

6

*Procesos de adsorción de metano
sobre agregados T3*

6.1 Introducción

En la serie de procesos que ocurren en el interior de las zeolitas, a través de los cuales los reactivos se convierten en productos, la adsorción de moléculas en la superficie interna representa un primer paso importante de dichos procesos. La fuerza de la interacción depende de la composición de la zeolita, siendo más débil para compuestos puramente silíceos y se incrementa a medida que aumenta la concentración de los sitios ácidos [182].

Son numerosas las investigaciones teóricas y experimentales realizadas 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 Si de la red por átomos trivalentes causa un rearrreglo local de distancias y ángulos de enlace. Estos cambios en la geometría pueden darse 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 [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]. La precisión de los métodos HF depende del número de funciones base y de las limitaciones debidas a la falta del tratamiento de la correlación electrónica así como a los reducidos tamaños de los agregados utilizados. 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 adsorción de hidrocarburos en zeolitas es un proceso de continua atención tanto por

parte de experimentalistas como de teóricos. Los datos experimentales indican que la energía de adsorción del hidrocarburo [183] es mucho más pequeña que la correspondiente a moléculas polares [168, 184, 185]. Benco y col. [182] realizaron un estudio DFT de primeros principios de la adsorción de hidrocarburos lineales en zeolitas. Ellos mostraron que en una zeolita puramente silícea la adsorción del hidrocarburo se realiza por el contacto entre los oxígenos puentes y los átomos de hidrógeno del hidrocarburo, formando un enlace de hidrógeno Si-O---H-C. En una zeolita protonada, la interacción ocurre entre el grupo ácido de Brønsted de la zeolita y un átomo de carbono del hidrocarburo, formando un enlace O-H---C. Las energías de adsorción calculadas para el contacto entre la molécula de hidrocarburo y los clusters zeolíticos revelan que la fuerza de la interacción O-H---C, que ocurre en el segundo caso, es mayor que la de la interacción O---H-C.

En este trabajo se presenta un estudio topológico, basado en la teoría de átomos en moléculas [15, 16], dirigido a avanzar en la comprensión de la naturaleza de la interacción entre metano y un cluster T3 que simula el sitio activo catalítico de una zeolita, y la influencia de la sustitución isomórfica de Si por Al en el proceso de adsorción.

6.2 Modelos y método de cálculo

El sitio activo de la zeolita se representó con un fragmento T3, cluster 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].

Los enlaces colgantes que surgen como consecuencia de la finitud del modelo se saturaron con átomos de hidrógeno y las distancias Si-H fueron fijadas en 1,0 Å [179-181]. 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 6-311++G**. Los cálculos de la distribución de la densidad de carga fueron realizados también a nivel B3LYP/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 AIMPACK [159]. Las geometrías del T3 y de la molécula de metano fueron optimizadas

separadamente. A partir de ellas se obtuvieron las geometrías optimizadas de la estructura correspondiente al mínimo de adsorción entre el alcano y el fragmento zeolítico.

Las energías de adsorción se calcularon como la diferencia entre las energías de los productos y las energías de los reactivos. Las energías se calcularon teniendo en cuenta el error de superposición de base (Basis Set Superposition Error, BSSE) a través del método counterpoise [103].

En el contexto de la teoría AIM, el radio enlazante, r_e , se define como la distancia del núcleo al PCE. En contraste, el radio no enlazante de van der Waals, r_n^o , se define como la distancia del núcleo a un valor dado de contorno de densidad. Generalmente se elige el valor 0,001 ua debido a que este da tamaños moleculares y diámetros atómicos que están en buen acuerdo con los radios de van der Waals medidos en fase gaseosa [132, 186, 187]. Se dice que un átomo es penetrado cuando su radio enlazante es menor que el radio no enlazante, y la magnitud de la penetración se mide por $\Delta r = r_e - r_n^o$. La mutua penetración de dos átomos que forman un enlace químico se obtiene sumando los correspondientes Δr . Un enlace de hidrógeno resulta de la mutua penetración de las envolturas del átomo de hidrógeno y del átomo aceptor, y la fuerza de la interacción se incrementa con el grado de esa penetración mutua [188].

Koch y Popelier usaron el concepto de penetración mutua y las propiedades atómicas promedio como el número promedio de electrones, $N(\Omega)$, la carga atómica neta, $q(\Omega)$, la energía atómica, $E(\Omega)$, el volumen atómico, $V(\Omega)$, y el primer momento de la distribución de carga atómica, $|M(\Omega)|$, para establecer un conjunto de criterios para caracterizar apropiadamente enlaces de hidrogeno [189]. Dichos criterios se usan en este trabajo para estudiar la interacción de metano con una agregado T3 antes y después de la sustitución isomórfica de Si por Al.

