

5

*Estudio topológico de la sustitución
de Si por Al en un agregado T3*

5.1 Introducción

El sistema zeolítico compuesto sólo por grupos SiO_4 ($T=\text{Si}$) es eléctricamente neutro. La sustitución de un grupo SiO_4 por AlO_4 (o, en lugar de aluminio, cualquier otro elemento trivalente como B y Ga) induce una carga negativa en la red silícica. La carga negativa generada puede compensarse con cationes, a menudo de metales alcalinos, que se coordinan con diversos átomos de oxígeno adyacentes al sitio de sustitución. Cuando la carga negativa se compensa con un protón se forma un grupo oxidrilo puente y se genera un sitio ácido de Brønsted. Estos sitios ácidos, localizados en los microporos de las zeolitas, controlan su comportamiento catalítico [34, 168].

Se han realizado investigaciones tanto teóricas como experimentales para establecer la relación entre la actividad catalítica de las zeolitas y determinadas propiedades estructurales y electrónicas, tales como la relación Si/Al, la acidez en fase gaseosa y la energía de protonación. Los estudios teóricos han mostrado que la red zeolítica es ampliamente flexible. La sustitución de átomos de Si de la red por átomos trivalentes causa un reajuste local de distancias y ángulos de enlace. Estos cambios en la geometría son posibles debido a los pequeños cambios de energía involucrados en la variación de los ángulos T-O-T. Las posiciones de los sitios tetraédricos próximos vecinos a la unidad $[\text{Si-O(H)-Al}]$ son los más afectados [34].

Numerosos cálculos sobre sitios de Brønsted en zeolitas se han realizado utilizando distintas metodologías y niveles de teoría y diferentes tamaños de agregados. No obstante, se usa generalmente un agregado de tres tetraedros (T3), en algunos casos imponiendo restricciones a la geometría y en otros no [9, 10, 169-173]. Algunos estudios de estructura y reactividad se han basado en cálculos Hartree-Fock (HF) de agregados que representan varias características de las zeolitas [174]. Además de las limitaciones debidas a los reducidos tamaños de los agregados utilizados, la precisión de los métodos HF depende del número de funciones base y de las restricciones debidas a la falta del tratamiento de la correlación electrónica. La utilización de métodos post SCF para incluir efectos de correlación implica una demanda computacional que se incrementa con el aumento del número de átomos del agregado. Los métodos del funcional de la densidad (DF) [175], que incluyen un tratamiento aproximado de la correlación electrónica y del intercambio, son una alternativa a los métodos HF debido a que permiten cálculos con agregados de mayor número de átomos en menor

tiempo computacional que los métodos HF. Numerosos estudios a nivel *ab initio* de agregados [9-10, 12, 173, 176] han mostrado que el método DFT es ampliamente efectivo para cálculos con agregados que simulan zeolitas.

La teoría de átomos en moléculas desarrollada por Bader basada en las propiedades topológicas de la distribución de carga molecular, permite caracterizar localmente los enlaces, la estructura global y la estabilidad de un sistema molecular.

En este trabajo se presenta un estudio topológico, en el marco de la teoría de átomos en moléculas AIM [15, 16], con el objeto de evaluar el efecto de la sustitución de Si por Al en un agregado T3 (dos tetraedros de Si y uno de Al). El estudio incluye la optimización de la geometría y el cálculo de las propiedades topológicas asociadas a fin recoger información sobre las variaciones de los parámetros geométricos y de las propiedades topológicas cuando se realiza la sustitución de Si por Al en un agregado $\text{H}_3\text{Si-O-Si (OH)}_2\text{-O-SiH}_3$.

5.2 Modelos y método de cálculo

Para el estudio se ha elegido un fragmento T3, agregado que ha sido usado en numerosos estudios de acidez y de propiedades reactivas de sitios ácidos de Brønsted zeolíticos dado que se considera que provee una buena descripción de las propiedades locales de estos sitios [169-171], especialmente en zeolitas con un alto contenido de silicio como la H-faujasita [178].

