5 Zeolites." Langmuir **13**(23): 6249-6254.

Isernia, L. F. (2014). "Study of the influence of physical–chemical properties of steamed H-MOR zeolites in the mechanism of adsorption of fatty acids and their esterification." Microporous Mesoporous Mater. **200**: 19-26.

Kasuriya, S., S. Namuangruk, P. Treesukol, M. Tirtowidjojo and J. Limtrakul (2003). "Adsorption of ethylene, benzene, and ethylbenzene over faujasite zeolites investigated by the ONIOM method." J. Catal. **219**: 320.

Kasuriya, S., S. Namuangruk, P. Treesukol, M. Tirtowidjojo and J. Limtrakul (2003). "Adsorption of ethylene, benzene, and ethylbenzene over faujasite zeolites investigated by the ONIOM method." Journal of Catalysis **219**(2): 320-328.

Keith, T. A. (2013). AIMAll Overland Park KS, USA, TK Gristmill Software.

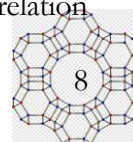
Kesharwani, M. K., B. Brauer and J. M. L. Martin (2015). "Frequency and Zero-Point Vibrational Energy Scale Factors for Double-Hybrid Density Functionals (and Other Selected Methods): Can Anharmonic Force Fields Be Avoided?" J. Phys. Chem. A **119**(9): 1701-1714.

Kling, D. P., E. S. Machado, H. C. Chagas, A. P. dos Santos, N. Rosenbach, J. W. Carneiro and C. J. Mota (2013). "Dynamic behaviour of carbocations on zeolites: mobility and rearrangement of the C 4 H 7+ system." Chemical Communications **49**(40): 4480-4482.

Knothe, G. and L. F. Razon (2017). "Biodiesel fuels." Progress in Energy and Combustion Science **58**: 36-59.

Koh, M. Y. and T. I. M. Ghazi (2011). "A review of biodiesel production from Jatropha curcas L. oil." Renewable and sustainable energy reviews **15**(5): 2240-2251.

Kohn, W. and L. J. Sham (1965). "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects." Physical Review **140**(4A): A1133-A1138.



Kothe, V., H. J. Alves, M. H. L. Silveira and L. Pereira (2016). "Synthesis, characterization and application of [CTA+]/MCM-41 in the catalytic conversion of soybean oil to fatty acid methyl esters." Journal of Advances in Chemistry **12**(6): 4117-4126.

Kubota, Y., Y. Nishizaki, H. Ikeya, M. Saeki, T. Hida, S. Kawazu, M. Yoshida, H. Fujii and Y. Sugi (2004). "Organic-silicate hybrid catalysts based on various defined structures for Knoevenagel condensation." Microporous and Mesoporous Materials **70**(1): 135-149.

Kubota, Y., Y. Nishizaki and Y. Sugi (2000). "High Catalytic Activity of As-Synthesized, Ordered Porous Silicate-Quaternary Ammonium Composite for Knoevenagel Condensation." Chemistry Letters **29**(9): 998-999.

Kubota, Y., Y. Sugi and T. Tatsumi (2007). "Organic-Inorganic Hybrid Catalysts Based on Ordered Porous Structures for Carbon-Carbon Bond Forming Reactions." Catalysis Surveys from Asia **11**(4): 158-170.

Lee, A. F., J. A. Bennett, J. C. Manayil and K. Wilson (2014). "Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification." Chem. Soc. Rev. **43**(22): 7887-7916.

Lee, C., W. Yang and R. G. Parr (1988). "Development of the Colle-Salvetti Correlation-energy Formula into a Functional of the Electron Density." Physical Review B **37**: 785-789.

MacDougall, P. J. and C. E. Henze (2001). "Identification of molecular reactive sites with an interactive volume rendering tool." Theoretical Chemistry Accounts **105**(4): 345-353.

MacDougall, P. J., C. E. Henze and A. Volkov (2016). "Volume-rendering on a 3D hyperwall: A molecular visualization platform for research, education and outreach." Journal of Molecular Graphics and Modelling **70**: 1-6.

Mardirossian, N. and M. Head-Gordon (2017). "Thirty years of density functional theory in computational chemistry: an overview and extensive assessment of 200 density functionals." Molecular physics **115**(19): 2315-2372.

Márquez, F., H. García, E. Palomares, L. Fernández and A. Corma (2000). "Spectroscopic evidence in support of the molecular orbital confinement concept: case of anthracene incorporated in zeolites." Journal of the American Chemical Society **122**(27): 6520-6521.

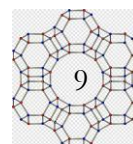
Martín-Aranda, R. M. and J. Čejka (2010). "Recent advances in catalysis over mesoporous molecular sieves." Topics in Catalysis **53**: 141-153.

Martins, L., T. J. Bonagamba, E. R. de Azevedo, P. Bargiela and D. Cardoso (2006). "Surfactant containing Si-MCM-41: An efficient basic catalyst for the Knoevenagel condensation." Applied Catalysis A: General **312**(Supplement C): 77-85.