6.3 Resultados y Discusión

La Figura 6.1 muestra las estructuras **7** y **8**, resultantes de la interacción entre una molécula de metano y un agregado T3 puramente silíceo (**5**) y un agregado T3 en el que se ha sustituido el tetraedro central por aluminio (**6**), respectivamente. Las energías de interacción corregidas por el error de superposición de base también se muestran en la Figura 6.1.

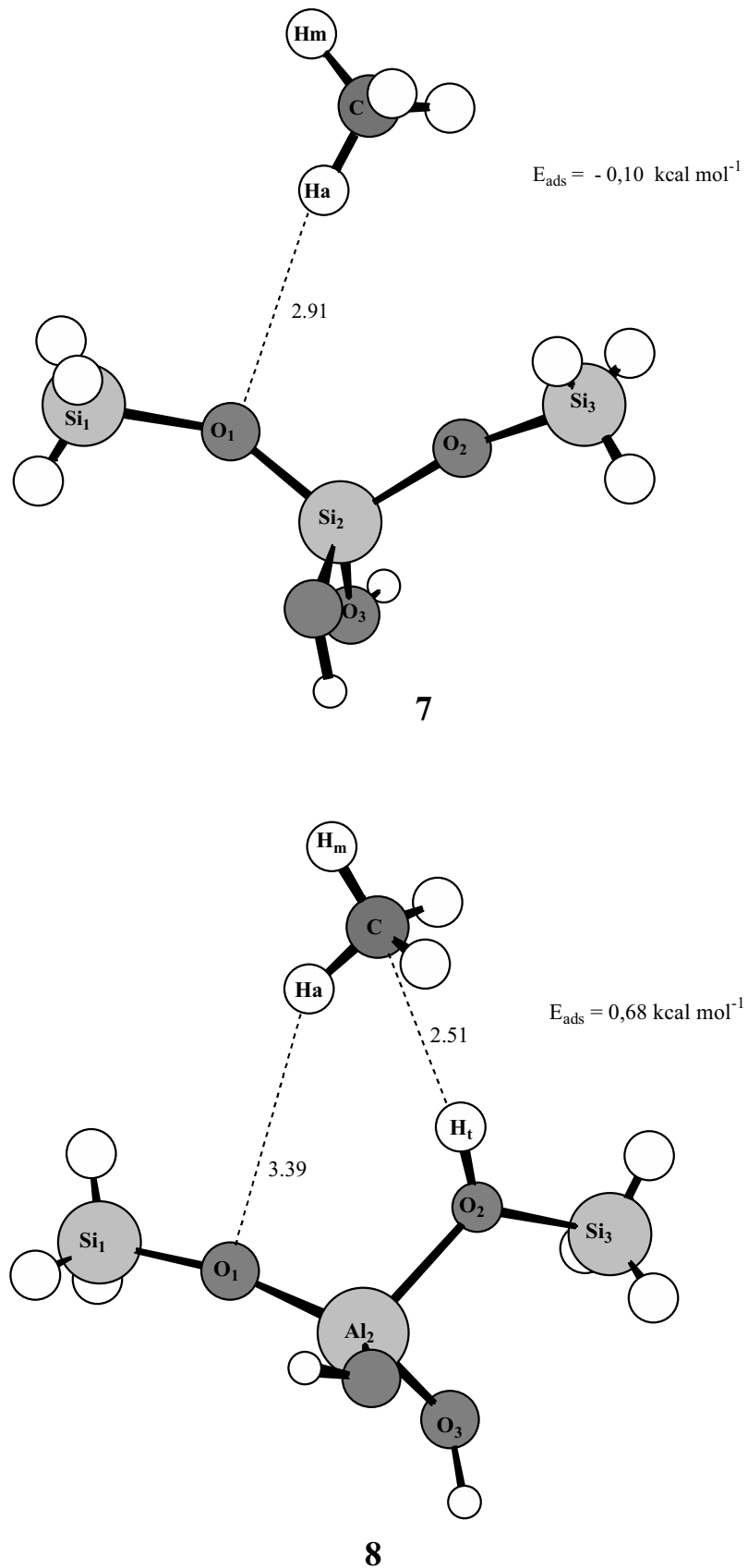


Figura 6.1: Complejos de adsorción de metano. a) con un agregado T3 puramente silíceo, **7**, y b) con un sitio ácido de Brønsted Si-O(H)-Al de una zeolita ácida, **8**.

