

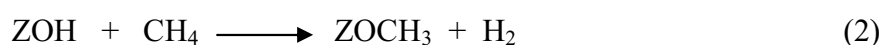
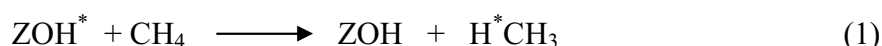
# 7

---

*Reacciones de intercambio de hidrógeno y de  
deshidrogenación de metano  
sobre un agregado zeolítico*

## 7.1 Introducción

Los procesos de transformación de hidrocarburos utilizando zeolitas como catalizadores ácidos son importantes en la industria petroquímica y la producción de compuestos químicos. Cuando una molécula interactúa con un sitio ácido zeolítico (ZOH) puede ocurrir una reacción de intercambio de hidrógeno (1) o un proceso de deshidrogenación (ecuación 2)



Los mecanismos propuestos para ambos procesos involucran la presencia de carbocationes [171]. En la reacción de intercambio de hidrógeno (1) participa un ión carbonio (pentacoordinado) mientras que la reacción de deshidrogenación (2) toma parte un ión carbenio (con un átomo de carbono coordinado a tres átomos de hidrógeno).

Las propiedades ácidas y estructurales de los sitios ácidos de las zeolitas pueden determinarse experimentalmente con precisión [191]. Sin embargo, su comportamiento catalítico resulta de una compleja combinación de procesos que tienen lugar tanto en los canales del sistema microporoso como en el sitio activo. Desafortunadamente, estos fenómenos son difíciles de estudiar experimentalmente [191] por lo que la investigación teórica surge como una interesante alternativa para la comprensión del comportamiento catalítico de las zeolitas.

Para el estudio de estos mecanismos se han utilizado diferentes métodos teóricos. Algunos autores, utilizando diferentes metodologías, concluyen que no se forma el ion metonio libre como intermediario en la reacción de intercambio de hidrógeno [9, 34, 192-195] y proponen un estado de transición (ET) con una estructura en la cual el átomo de carbono está pentacoordinado como en un ion metonio libre. El catión  $\text{CH}_5^+$  está enlazado a los átomos de oxígeno de la zeolita a través de dos átomos de hidrógeno. Los resultados sugieren que el enlace en el ET es esencialmente covalente. Es interesante señalar que van Santen [9] indica que los ET para otras reacciones sobre zeolitas usualmente presentan carácter iónico.

Por otro lado, otros estudios teóricos indican que la reacción de deshidrogenación de metano sobre un sitio ácido zeolítico parece involucrar un estado de transición diferente en el cual un ion carbenio,  $\text{CH}_3^+$ , interactúa con un sitio básico del sistema zeolítico, generando

hidrógeno molecular como producto de la reacción [196, 197]. En estos trabajos, no obstante, no se discute acerca de la naturaleza de los enlaces en el ET para la reacción de deshidrogenación.

Finalmente, otros autores realizan una detallada comparación de los ET para ambas reacciones utilizando la teoría de funcionales de la densidad (DFT) y el método Hartree-Fock [198-200]. Estos trabajos coinciden en que el ET de las reacciones de tipo 1 está caracterizado por un ion carbonio covalentemente enlazado a la zeolita por medio de dos átomos de hidrógeno mientras que en el ET de las reacciones de deshidrogenación, un ion carbenio está sólo débilmente enlazado a un átomo de oxígeno de la zeolita a través de un átomo de carbono.

Es necesario destacar que las conclusiones citadas precedentemente respecto a la naturaleza del enlace entre los carbocationes y la zeolita están basadas en el análisis de cargas de Mulliken y/o longitudes y energías de enlace. Con el objeto de realizar una contribución a esta interesante discusión, se estudiaron las reacciones de intercambio de hidrógeno y de deshidrogenación de metano sobre un sistema zeolítico en el marco de la teoría de funcionales de la densidad. Las estructuras de los correspondientes estados de transición se caracterizan usando la topología de la densidad de carga electrónica en términos de la teoría de átomos en moléculas con el objeto de describir la naturaleza de la interacción de alcanos con sitios ácidos zeolíticos.

