



XXII Comunicaciones Científicas y Tecnológicas

Orden Poster: CE-080 (ID: 424)

Autor: CABRAL, DAMIAN

Título: Solvatación sólida en reacciones que ocurren en espacios confinados. Un estudio desde el punto de vista de la distribución electrónica

Director:

Palabras clave: Catálisis Heterogénea, Efecto de Confinamiento, Faujasita, Carbocatión

Área de Beca: Cs. Naturales Y Exactas

Tipo Beca: Cyt - Pregrado

Periodo: 01/03/2016 al 28/02/2017

Lugar de trabajo: Facultad De Cs. Exactas Y Naturales Y Agrimensura

Proyecto: (14F017) Interacciones moleculares en entornos químicos y bioquímicos. Interacciones hole-lumps Efectos sobre la Estructura y Reactividad.

Resumen:

En el área de catálisis heterogénea, además de las propiedades ácidas de cada zeolita en particular, una característica importante que juega un rol clave en reacciones catalíticas es el efecto de confinamiento (EC) ó solvatación sólida (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). Recientemente, varios autores han planteado la necesidad de realizar un estudio capaz de discriminar los efectos de confinamiento de aquellos que involucran adsorción y estabilización de complejos activados en una etapa dada de reacción. En este trabajo se analiza el EC desde el punto de vista del análisis de la densidad electrónica en el marco de la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas, QTAIM [1].

Para este trabajo se seleccionaron como caso de estudio las especies involucradas en la reacción de protonación de estireno en un agregado de zeolita ácida H-Y, a través de la formación del carbocatión libre estirilo. El catalizador H-Y o Faujasita (FAU) tiene una estructura tridimensional; consta de dos supercjas conectadas por ventanas de anillos de 12 átomos de silicio con una apertura de 7,4 Å x 7,4 Å. Para representarlo, se utilizó un modelo de agregado 84T con una composición total H73O132Si83Al, donde el sitio activo se ubica entre ambas cavidades. Se realiza un estudio electrónico de las especies participantes analizando la topología de la densidad electrónica en marco de la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas, QTAIM.[1] Esta metodología ya se ha utilizado previamente en reacciones de olefinas sobre un cluster T5-OH demostrado proveer información adicional para el estudio de interacciones adsorbato-catalizador en zeolitas.[2] Las optimizaciones geométricas se realizaron utilizando el método ONIOM(M06-2X/6-31++G(d,p):PM6), empleando un modelo de zeolita 10T/84T(T=Si, Al). Las densidades electrónicas se obtuvieron a nivel M06-2X/6-31++G(d,p). Los cálculos se realizaron con los programas Gaussian 09 y AIMAll.

En la etapa de adsorción el efecto de confinamiento es importante, representando el 61% del total de densidad electrónica, mientras que la adsorción representa un 39% (Eads=-13.66 kcal/mol). La transferencia del protón de la zeolita y ruptura del doble enlace del estireno dentro de la cavidad de H-Y da lugar al intermediario carbocatiónico. El mismo se encuentra fuertemente estabilizado por una interacción C..Oz (22% del total de densidad electrónica) mientras que el efecto de confinamiento representa el 78% (Eintermediario1= -6.66 kcal/mol). Una posterior estabilización implica que el carbocatión se enlace al sitio ácido del catalizador para formar el compuesto 1-fenil-etóxido (Eintermediario2=-18.62 kcal/mol). En este último como era de esperarse el confinamiento disminuye al 31% mientras que la formación del enlace C-O entre la especie orgánica y el catalizador representa el 69% del total de densidad.

En este trabajo se identificaron y cuantificaron la fortaleza de las interacciones adsorbato-catalizador involucradas en la solvatación sólida entre las paredes de la cavidad nano/microporosa y las moléculas huésped para la reacción de protonación de estireno en un agregado de zeolita H-Y. A través de nuestros resultados derivados del análisis de la densidad electrónica, hemos discriminado la contribución del efecto de confinamiento o solvatación respecto a la reacción en si en cada una de las etapas elementales de la reacción (adsorción, ruptura/formación de enlaces y estabilización intermedios) y su relación con las energías implicadas en la misma.

Referencias:

- 1- Bader, R. F. W. "Atoms in Molecules. A quantum theory": Oxford Science Publications. London 1990
- 2- (a) Zalazar, M. F., y Peruchena, N. J. Phys. Chem. A 111, 7848 (2007). (b) Zalazar, M. F., Duarte, D.J.R. y Peruchena, N. J. Phys. Chem. A 113, 13797 (2009). (c) Zalazar, M. F., y Peruchena, N. J. Mol. Model. 17, 2501 (2011). (d) Zalazar, M. F., y Peruchena, N. J. J. Phys. Org. Chem., 27,327 (2014)