En la Tabla 6.1 se reportan los parámetros geométricos de los complejos **7** y **8**. Una confrontación de estos resultados con los reportados para los agregados **5** y **6** en la Tabla 5.1 permite observar que no se han producido variaciones importantes en las distancias y ángulos de enlaces como resultado de la interacción entre dichos agregados T3 y la molécula de metano. Tampoco se han producido cambios importantes en los enlaces C-H y C-H_a del fragmento correspondiente al hidrocarburo (al mismo nivel de cálculo el enlace C-H en metano es 1,092 Å y el ángulo H-C-H es 109,5°).

El enlace O₁-H_a en el complejo **7** es de 2,91 Å y la energía corregida por el error de superposición de base es -0,10 kcal mol⁻¹, lo que sugiere que tiene lugar una interacción casi nula entre metano y el agregado **5**. En el complejo **8** la longitud del enlace O₁-H_a es considerablemente más larga, aunque la energía de interacción es mayor que la calculada para el complejo **7**.

Tabla 6.1: Parámetros geométricos más relevantes de las estructuras correspondientes a los complejos de adsorción **7** y **8**.

Parámetro ^{a,b}	7 ^c	8 ^c
<i>r</i> (Si ₁ -O ₁)	1,691	1,666
<i>r</i> (T-O ₁)	1,620	1,714
<i>r</i> (T-O ₂)	1,621	1,927
<i>r</i> (T-O ₃)	1,656	1,757
<i>r</i> (Si ₃ -O ₂)	1,685	1,766
<i>r</i> (O ₂ -H _T)	---	0,963
<i>r</i> (C-H _a)	1,091	1,092
<i>r</i> (C-H _m)	1,091	1,091
<i>r</i> (O ₁ -H _a)	2,913	3,392
<i>r</i> (O ₁ -C)	3,997	4,366
<i>r</i> (O ₄ -C)	3,993	3,465
<i>a</i> (Si ₁ -O ₁ -T)	146,0	166,3
<i>a</i> (O ₁ -T-O ₂)	109,0	103,9
<i>a</i> (T-O ₂ -Si ₃)	152,6	120,1
<i>a</i> (Si ₃ -O ₂ -H)	---	118,9
<i>a</i> (H-C-H _a)	109,8	108,8
<i>a</i> (O ₁ -H _a -C)	172,6	149,3

^a Notación según la Figura 6.1

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

^c T=Si₂ en **7** y T=Al₂ en **8**.

Es interesante notar que en la estructura **8** la longitud del enlace C-H_t es 2,51 Å, lo que indica la posibilidad de un segundo enlace entre metano y el agregado **6**. De este modo, parece válido tratar de dilucidar la cuestión de si la mayor interacción entre metano y el agregado **6**, en relación con la misma interacción en el agregado **5**, se debe al incremento del

carácter donador del átomo O₁ luego de la sustitución isomórfica de Si por Al (como se describió en 5.3), o bien se debe a un efecto combinado de dos enlaces débiles, uno entre O₁ y un átomo de hidrógeno del metano y el otro involucrando el átomo H_t del agregado y el átomo de carbono del metano. Esta situación será analizada a continuación de modo de tratar de resolver este dilema.

En la Tabla 6.2 se muestran las propiedades topológicas de la distribución de carga para los complejos **7** y **8** calculadas en los PCE. Un análisis de esta Tabla, en comparación con los parámetros reportados en la Tabla 5.2, revela que no se producen variaciones importantes en las propiedades topológicas de los enlaces Si-O y Al-O de los respectivos agregados T3 ni en las correspondientes a los enlaces del fragmento del hidrocarburo (para la molécula de metano libre, al mismo nivel de cálculo, en el PC del enlace C-H los valores de densidad y de Laplaciano de la densidad son $\rho(\mathbf{r}) = 0,2721$ ua y $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = -0,8990$ ua).

Tabla 6.2: Propiedades topológicas^a en los PCE de los complejos **7** y **8** (entre paréntesis).