La sustitución isomórfica se simuló reemplazando el átomo de Si del tetraedro central del T3 por aluminio. Los enlaces colgantes que conectarían al modelo con el resto del sólido fueron saturados con átomos de hidrógeno. En la optimización de la geometría de los agregados las distancias Si-H fueron fijadas en 1.0 Å, siguiendo la tendencia de Bell. y col. [179-181]. Este procedimiento simplifica los cálculos e impide la presencia de enlaces colgantes que surgen como consecuencia de la finitud del modelo. No se impusieron restricciones adicionales en la geometría.

La optimización se realizó utilizando la teoría de funcionales de la densidad con el método híbrido B3LYP [99], con la base 6-31G**. Los cálculos de la distribución de la densidad de carga fueron realizados al mismo nivel, usando la base 6-311++G**. Los cálculos fueron realizados usando Gaussian 98 [158] y las propiedades topológicas locales de la densidad de carga en el punto crítico de enlace fueron obtenidas utilizando el paquete AIMPAC [159].

5.3 Resultados y Discusión

El centro activo de la zeolita se representó por un modelo con tres tetraedros. En la Figura 1 se muestran los dos agregados estudiados, **5** y **6**. En el agregado **5** los tres átomos de Si están unidos por dos puentes de O y en **6**, el átomo de Si central ha sido reemplazado por Al y se ha incorporado un átomo de H a un O puente para mantener la neutralidad del modelo. El modelo **6** representa un sitio ácido de Brønsted Si-O(H)-Al de una zeolita ácida.