Los resultados de este trabajo fueron publicados y mayores detalles pueden encontrarse en la referencia [201].

## **7.2 Método y detalles de cálculo**

Los estados de transición para las reacciones de intercambio de hidrógeno y de deshidrogenación de metano sobre un sistema zeolítico se estudiaron en el marco de la teoría del funcional de la densidad [82, 83, 202] y de la teoría de átomos en moléculas [15, 16]. El estudio se realizó utilizando el funcional de Becke de tres parámetros [99] y el funcional de correlación de Lee, Yang y Parr que incluye gradientes de la densidad [96]. El conjunto base utilizado es 6-31G\*\* y todos los cálculos se realizaron utilizando el programa Gaussian 94 [203].

El sitio ácido zeolítico se representó con un agregado lineal T3 (T = Si, Al) en el cual el tetraedro central contiene un átomo de aluminio. Los grupos OH unidos a los átomos de silicio terminales se reemplazaron por átomos de hidrógeno para evitar la presencia de enlaces colgantes asociados al modelo finito elegido.

Las geometrías de metano, dihidrógeno,  $\text{CH}_5^+$ ,  $\text{CH}_3^+$  y del agregado T3 se optimizaron sin restricciones y las estructuras fueron confirmadas como mínimo por la presencia de frecuencias armónicas reales luego del correspondiente análisis vibracional.

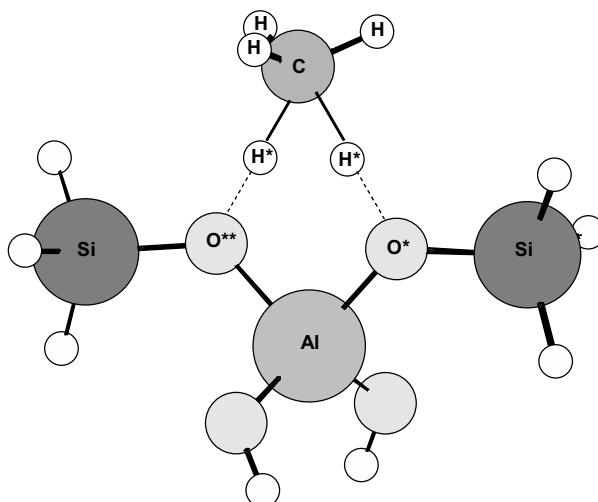
Los ET para las reacciones de intercambio de hidrógeno y de deshidrogenación de metano sobre el sistema T3 se optimizaron utilizando el método EF (“eigenvector following”) [204] y se caracterizaron como puntos de ensilladura de primer orden por la presencia de sólo una frecuencia vibracional armónica imaginaria. Tanto las optimizaciones de geometría de reactivos, productos y estados de transición como los cálculos de frecuencia fueron realizados en el mismo nivel de teoría mencionado.

El análisis topológico y la evaluación de las propiedades locales se realizaron con el programa PROAIM [159]. Las densidades utilizadas en el análisis topológico se obtuvieron por cálculos autoconsistentes a nivel B3LYP/6-311++G\*\*. Estos cálculos adicionales también fueron realizados con el programa Gaussian 94 [203].

### **7.3 Resultados y discusión**

La geometría optimizada del ET calculado para la reacción de intercambio de hidrógeno de metano sobre un sitio ácido de una zeolita a nivel B3LYP/6-31G\*\* se muestra en la Figura 7.1.

Los parámetros geométricos más relevantes de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_5^+$ , T3 y el ET para dicha reacción se muestran en la Tabla 7.1. Pueden verse que, aunque la estructura del ET se asemeja a la interacción entre un carbocatión libre y un T3 cargado negativamente, las longitudes de los enlaces  $\text{C-H}^*$  son considerablemente más largas en los ET que en el ion  $\text{CH}_5^+$  libre. El ángulo de enlace  $\text{H}^*-\text{C}-\text{H}^*$  se incrementa en  $10^\circ$  en el ET con respecto al carbocatión libre.