Enlace ^{b, c}	$\rho(\mathbf{r}_c)$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$	λ_1	λ_2	λ_3	$ \lambda_1 /\lambda_3$	$\mathbf{G}(\mathbf{r}_c)/\rho(\mathbf{r}_c)$	E_d
Si ₁ -O ₁	0,1132 (0,1221)	0,7471 (0,8278)	-0,1936 (-0,2127)	-0,1921 (-0,2119)	1,1328 (1,2524)	0,1709 (0,1698)	1,8966 (1,9615)	-0,0279 (-0,0326)
T-O ₁	0,1386 (0,0938)	0,9978 (0,8165)	-0,2605 (-0,1654)	-0,2542 (-0,1640)	1,5115 (1,1460)	0,1723 (0,1443)	2,0873 (2,1045)	-0,0399 (0,0067)
T-O ₂	0,1371 (0,0535)	0,9953 (0,3791)	-0,2552 (-0,0817)	-0,2525 (-0,0837)	1,5029 (0,5412)	0,1698 (0,1510)	2,0948 (1,6486)	-0,0384 (0,0066)
T-O ₃	0,1324 (0,0886)	0,8553 (0,7034)	-0,2527 (-0,1588)	-0,2340 (-0,1484)	1,3342 (1,0106)	0,1894 (0,1571)	1,9313 (1,9390)	-0,0418 (0,0040)
Si ₃ -O ₂	0,1139 (0,0968)	0,7673 (0,5519)	-0,1960 (-0,1565)	-0,1947 (-0,1513)	1,1580 (0,8598)	0,1692 (0,1820)	1,9236 (1,6752)	-0,0274 (-0,0241)
O ₂ -H _t	--- (0,3561)	--- (-2,4914)	--- (-1,7850)	--- (-1,7600)	--- (1,0536)	--- (1,6942)	--- (0,1908)	--- (-0,6907)
C-H _m	0,2718 (0,2723)	-0,8967 (-0,9002)	-0,6925 (-0,7000)	-0,6919 (-0,6994)	0,4878 (0,4992)	1,4196 (1,4022)	0,1619 (0,1569)	-0,2682 (-0,2678)
C-H _a	0,2736 (0,2723)	-0,9083 (-0,8993)	-0,7049 (-0,6984)	-0,7047 (-0,6945)	0,5013 (0,4936)	1,4061 (1,4149)	0,1539 (0,1571)	-0,2692 (-0,2676)
O ₁ -H _a	0,0040 (0,0018)	0,0129 (0,0065)	-0,0033 (-0,0012)	-0,0032 (-0,0008)	0,0193 (0,0084)	0,1710 (0,1428)	0,6750 (0,6691)	0,0005 (0,0004)
C-H _t	--- (0,0073)	--- (0,0280)	--- (-0,0058)	--- (-0,0037)	--- (0,0375)	--- (0,1547)	--- (0,7109)	--- (0,0018)

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

^b Notación según las Figuras 1 y 2.

^c T=Si₂ en **7** y T=Al₂ en **8**.

Los enlaces que presentan mayor interés para analizar son, el enlace O₁-H_a en el complejo **7** y los enlaces O₁-H_a y C-H_t en el complejo **8**, con el objeto de resolver las dos posibilidades planteadas para explicar la mayor energía de adsorción.

Por los valores reportados en la Tabla 6.2 puede verse que el enlace O₁-H_a en ambos complejos presenta valores pequeños de $\rho(\mathbf{r})$ en el PCE y valores positivos y muy pequeños de $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ en el mismo PCE. Las otras propiedades mostradas en la Tabla 6.2 soportan el argumento de que entre los átomos O₁ y H_a existe una interacción del tipo de capa cerrada. El signo del Laplaciano de la densidad indica una relativa disminución de carga en la superficie interatómica dado que la carga electrónica se contrae desde esta superficie hacia cada núcleo. El Laplaciano de la densidad de carga es positivo en la región de interacción y la contribución de la energía cinética al virial dentro de esta región es mayor que la componente de energía potencial. Asimismo, la relación $|\lambda_1|/\lambda_3$ es menor que 1 en ambos casos.

En el complejo **8** también se encontró PCE entre el átomo de carbono del metano y el átomo H_t del agregado **6**, indicando que existe enlace entre ellos de acuerdo con lo que se espera en el contexto de la teoría AIM. Estos resultados están en concordancia con lo reportado por Benco y col. quienes establecieron que la adsorción de hidrocarburos sobre zeolitas tiene lugar a través de la formación de un enlace de hidrógeno que involucra al átomo de carbono del hidrocarburo y un grupo OH superficial de la zeolita [182].

En las Figuras 6.2 y 6.3 se muestran los mapas de contorno de $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ para las estructuras **7** y **8**, en el plano que contiene a los átomos O₁-H_a-C-O₄. Puede observarse que no se han producido cambios apreciables en comparación con los mapas de contorno correspondientes a los agregados **5** y **6** aislados, Figuras 5.2 y 5.3, respectivamente.