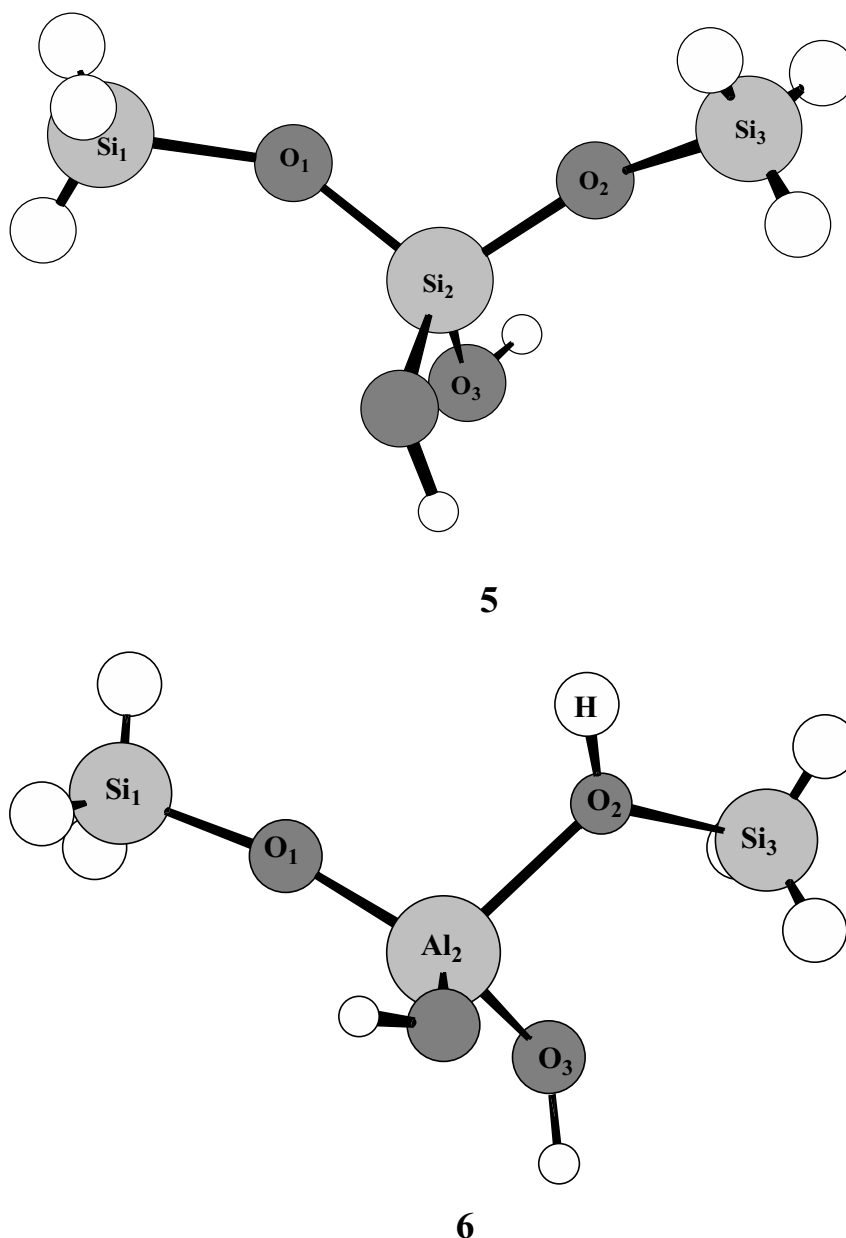


Figura 5.1: Agregados T3. a) tres átomos de Si unidos por dos puentes de O, **5**; b) modelo que representa un sitio ácido de Brønsted Si-O(H)-Al de una zeolita ácida, **6**.

En la Tabla 5.1 se muestran los parámetros geométricos más relevantes resultantes de la optimización de ambos agregados. Puede verse que, a este nivel de cálculo, la generación del sitio ácido por reemplazo de Si por Al produce, en general, un aumento en las distancias Si-O y Al-O, siendo notable el incremento de la distancia del enlace próximo al sitio ácido (Al₂-O₂). Los ángulos O-T-O y T-O₂-Si₃ disminuyen notablemente, mientras el ángulo Si-O-T que involucra al oxígeno básico en la estructura **6**, aumenta de manera considerable.

El reordenamiento local de distancias y ángulos de enlace que se produce al sustituir Si por Al en un agregado T3 revelan la flexibilidad de la red zeolítica, resultados que están de acuerdo con lo establecido por van Santen y Kramer [34].

Tabla 5.1: Parámetros geométricos más relevantes de los fragmentos T3 estudiados

Parámetro ^{a,b}	5 ^c	6 ^c
$r(\text{Si}_1\text{-O}_1)$	1,689	1,666
$r(\text{T-O}_1)$	1,619	1,711
$r(\text{T-O}_2)$	1,623	1,930
$r(\text{T-O}_3)$	1,659	1,749
$r(\text{Si}_3\text{-O}_2)$	1,685	1,768
$r(\text{O}_2\text{-H})$	- - -	0,961
$\angle(\text{Si}_1\text{-O}_1\text{-T})$	147,7	170,0
$\angle(\text{O}_1\text{-T-O}_2)$	109,1	104,0
$\angle(\text{T-O}_2\text{-Si}_3)$	153,8	120,0
$\angle(\text{Si}_3\text{-O}_2\text{-H})$	- - -	118,7

^a Notación según la Figura 5.1.

^b Las distancias se miden en Ångstrom y los ángulos en grados.

^c En **5** T=Si₂ y en **6** T=Al₂

En la Tabla 5.2 se muestran las propiedades topológicas de la distribución de carga para los agregados **5** y **6** calculadas en los puntos críticos de enlace.

Como puede apreciarse por los valores reportados en la Tabla 5.2, la densidad en el punto crítico de enlace disminuye en el orden siguiente: enlace OH > enlace SiO > enlace AlO, mostrando una menor concentración de carga entre los núcleos de Al y O.

Estos resultados son en parte coincidentes con los obtenidos por Soscún y otros [172].

Tabla 5.2: Propiedades topológicas^a en los PCE de los agregados **5** y **6** (entre paréntesis).

