

Area: CE - Cs. Exactas y Naturales

Título del Trabajo: ESTUDIO DE CAVIDADES NANO/MICROPOROSAS MEDIANTE EL ANÁLISIS DE LA DENSIDAD ELECTRÓNICA.

Autores: PAREDES, ESTEBAN N. - ZALAZAR, MARÍA F. - PERUCHENA, NÉLIDA M.

E-mail de Contacto: mfbzalazar@conicet.gov.ar

Teléfono: 0379-4457996 int 101

Tipo de Beca: UNNE Pregrado

Resolución N°: 1012/12

Período: 01/03/2013 - 28/02/2014

Proyecto Acreditado: 2010-F023, Interacciones moleculares inusuales. Densidad electrónica y Laplaciano en sistemas químicos de interés biológico y tecnológico, SECyT, 2011-2014

Lugar de Trabajo: Facultad de Cs. Exactas y Naturales y Agrimensura

Palabras Claves: zeolitas ácidas, efecto de confinamiento, QTAIM

Resumen:

En el área de catálisis heterogénea, el punto de partida para avanzar en el estudio mecanístico de las reacciones heterogéneas catalizadas, consiste en conocer la estructura heterogénea del catalizador, y la naturaleza de los sitios activos que catalizan la reacción que se investiga. Las zeolitas son sólidos cristalinos microporosos/nanoporosos que generalmente contienen silicio, aluminio y oxígeno en su estructura, con cationes (H^+ , Na^+ , Cs^+ , etc), agua y/o otras pequeñas moléculas dentro de sus poros. Estos aluminosilicatos cristalinos, son importantes catalizadores heterogéneos, ampliamente utilizados en la química fina y en la petroquímica. Presentan poros y cavidades bien definidos de dimensiones moleculares (micro y nanoporos) en su estructura, dentro de los cuales transcurren importantes reacciones químicas. Las interacciones entre las paredes de las zeolitas y las moléculas huésped dependen del volumen y forma de las cavidades del sólido, al conjunto de efectos provocados por dichas interacciones se le conoce como *efecto de confinamiento* y se le ha atribuido un rol importante en la selectividad y actividad catalítica. En este trabajo se presenta un estudio teórico, basado en el análisis densidad electrónica y su Laplaciano en dos agregados de zeolitas de diferente tamaño de poro y canal. El objetivo se centra en analizar las concentraciones de densidad electrónica en los nano/microporos de estructuras cristalinas de zeolitas ácidas, con el fin de contribuir a la comprensión del rol de la estructura electrónica del catalizador al analizar el efecto de confinamiento.

Para iniciar el estudio se seleccionaron 2 zeolitas ácidas de diferente tamaño de poro: HZSM-5 que presenta canales rectos y en zigzag que van desde 0,51 hasta 0,56 nm de diámetro y HBeta de canales rectos, con un diámetro de poro de 0,55-0,67 nm. Para simular las mismas, la estructura cristalina del catalizador se tomó de la base de datos de zeolitas, el agregado formado se saturó con átomos de hidrógeno para evitar enlaces colgantes. Se utilizó un modelo de agregado 46T (donde T representa átomos tetraédricos de Si y Al) para H-ZSM-5 con una composición total $H_{49}O_{68}Si_{45}Al$ y 52T para H-Beta con una composición total $H_{63}O_{73}Si_{51}Al$. En ambos catalizadores, el sitio activo se ubica en la intersección del canal. Las geometrías se optimizaron a nivel DFT/B3LYP/6-31G(D) usando el programa Gaussian09, los átomos de hidrógeno externos se fijaron a las posiciones cristalográficas para evitar la deformación de la red. El estudio 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. Las densidades electrónicas se obtuvieron con el programa Gaussian09, a nivel B3LYP/6-31++G(d,p). Los cálculos derivados de la densidad electrónica y su Laplaciano se realizaron con el programa AIMAll.

Los valores de parámetros topológicos de la densidad electrónica en el sitio ácido en ambas zeolitas, indican que el protón se encuentra enlazado covalentemente a la red. En ambos agregados zeolíticos las cargas atómicas sobre los átomos de oxígeno de la red son del orden de -1,63 a -1,66 e. Se analizaron los máximos de concentración de carga de $\nabla^2\rho(r)$ sobre los átomos de oxígeno seleccionados de la red, así como en la posición nuclear del protón del sitio ácido. Nuestros resultados indican una alta disponibilidad electrónica en la red del catalizador.

En este trabajo se caracterizaron las propiedades de la distribución electrónica en dos agregados de HBeta y HZSM-5, dos zeolitas ácidas seleccionadas previamente en función a sus diferencias en cuanto a tamaño de poro y cavidad. Nuestros resultados preliminares resultan de especial interés como punto de partida para iniciar el estudio del efecto de confinamiento en reacciones catalizadas, puesto que postulamos que la alta disponibilidad electrónica y su relación con la estructura de una zeolita específica, es un factor clave en la estabilización de las moléculas orgánicas dentro de la cavidad nano/microporosa.