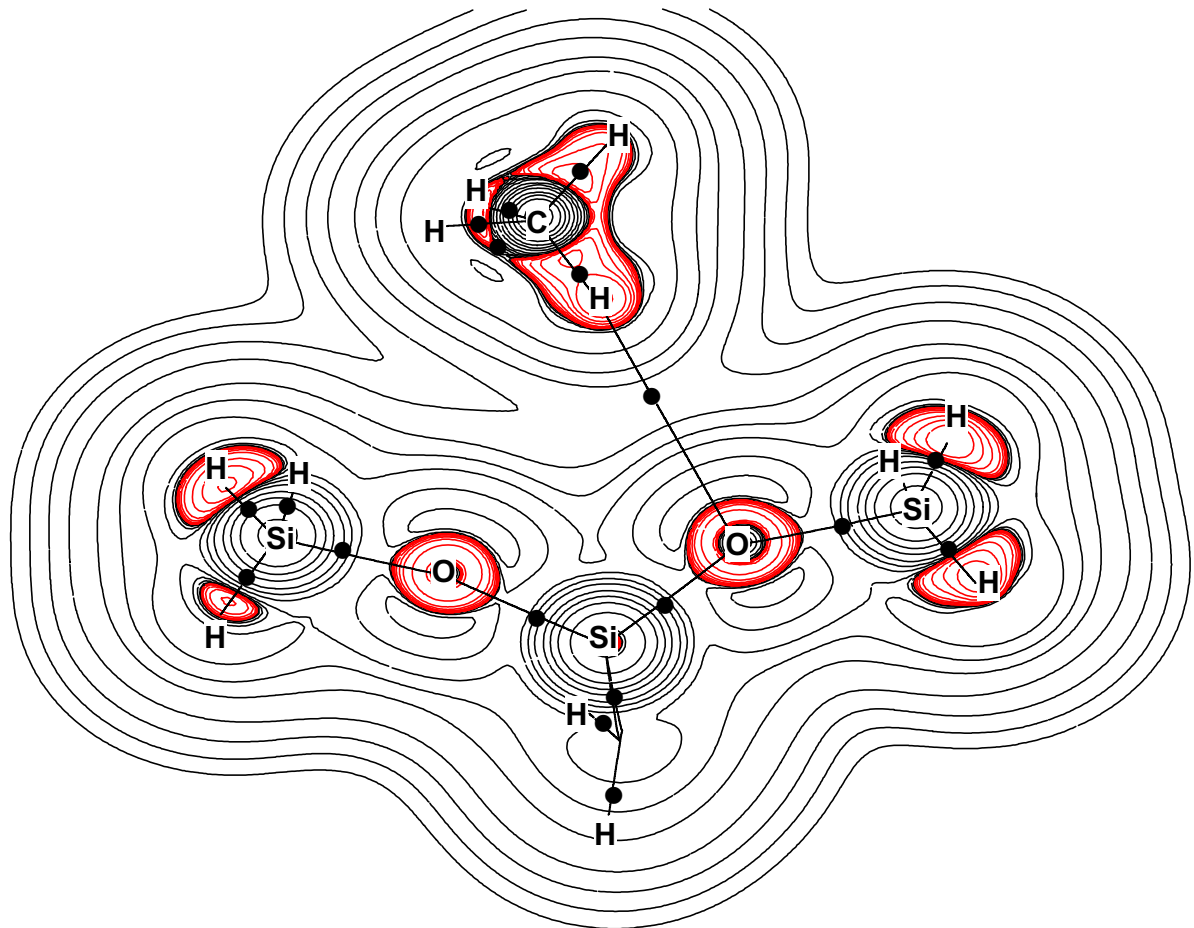


Figura 6.2: Mapa de contorno de la distribución del Laplaciano de la densidad, $\nabla^2\rho$, para el complejo de adsorción 7. El plano de la figura contiene el plano que contiene a los átomos $O_1-H_a-C-O_4$. Las líneas de color rojo representan regiones de concentración de carga electrónica y las líneas de color negro denotan regiones de disminución de carga electrónica. También se indica 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.