Enlace ^{b,c}	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	λ_1	λ_2	λ_3	$ \lambda_1 /\lambda_3$	$G/\rho(r)$	E_d
Si ₁ -O ₁	0,1135 (0,1220)	0,7527 (0,8304)	-0,1945 (-0,2130)	-0,1929 (-0,2122)	1,1402 (1,2556)	0,1706 (0,1696)	1,9031 (1,9664)	-0,0281 (-0,0324)
T-O ₁	0,1388 (0,0943)	1,0035 (0,8241)	-0,2612 (-0,1667)	-0,2550 (-0,1652)	1,5197 (1,1560)	0,1719 (0,1442)	2,0944 (2,1124)	-0,0397 (0,0067)
T-O ₂	0,1363 (0,0530)	0,9884 (0,3751)	-0,2530 (-0,0804)	-0,2505 (-0,0795)	1,4920 (0,5350)	0,1696 (0,1503)	2,0902 (1,6453)	-0,0378 (0,0066)
T-O ₃	0,1324 (0,0929)	0,8555 (0,7521)	-0,2523 (-0,1692)	-0,2341 (-0,1553)	1,3518 (1,0767)	0,1866 (0,1571)	1,9313 (1,9849)	-0,0418 (0,0036)
Si ₃ -O ₂	0,1138 (0,0961)	0,7660 (0,5462)	-0,1956 (-0,1547)	-0,1943 (-0,1498)	1,1559 (0,8508)	0,1692 (0,1818)	1,9226 (1,6691)	-0,0273 (-0,0240)
O ₂ -H	--- (0,3588)	--- (-2,5023)	--- (-1,7895)	--- (-1,7239)	--- (1,0511)	--- (1,7025)	--- (0,1917)	--- (-0,6944)

^a Las cantidades $\rho(r)$, $\nabla^2\rho(r)$, λ_i y E_d se expresan en ua.

^b Notación según la Figura 5.1.

^c T=Si₂ en **5** y T=Al₂ en **6**.

Las Figuras 5.2 y 5.3 muestran los mapas de contorno de la distribución del Laplaciano de la densidad $\nabla^2\rho(r)$ para las estructuras **5** y **6**, respectivamente.

La estructura **5** muestra una pequeña interacción entre los átomos de silicio y de oxígeno. En los enlaces Si-H se observa una concentración de carga electrónica. En contraste, puede verse que los enlaces Si-O se localizan en regiones que corresponden a valores positivos de $\nabla^2\rho(r)$ (disminución de carga). Puede apreciarse, además, que los átomos de Si y de O muestran la estructura de capas, de modo similar a la que se observa en los átomos libres. De todos modos, la superficie sobre la cual la densidad está concentrada en la capa de valencia se ha distorsionado debido a las interacciones enlazantes.

Esta descripción es muy similar a la que puede realizarse acerca de los enlaces Si-O y Al-O en la estructura **6**. Contrariamente, la distribución del Laplaciano de la densidad de carga en el enlace O-H del T3 exhibe las características que corresponden a una interacción covalente, con una región de concentración de carga que se comparte entre las cuencas de los dos átomos.

La descripción anterior es compatible con los valores numéricos de las propiedades obtenidos en los puntos críticos de los enlaces Si-O y Al-O reportados en la Tabla 5.2. La densidad electrónica es relativamente baja y los valores de $\nabla^2\rho(r)$ son positivos y considerables.