**Figura 7.1:** Geometría del estado de transición para la reacción de intercambio de H de metano sobre un fragmento T3.

También puede verse que, según los valores reportados en la tabla 7.1, no se observan cambios notables en los enlaces C-H y en los ángulos H-C-H si se comparan las geometrías del metano, del ion  $\text{CH}_5^+$  libre y del ET. La longitud del enlace  $\text{O}^*-\text{H}^*$  en el T3 se ve notoriamente incrementada cuando se forma el ET. Asimismo, se observa la formación de un nuevo enlace  $\text{O}^{**}-\text{H}^*$  cuya longitud es igual al enlace  $\text{O}^*-\text{H}^*$  en el ET.

La topología total de ET es consistente con la relación de Poincaré-Hopf [123a]. En este caso es  $21 - 21 + 1 + 0 = 1$ .

**Tabla 7.1:** Longitudes ( $r$ , en Å) y ángulos de enlace ( $\alpha$ , en grados) seleccionados de las geometrías optimizadas de T3,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_5^+$  y ET para la reacción de intercambio de hidrógeno de metano sobre un T3 (1) y ET para la reacción de deshidrogenación de metano sobre un T3 (2) calculadas a nivel B3LYP/ 6-31G<sup>\*\*</sup>.

Parámetro	T3	$\text{CH}_4$	$\text{CH}_5^+$	TS (1)	$\text{CH}_3^+$	TS (2)
$r(\text{C}-\text{H})$		1,092	1,083	1,095	1,094	1,098
$r(\text{C}-\text{H}^*)$			1,177	1,337		1,680
$r(\text{C}-\text{O}^*)$						2,646
$r(\text{C}-\text{O}^{**})$						2,162
$r(\text{O}^*-\text{H}^*)$	0,964			1,314 <sup>a</sup>		1,694
$\alpha(\text{H}-\text{C}-\text{H})$		109,5	108,45	109,9	120,0	118,0
$\alpha(\text{H}^*-\text{C}-\text{H}^*)$			47,96	56,2		63,3

<sup>a</sup> Las longitudes de enlace  $\text{O}^*-\text{H}^*$  y  $\text{O}^{**}-\text{H}^*$  tienen el mismo valor.

La Tabla 7.2 muestra las propiedades de la densidad de carga electrónica en algunos PCE seleccionados de las especies estudiadas. Los enlaces C-H en metano, en el ión  $\text{CH}_5^+$  libre y el ET tienen propiedades topológicas similares que corresponden a un enlace covalente típico, es decir, valores relativamente altos de  $\rho(\mathbf{r})$ , valores negativos y considerablemente altos de  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , valores de relación  $|\lambda_1|/\lambda_3$  mayores que uno y valores relativamente bajos de la relación  $G/\rho(\mathbf{r})$ . Los enlaces C-H\* en el ET, en cambio, muestran un valor más bajo de  $\rho(\mathbf{r})$  y valores mucho menos negativos de  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  que en el ión libre  $\text{CH}_5^+$  libre. La relación  $|\lambda_1|/\lambda_3$  es ligeramente inferior a la unidad en el ET. Estos valores, de todos modos, están en el rango que corresponde a las interacciones covalentes. Esto también se refleja en el valor de la relación  $G/\rho(\mathbf{r})$  que es inferior a 1, además, muy similar al valor del enlace correspondiente en el ion  $\text{CH}_5^+$  libre.

Es importante notar el alto valor de elipticidad del enlace C-H\* en  $\text{CH}_5^+$ , que refleja una inestabilidad estructural probablemente relacionada con la existencia del enlace de tres centros de electrones. Por el contrario, la elipticidad es considerablemente más baja en el ET, indicando que la inestabilidad del ion  $\text{CH}_5^+$  se ve reducida por la interacción de metano con la zeolita. Este hecho sugiere que el sistema zeolítico (representado en este caso por un agregado T3) no es un simple contraión en el proceso sino que juega un rol importante que conduce a la estabilización de la estructura de tipo carbocatión en el ET de la reacción de intercambio de hidrógeno de metano sobre zeolitas.