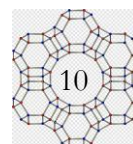
Martins, L. and D. Cardoso (2007). "Influence of surfactant chain length on basic catalytic properties of Si-MCM-41." Microporous and Mesoporous Materials **106**(1): 8-16.

Maseras, F. and K. Morokuma (1995). "IMOMM: A new integrated ab initio + molecular mechanics geometry optimization scheme of equilibrium structures and transition states." J. Comput. Chem. **16**(9): 1170-1179.

Matta, C. F. and R. J. Boyd (2007). The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug Design. Weinheim, Wiley-VCH.



- Mirth, G., J. A. Lercher, M. W. Anderson and J. Klinowski (1990). "Adsorption complexes of methanol on zeolite ZSM-5" J. Chem. Soc., Faraday Trans. **86**: 3039-3044.
- Moore, E. and L. Smart (1992). *Química del Estado Sólido*, Addison-Wesley Iberoamericana.
- Mota, C. J. A. and N. Rosenbach Jr (2011). "Carbocations on zeolites: quo vadis?" Journal of the Brazilian Chemical Society **22**: 1197-1205.
- Ndolomingo, M. J., N. Bingwa and R. Meijboom (2020). "Review of supported metal nanoparticles: synthesis methodologies, advantages and application as catalysts." Journal of Materials Science **55**(15): 6195-6241.
- Nguyen, C. M., M.-F. Reyniers and G. B. Marin (2015). "Adsorption thermodynamics of C1–C4 alcohols in H-FAU, H-MOR, H-ZSM-5, and H-ZSM-22." J. Catal. **322**: 91-103.
- Papayannis, D. K. and A. M. Kosmas (2014). "Theoretical adsorption enthalpies of alkyl chlorides in acidic zeolite catalysts." Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis **111**: 709-722.
- Patet, R. E., S. Caratzoulas and D. G. Vlachos (2016). "Adsorption in zeolites using mechanically embedded ONIOM clusters." Physical Chemistry Chemical Physics **18**(37): 26094-26106.
- Pauli, W. (1980). The relativistic one-particle problem. General Principles of Quantum Mechanics, Springer: 145-176.
- Perdew, J. P., K. Burke and M. Ernzerhof (1996). "Generalized Gradient Approximation Made Simple." Physical Review Letters **77**(18): 3865-3868.
- Petelski, A. N., N. M. Peruchena and M. F. Zalazar (2024). "Acidity of Isomorphic Substituted Zeolites with B, Al and Ga Revisited." ChemPhysChem: e202400080.
- Polshettiwar, V., F. A. Pasha, A. De Mallmann, S. Norsic, J. Thivolle-Cazat and J.-M. Basset (2012). "Efficient Hydrogenolysis of Alkanes at Low Temperature and Pressure Using Tantalum Hydride on MCM-41, and a Quantum Chemical Study." ChemCatChem **4**(3): 363-369.
- Popelier, P. L. A. (2000). Atoms in Molecules. An Introduction. Harlow, U.K., Pearson Education.
- Raji, F. and M. Pakizeh (2013). "Study of Hg(II) species removal from aqueous solution using hybrid ZnCl₂-MCM-41 adsorbent." Applied Surface Science **282**: 415-424.
- Ranucci, C. R., L. M. S. Colpini, M. R. Monteiro, V. Kothe, L. J. Gasparrini and H. J. Alves (2015). "Preparation, characterization and stability of KF/Si-MCM-41 basic catalysts for application in soybean oil transesterification with methanol." Journal of Environment Engineering **3**(2): 703-707.
- Rimola, A., D. Costa, M. Sodupe, J.-F. Lambert and P. Ugliengo (2013). "Silica Surface Features and Their Role in the Adsorption of Biomolecules: Computational Modeling and Experiments." Chemical Reviews **113**(6): 4216-4313.
- Romero Ojeda, G. D., G. J. Gomes, P. R. S. Bittencourt, S. E. Collins, M. V. Bosco, N. I. M. a. Peruchena and M. a. F. Zalazar (2024). "Comparative Study of Adsorbed Complexes inside Pores and Cavities of Acid Zeolites with Different Topology: Experimental and Theoretical Insights into Confinement Effects." The Journal of Physical Chemistry C.
- Rouquerol, J., D. Avnir, D. Everett, C. Fairbridge, M. Haynes, N. Pernicone, J. Ramsay, K. Sing and K. Unger (1994). Guidelines for the characterization of porous solids. Studies in surface science and catalysis, Elsevier. **87**: 1-9.



Sarazen, M. L. and E. Iglesia (2018). "Effects of Charge, Size, and Shape of Transition States, Bound Intermediates, and Confining Voids in Reactions of Alkenes on Solid Acids." ChemCatChem **10**(18): 4028-4037.

Sastre, G. (2016). "Confinement effects in methanol to olefins catalysed by zeolites: A computational review." Front. Chem. Sci. Eng. **10**(1): 76-89.

Sastre, G. and A. Corma (2009). "The confinement effect in zeolites " J. Mol. Catal. A: Chem. **305**(1-2): 3-7.