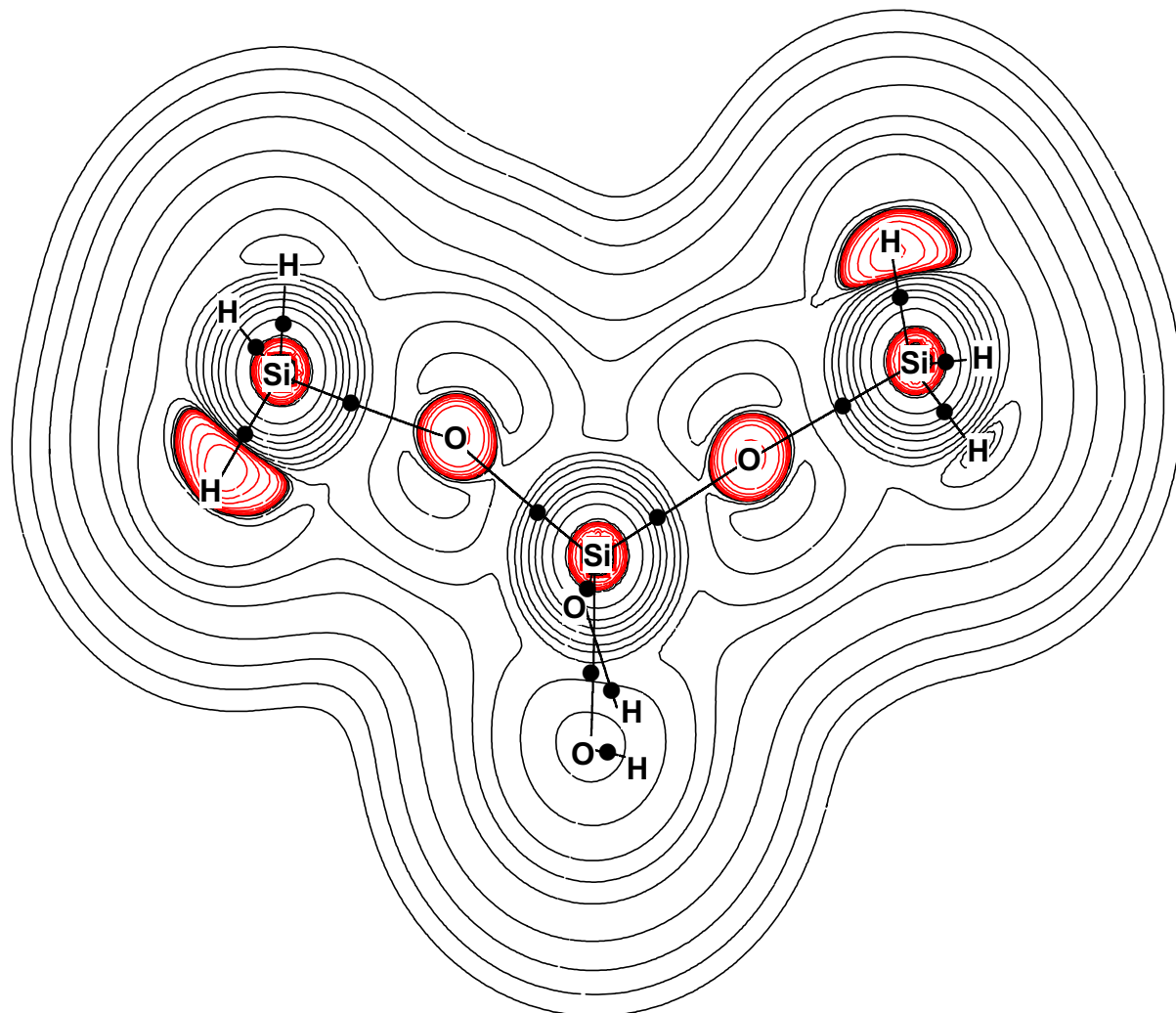


Figura 5.2: Mapa de contorno de la distribución del Laplaciano de la densidad, $\nabla^2\rho$, para la estructura 5. El plano de la figura contiene el plano determinado por los enlaces Si₂-O₂-Si₃. Las líneas de color rojo representan regiones de concentración de carga electrónica y las líneas de color negro denotan regiones de disminución de carga electrónica. También se muestra el grafo molecular en el cual los puntos críticos de enlace se indican con puntos negros. Los contornos del Laplaciano de la densidad de carga electrónica aumentan y disminuyen desde el contorno cero en pasos de $\pm 2 \times 10^n$, $\pm 4 \times 10^n$ y $\pm 8 \times 10^n$, con n desde -3 e incrementándose por unidad.