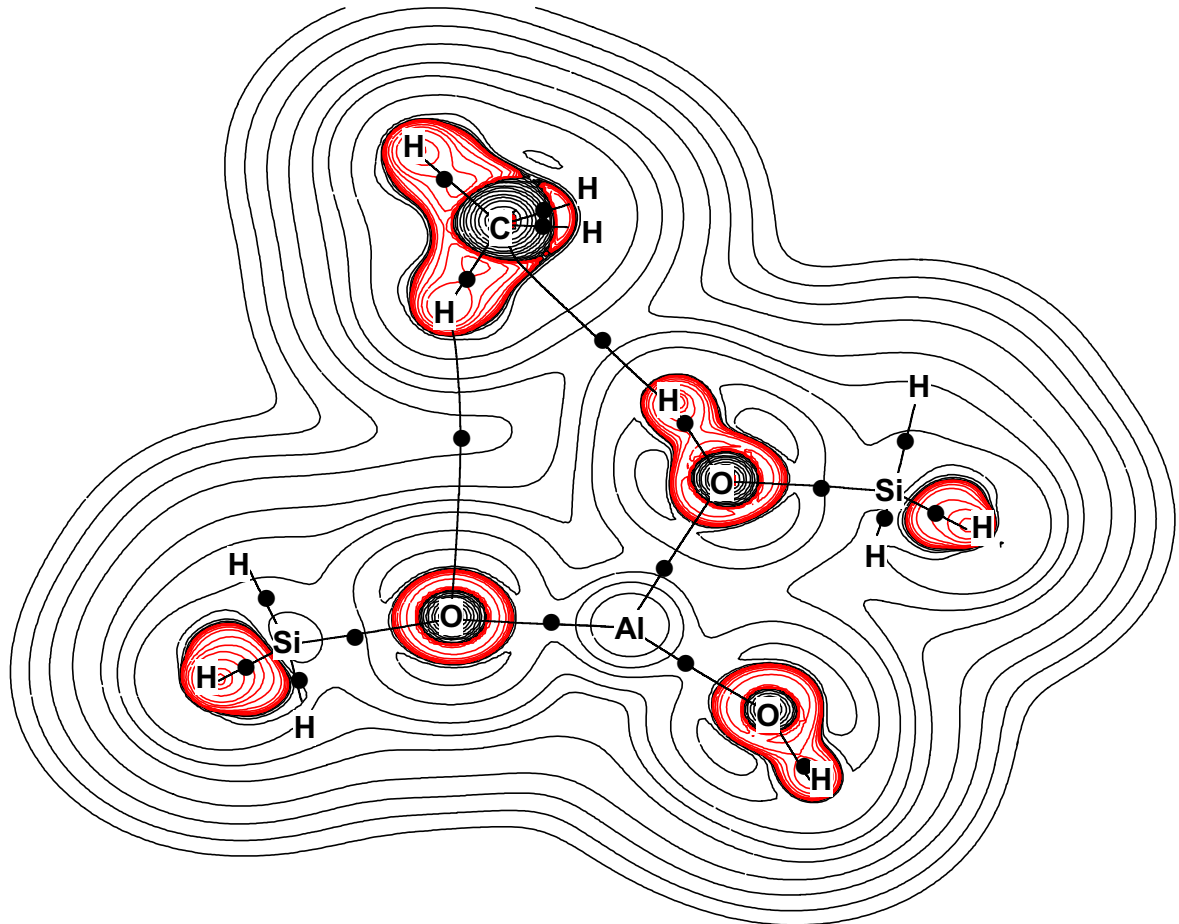


Figura 6.3 Mapa de contorno de la distribución del Laplaciano de la densidad, $\nabla^2\rho$, para el complejo de adsorción **8**. El plano de la figura contiene el plano que contiene a los átomos $O_1-H_a-C-O_4$. Las líneas de color rojo representan regiones de concentración de carga electrónica y las 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.

Teniendo en cuenta que tanto las interacciones de van der Waals como las que involucran enlaces de hidrógeno poseen características comunes desde el punto de vista topológico [15, 190], resulta de interés realizar un análisis pormenorizado de las propiedades topológicas en estos tres puntos críticos con el objeto de lograr una caracterización apropiada de los enlaces de hidrógeno, lo que podría ser útil para comprender el cambio en la reactividad química de los hidrocarburos cuando ocurre la sustitución isomórfica.

Koch y Popelier definen un conjunto de ocho criterios basados en la teoría de “átomos en moléculas” con el fin de poder establecer en forma unívoca la existencia de enlaces por puente de hidrógeno [189]. A continuación se procede a analizar estos criterios para confirmar la presencia de enlaces de hidrógeno.

La primera condición necesaria para confirmar la presencia de un enlace de hidrógeno es la existencia de una correcta topología del campo del vector gradiente. Como puede observarse en las Figuras 6.2 y 6.3, la topología del campo del vector gradiente revela la existencia de puntos críticos de enlace entre los fragmentos que constituyen cada complejo. En el complejo **7**, los caminos de enlace que se inician en el PCE entre ambos fragmentos finalizan en el núcleo del átomo de hidrógeno del metano (H_a) y en el núcleo del átomo de oxígeno puente (O_1) de la estructura **5**. En el complejo **8**, los caminos de enlace que se inician en los PCE entre ambos fragmentos finalizan en el núcleo del átomo de hidrógeno del metano (H_a) y en el núcleo del átomo de oxígeno puente (O_1) de la estructura **6**, por un lado, y en el núcleo del átomo de carbono del metano y en el núcleo del átomo de hidrógeno del sitio ácido (H_t) de la estructura **6**, por el otro.