**Tabla 7.2:** Propiedades topológicas (en u.a.) de la densidad de carga electrónica en PCE seleccionados de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_5^+$ , T3 y ET para la reacción de intercambio de hidrógeno de metano sobre un T3.

Sistema	Enlace	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$ \lambda_1 /\lambda_3$	$\epsilon$	$G/\rho(\mathbf{r})$
$\text{CH}_4$	C-H	0,2716	-0,8959	-0,6931	-0,6931	0,4903	1,4136	0,0000	0,1594
$\text{CH}_5^+$	C-H	0,2894	-1,1000	-0,8217	-0,7973	0,5190	1,5832	0,0305	0,0950
	C-H*	0,2249	-0,5458	-0,4987	-0,1637	0,1166	4,2770	2,0471	0,2686
T3	O*-H* <sup>a</sup>	0,3540	-2,4864	-1,7823	-1,7572	1,0532	1,6923	0,0143	0,1839
ET	C-H	0,2667	-0,8551	-0,6823	-0,6635	0,4907	1,3905	0,0283	0,1706
	C-H*	0,1504	-0,2377	-0,3457	-0,2764	0,3844	0,8993	0,2508	0,2633
	O*-H* <sup>b</sup>	0,1287	0,0225	-0,3439	-0,3389	0,7052	0,4877	0,0148	0,6193

<sup>a</sup> Este es el único enlace O-H en el T3 libre.

<sup>b</sup> Los dos enlaces O\*-H\* poseen las mismas propiedades topológicas.

El enlace  $O^*-H^*$  en el T3 exhibe las características típicas de un enlace covalente, es decir, valores relativamente altos de  $\rho(\mathbf{r})$ , valores negativos y considerablemente altos de  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , una relación de  $|\lambda_1|/\lambda_3$  mayor que 1 y un bajo valor de  $G/\rho(\mathbf{r})$ . Contrariamente, los enlaces  $O^*-H^*$  y  $O^{**}-H^*$  en el ET muestra una curvatura positiva de  $\rho(\mathbf{r})$  que si bien es menor a 1 es mucho mayor que el valor encontrado en el T3, y una relación  $|\lambda_1|/\lambda_3$  considerablemente mas baja que 1, indicando que la densidad electrónica tiende a concentrarse sobre las cuencas atómicas. Aún cuando la densidad de carga electrónica tiene un valor algo pequeño pero positivo en los PC de los enlaces  $O^*-H^*$  y  $O^{**}-H^*$ , estos resultados parecen sugerir una interacción de tipo iónico entre la estructura carbocatiónica y el agregado T3 cargado negativamente. Estos resultados contrastan claramente con los resultados reportados por los autores mencionados previamente en la Introducción [9, 34, 192-195].