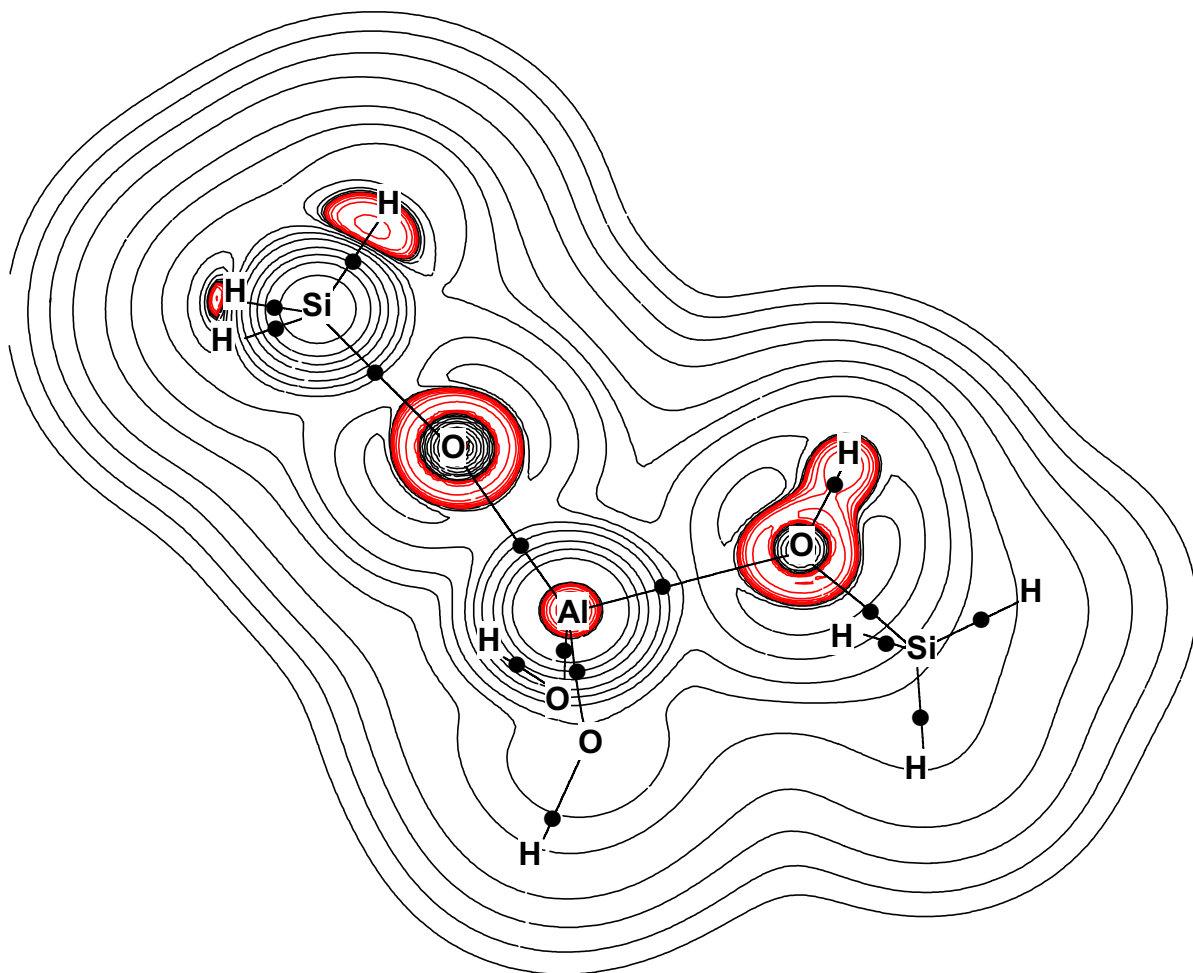


Figura 5.3: Mapa de contorno de la distribución del Laplaciano de la densidad, $\nabla^2\rho$, para la estructura 6. El plano de la figura contiene el enlace O_2-H . Las líneas de color rojo corresponden a valores negativos de $\nabla^2\rho$ mientras que la de color negro corresponden a valores positivos. También se muestra el grafo molecular en el cual los puntos críticos de enlace se indican con puntos negros. Los contornos del Laplaciano de la densidad de carga electrónica aumentan y disminuyen desde el contorno cero en pasos de $\pm 2 \times 10^n$, $\pm 4 \times 10^n$ y $\pm 8 \times 10^n$, con n desde -3 e incrementándose por unidad.