La segunda condición necesaria involucra una densidad de carga de pequeña magnitud evaluada en el PCE (los valores de referencia para enlaces de hidrógeno están en el rango 0,002-0,034 au [189] mientras que en la molécula Ar_2 , considerada prototipo de complejo de van der Waals, la densidad es de 0,0032 au [190]). Como puede apreciarse por los valores reportados en la Tabla 6.2, todos los enlaces presentan en el PCE valores de densidad de carga muy próximos al límite inferior correspondiente a enlaces de hidrógeno.

El tercer criterio requiere que el Laplaciano de la densidad de carga evaluado en el PCE adopte un valor positivo, en el rango 0,024-0,139 au. Nuevamente, puede verse en la Tabla 6.2 que los valores del Laplaciano de la densidad de carga en los PC de los enlaces analizados son menores o muy próximos al límite inferior del rango citado.

Teniendo en cuenta sólo estos tres criterios, puede decirse que sólo el enlace C- H_t puede caracterizar como enlace de hidrógeno.

El cuarto criterio está basado en la penetración mutua entre el átomo de hidrógeno (H) y el átomo aceptor. En la Tabla 6.3 se indican los radios enlazantes y los radios no enlazantes de van der Waals de los átomos involucrados en los enlaces de hidrógeno de los complejos **7** y **8**. También se indican las respectivas penetraciones y penetraciones mutuas. De acuerdo con los criterios señalados por Kock y Popelier [189], una condición necesaria para la existencia de un enlace de hidrógeno es la penetración mutua positiva. Kock y Popelier indican que si la penetración mutua es negativa, el enlace no puede designarse como de hidrógeno sino más como una interacción de van der Waals.

Puede verse que sólo el átomo de hidrógeno H_a del complejo **7** es penetrado por el átomo de oxígeno. Los restantes átomos poseen radios de enlace superiores a los radios no enlazantes, con lo que la mutua penetración es negativa en todos los casos. En el complejo **7**, esta cantidad es, sin embargo, próxima a cero. Es necesario destacar que en el enlace C- H_t el átomo de hidrógeno apenas aumenta su radio, es decir que casi toda la penetración mutua negativa se debe a la variación del radio del átomo de carbono. De todos modos, en ningún caso puede decirse que se satisface el criterio necesario para caracterizar los enlaces como de hidrógeno.

Tabla 6.3: Radios de penetración en los monómeros y mutua penetración en los complejos **7** y **8** en términos del radio no enlazante (r_n^o) y radio enlazante (r_e) para el átomo de hidrógeno y el átomo aceptor (O_1 y C).

	7		8			
	O_1	H_a	O_1	H_a	C	H_t
r_n^o	3,14	2,31	3,28	2,31	2,73	1,70
r_e	3,27	2,23	3,73	2,72	3,07	1,74
Δr	-0,13	0,08	-0,45	-0,41	-0,34	-0,04
Δr_{tot}	-0,05		-0,86		-0,38	

^a Todas las cantidades están en ua.

La pérdida de carga que sufre un átomo de hidrógeno involucrado en un enlace constituye una condición necesaria para caracterizar el enlace como un enlace de hidrógeno [189]. La pérdida de carga puede calcularse restando el número promedio de electrones del átomo de hidrógeno, $N(H)$, en el monómero (metano o T3) del valor correspondiente en el complejo. Puede verse en la Tabla 6.4 que, aunque $\Delta N(H)$ es negativo para los tres enlaces en los complejos, la pérdida de carga es pequeña lo que sugiere la presencia de interacciones de

van der Waals (en el complejo de van der Waals NeHF la pérdida de carga del átomo de hidrógeno es -0,005 ua [15] y en enlaces de hidrógeno típicos la pérdida de carga es mayor que -0,05 ua [189]).

La formación de un enlace de hidrógeno también es responsable de la desestabilización energética y la disminución de la polarización dipolar del átomo de hidrógeno involucrado en el enlace [189]. De este modo, estos criterios pueden también ayudar en la caracterización de los enlaces de hidrógeno encontrados en los complejos **7** y **8**.

La desestabilización energética del átomo de hidrógeno, $\Delta E(H)$, calculada como la diferencia entre su energía atómica en el complejo y en el monómero respectivo, debe ser, por definición, una cantidad positiva. Puede verse en la Tabla 6.4 que en ambos complejos se produce una relativamente pequeña desestabilización energética del átomo de hidrógeno.