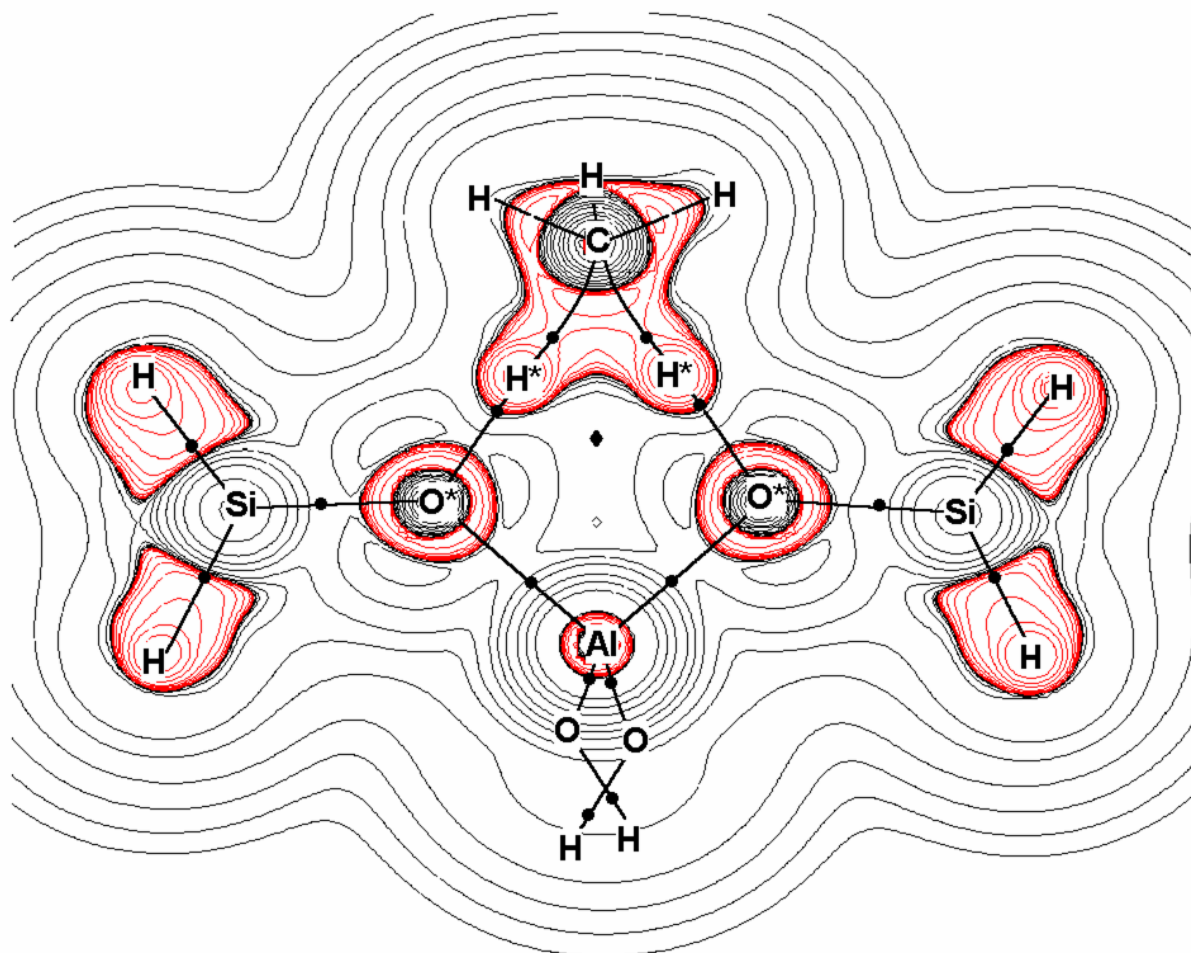
La Figura 7.2 muestra la distribución del Laplaciano de la densidad de carga electrónica para el ET, con el grafo molecular superpuesto.

Tal como se adelantó en la sección 4.1.3, el ángulo de enlace  $H^*-C-H^*$  relativamente pequeño en  $CH_5^+$  conduce a una concentración de la densidad de carga electrónica que involucra a los tres átomos del enlace 3c-2e (ver Figura 4.4).

En contraste, la Figura 7.2 muestra claramente que, como consecuencia de la apertura del ángulo  $H^*-C-H^*$  en el ET, la densidad de carga electrónica está mucho menos concentrada entre los tres átomos. Este hecho parece reforzar el argumento de que el carbocatión no se encuentra libre en el ET del proceso estudiado.

También surge de la observación de la Figura 7.2 que los enlaces  $O^*-H^*$  y  $O^{**}-H^*$  en el ET corresponden a interacciones de capa cerrada, en contraste de la naturaleza covalente del enlace  $O^*-H^*$  en el T3.