Por otro lado, los valores de E_d son positivos (o si son negativos son pequeños), indicando una interacción del tipo de capa cerrada, compatible con los valores adoptados por la relación $|\lambda_1|/\lambda_3$ (en todos los casos notablemente inferior a la unidad) y la relación $G/\rho(r)$ (en todos los casos superior a la unidad). De este modo, estos enlaces en las estructuras **5** y **6** muestran las características correspondientes a los enlaces iónicos (valores bajos de $\rho(r)$, $|\lambda_1|/\lambda_3 < 1$, valores positivos de $\nabla^2\rho(r)$ y valores muy bajos o positivos de E_d).

La distribución del Laplaciano para el enlace O-H en la estructura **6** exhibe las características asociadas con la formación de una interacción covalente, es decir, un alto valor de $\rho(r)$ y valores altos y negativos de $\nabla^2\rho(r)$. Asimismo, la relación $G/\rho(r)$ adopta un valor bajo, el valor de E_d es negativo y la relación $|\lambda_1|/\lambda_3 > 1$.

En cuanto a las propiedades atómicas, las poblaciones electrónicas para los átomos puentes O_1 y O_2 del agregado **5** son similares ($N(\Omega) = 9,6142$ y $9,6250$ ua). Al producirse la sustitución de Si por Al, el oxígeno básico incrementa su población electrónica ($N(\Omega) = 9,6582$ ua) mientras que el oxígeno protonado disminuye su población electrónica ($N(\Omega) = 9,4087$ ua). La población electrónica sobre el átomo de hidrógeno del sitio ácido de Brønsted es $0,3979$ ua.

La mayor población electrónica sobre el oxígeno básico del agregado **6** refleja su potencial rol de dador de electrones, en cambio la baja población electrónica del átomo de hidrógeno permite predecir su comportamiento como agente electrofílico en las reacciones de protonación de alcanos.

5.4 Conclusiones

En el presente trabajo se ha estudiado, desde el punto de vista topológico, el efecto de la sustitución de Si por Al en un agregado T3 para simular el sitio ácido de zeolitas.

En general, se observa que al cambiar Si por Al en el tetraedro central de un agregado T3 se produce un aumento de las distancias Si-O y Al-O, especialmente en el enlace próximo al sitio ácido. Asimismo, se observa un aumento en los ángulos Si-O-T y O-T-O, excepto en el caso del ángulo $Al_3-O_4-Si_{10}$, también involucrado en el sitio ácido.

Las propiedades topológicas calculadas en los puntos críticos de los enlaces Al-O exhiben las características de una interacción de tipo iónico: valores de $\rho(r)$ pequeños y $\nabla^2\rho(r) > 0$, con un ligero predominio de los valores de la densidad de energía cinética sobre los

valores de energía potencial.

Las interacciones atómicas entre Si y O poseen propiedades que permiten clasificar a los enlaces como de carácter iónico. En estos casos el valor de la densidad en el PC de enlace es considerablemente grande ya que hay una acumulación de carga en la superficie interatómica como resultado de la contracción de ρ hacia el camino de enlace, pero la interacción está dominada por la aún más grande tensión positiva en ρ a lo largo de la línea de interacción.

La distribución de carga en los enlaces OH revelan su naturaleza claramente covalente, lo que contrasta con la naturaleza de los enlaces del resto del fragmento zeolítico.

Las propiedades atómicas calculadas en ambos agregados revelan que en el agregado **6** existe una mayor población electrónica sobre el oxígeno básico, reflejando su potencial rol de dador de electrones, y una baja población electrónica del átomo de hidrógeno, permitiendo predecir su capacidad para actuar como agente electrofílico en las reacciones de protonación de alcanos.