Sastre, G. and A. Corma (2009). "The confinement effect in zeolites." Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **305**(1): 3-7.

Satterfield, C. N. (1980). Heterogeneous catalysis in practice, McGraw-Hill Companies.

Sauer, J. (1989). "Molecular models in ab initio studies of solids and surfaces: from ionic crystals and semiconductors to catalysts." Chemical Reviews **89**(1): 199-255.

Schneider, C., K. Nisuke, W. E. Boeglin, M. Voehler, D. F. Stec, N. A. Porter and A. R. Brash (2007). "Enzymatic synthesis of a bicyclobutane fatty acid by a hemoprotein–lipoxygenase fusion protein from the cyanobacterium *Anabaena* PCC 7120." Proceedings of the National Academy of Sciences **104**(48): 18941-18945.

Scrocco, E. and J. Tomasi (2005). The electrostatic molecular potential as a tool for the interpretation of molecular properties. New concepts II, Springer: 95-170.

Serra, J. M., A. Corma, D. Farrusseng, L. Baumes, C. Mirodatos, C. Flego and C. Perego (2003). "Styrene from toluene by combinatorial catalysis." Catalysis Today **81**(3): 425-436.

Soscún, H., O. Castellano and J. Hernández (2004). "Adsorption of CH₃SH in Acidic Zeolites: A Theoretical Study." Journal of Physical Chemistry B **108**(18): 5620–5626.

Steiner, T. (2002). "The Hydrogen Bond in the Solid State." Angew. Chem., Int. Ed. **41**: 48-76.

Stewart, J. J. (2007). "Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements." Journal of Molecular modeling **13**: 1173-1213.

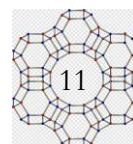
Stewart, J. J. P. (2008). "Application of the PM6 method to modeling the solid state." Journal of Molecular Modeling **14**(6): 499.

Suresh, C. H., G. S. Remya and P. K. Anjalikrishna (2022). "Molecular electrostatic potential analysis: A powerful tool to interpret and predict chemical reactivity." Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science **12**(5): e1601.

Taguchi, A. and F. Schüth (2005). "Ordered mesoporous materials in catalysis." Microporous and mesoporous materials **77**(1): 1-45.

Truhlar, D. G. and P. Politzer (1981). Chemical applications of atomic and molecular electrostatic potentials: reactivity, structure, scattering, and energetics of organic, inorganic, and biological systems, Plenum Press.

Ugliengo, P., M. Sodupe, F. Musso, I. J. Bush, R. Orlando and R. Dovesi (2008). "Realistic Models of Hydroxylated Amorphous Silica Surfaces and MCM-41 Mesoporous Material Simulated by Large-scale Periodic B3LYP Calculations." Advanced Materials **20**(23): 4579-4583.



Wang, W. and M. Hunger (2008). "Reactivity of Surface Alkoxy Species on Acidic Zeolite Catalysts." Accounts of Chemical Research **41**(8): 895–904.

Xiao, Y., W. Chen, X. Yi, W. Peng, Z. Liu, H. Xia and A. Zheng (2021). "Confinement-driven “flexible” acidity properties of porous zeolite catalysts with varied probe-assisted solid-state NMR spectroscopy." The Journal of Physical Chemistry C **125**(21): 11580-11590.

Zalazar, M. F., N. D. Cabral, G. D. Romero Ojeda, C. I. A. Alegre and N. M. Peruchena (2018). "Confinement Effects in Protonation Reactions Catalyzed by Zeolites with Large Void Structures." The Journal of Physical Chemistry C **122**(48): 27350-27359.

Zalazar, M. F., D. J. R. Duarte and N. M. Peruchena (2009). "Adsorption of Alkenes on Acidic Zeolites. Theoretical Study Based on the Electron Charge Density." J. Phys. Chem. A **113**(49): 13797–13807.

Zalazar, M. F., E. N. Paredes, G. D. Romero Ojeda, N. D. Cabral and N. Peruchena (2018). "Study of Confinement and Catalysis Effects of the Reaction of Methylation of Benzene by Methanol in H-Beta and H-ZSM-5 Zeolites by Topological Analysis of Electron Density." J. Phys. Chem. C **122**(6): 3350–3362.

Zapelini, I. W., L. L. Silva and D. Cardoso (2018). "Effect of hydrothermal treatment on structural and catalytic properties of [CTA]-MCM-41 silica." Materials **11**(5): 860.

Zhao, Y. and D. G. Truhlar (2008). "Density functionals with broad applicability in chemistry." Accounts of chemical research **41**(2): 157-167.

Zhao, Y. and D. G. Truhlar (2008). "The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals." Theoretical Chemistry Accounts **120**(1): 215-241.

Zicovich-Wilson, C. M., P. Viruela and A. Corma (1995). "Formation of Surface Methoxy Groups on H-Zeolites from Methanol. A Quantum Chemical Study." The Journal of Physical Chemistry **99**(35): 13224-13231.

Zimmerman, J. B., P. T. Anastas, H. C. Erythropel and W. Leitner (2020). "Designing for a green chemistry future." Science **367**(6476): 397-400.