Tabla 6.4: Propiedades atómicas^{a, b} y sus cambios para el átomo de hidrógeno en los sistemas estudiados

	H_{CH_4}	H_t	7	8	
				O_t-H_a	$C-H_t$
$N^o(H)$	0,998	0,398			
$N^c(H)$			0,975	0,982	0,395
$\Delta N(H)$			-0,023	-0,016	-0,003
$E^o(H)$	-0,6153	-0,3589			
$E^c(H)$			-0,6027	-0,6049	-0,3553
$\Delta E(H)$			0,0126	0,0104	0,0036
$ M^o(H) $	0,1513	0,1498			
$ M^c(H) $			0,1312	0,1383	0,1405
$\Delta M(H) $			-0,0201	-0,0130	-0,0093
$V^o(H)$	51,8784	20,7434			
$V^c(H)$			51,8128	51,5808	19,7272
$\Delta v(H)$			-0,0656	-0,2976	-1,0162

^a Todas las cantidades están expresadas en ua.

^b 1 ua (M) = $8,478 \times 10^{-30}$ Cm; 1 ua (V, E) = 2.625,5 kJ.mol⁻¹.

La reducción de la polarización dipolar del átomo de hidrógeno, $\Delta|M(H)|$, se calcula por sustracción de $|M(H)|$ en el monómero del valor correspondiente en el complejo. Puede verse en la Tabla 6.4 que, si bien ocurre una disminución de la polarización dipolar en los tres casos, los pequeños valores de estas variaciones revelan una muy pequeña transferencia de carga electrónica de la base al ácido.

Finalmente, un último criterio para evaluar la formación de un enlace de hidrógeno está asociado con una reducción en el volumen atómico del átomo de hidrógeno, $V(H)$, involucrado en dicho enlace. Como puede observarse en la Tabla 6.4, se produce una pequeña disminución del volumen atómico en ambos complejos.

Los resultados obtenidos permiten decir que, en vistas de que los enlaces analizados no cumplen con todos los criterios establecidos para la confirmación de la presencia de un enlace de hidrógeno, éstos deben ser caracterizados más bien como débiles interacciones de van der Waals. Así, las energías de interacción corregidas por el error de superposición de base, reportadas en la Figura 6.1, pueden explicarse del siguiente modo. En el complejo **7**, en enlace O---H juega un rol muy poco importante a juzgar por la casi nula interacción revelada por la energía correspondiente y el pequeño valor de la densidad de carga en el PCE, que puede tomarse como indicativo de la fortaleza del enlace. En el complejo **8**, siendo la longitud del enlace O---H mayor que en el complejo **7**, el menor valor de la densidad de carga en el PCE estaría indicando que el rol de este enlace en la estabilización del complejo es aún menor, a pesar del mayor carácter donador del átomo O_1 del agregado **6**. Siendo así, el enlace C...H_t debería ser el responsable de la mayor estabilidad del complejo entre metano y el agregado **6**, hecho que puede fundarse en el mayor valor de densidad de carga electrónica encontrada en el PCE.

6.4 Conclusiones

En el presente trabajo se ha estudiado, desde el punto de vista topológico, la interacción entre una molécula de metano y los agregados **1** y **2**, respectivamente.

No se producen variaciones importantes en los parámetros geométricos como resultado de la interacción entre los agregados T3 y la molécula de metano. El enlace O_1-H_a que se establece entre ambos fragmentos es más corto en el complejo **4** y en ambos casos la tríada O_1-H_a-C se desvía levemente de un arreglo lineal.

Tampoco se producen cambios topológicos importantes en los enlaces Si-O y Al-O de los respectivos agregados ni en las correspondientes a los enlaces del fragmento del hidrocarburo.

Un análisis de las propiedades topológicas evaluadas en los PC de los enlaces O_1-H_a en los complejos **7** y **8** y del enlace C-H_t en este último, así como de las variaciones de las propiedades atómicas promedio del átomo de hidrógeno involucrado en cada caso, revelan

que estos enlaces no satisfacen todos los criterios basados en la teoría AIM como para ser caracterizados como enlaces de hidrógeno. Por el contrario, estos enlaces deben ser caracterizados como débiles interacciones de van der Waals, en discrepancia con lo establecido por Benco y col.

Las energías de interacción corregidas por el error de superposición de base y las propiedades evaluadas en dichos enlaces revelan que la interacción entre metano y el cluster con un sitio ácido es más fuerte que la correspondiente interacción cuando el cluster es puramente silíceo debido a la presencia de una interacción de van der Waals entre el sitio ácido y el átomo de carbono del metano.

Dado que la formación del enlace O_1-H_a es prácticamente irrelevante desde el punto de vista de la interacción global, aún cuando aumenta el carácter donador del átomo de oxígeno puente en el agregado con el sitio ácido, la mayor fuerza en la interacción puede explicarse si se admite que, en el proceso de adsorción de hidrocarburos, el efecto de la sustitución isomórfica y la consecuente generación de un sitio ácido de Brønsted otorgan al agregado un sitio de interacción que favorece la adsorción de la molécula del hidrocarburo.