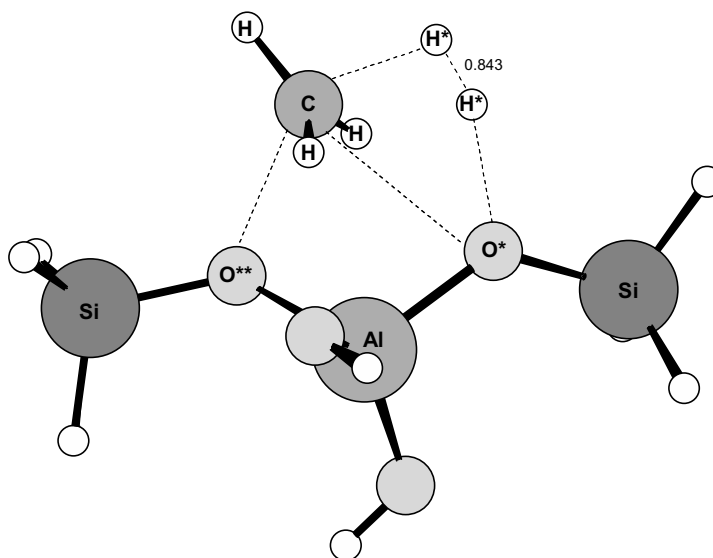
Resulta interesante destacar los roles bien diferenciados de los átomos  $O^*$  y  $O^{**}$  en la formación del ET. El átomo  $O^*$  actúa como un ácido de Brønsted al aportar un átomo de hidrógeno, el que tiende a enlazarse con el átomo de C del metano. El átomo  $O^{**}$ , en cambio, actúa como base de Lewis estabilizando uno de los átomos de H del metano a través de una interacción de capa cerrada.



**Figura 7.2:** Mapa de contorno de la distribución del Laplaciano de la densidad,  $\nabla^2\rho$ , para el ET de la reacción de intercambio de hidrógeno de metano sobre un fragmento T3. El plano contiene el átomo de carbono y los átomos  $H^*$  y  $O^*$ . 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. Los contornos de  $\nabla^2\rho$  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. También se muestra el grafo molecular. Los PCE se indican con puntos negros y el punto crítico de anillo con un rombo.



La Figura 7.3 muestra el estado de transición calculado por la reacción de deshidrogenación de metano sobre un sitio ácido zeolítico.



**Figura 7.3:** Geometría del estado de transición para la reacción de deshidrogenación de metano sobre fragmentos T3. Ver Tablas 1 y 2 para las denominaciones de los átomos.

La Tabla 7.1 contiene los parámetros geométricos más relevantes de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3^+$ , el fragmento T3 y el ET para la reacción estudiada. Puede verse en la Figura 7.3 que el fragmento que contiene al átomo de C en el ET presenta longitudes de enlace C-H muy similares a las encontradas en el ion  $\text{CH}_3^+$  libre y un ángulo H-C-H muy cercano al que corresponde a una geometría planar. El átomo de  $\text{H}^*$ , originalmente perteneciente a la molécula de metano, en el ET está localizado lo suficientemente lejos del fragmento como para ser considerado unido al átomo de C. Un comportamiento similar se observa en el fragmento zeolítico en el cual la distancia  $\text{O}^*-\text{H}^*$  se incrementa desde 0,96 Å hasta 1,70 Å. Por otra parte, la longitud del enlace  $\text{H}^*-\text{H}^*$  es ligeramente mayor a la longitud de equilibrio del enlace H-H de 0,74 Å, calculada a nivel B3LYP/6-31G\*\*.

También puede verse en la Figura 7.3 que el átomo de carbono está unido a los átomos  $\text{O}^*$  y  $\text{O}^{**}$  del T3 de un modo asimétrico, estando más cerca del átomo de oxígeno que no posee el átomo de hidrógeno en el fragmento T3 aislado. El ET para el proceso en estudio podría caracterizarse como constituido por tres fragmentos que interactúan débilmente: un carbocatión  $\text{CH}_3^+$ , una protomolécula de  $\text{H}_2$  y un fragmento T3 cargado negativamente.

La topología del estado de transición para la reacción de deshidrogenación de metano es consistente con la relación de Poincaré-Hopf [123a].

La Tabla 7.3 muestra las propiedades de la densidad de carga electrónica en algunos PCE seleccionados de CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub><sup>+</sup>, T3 y ET. En refuerzo de los argumentos derivados de los parámetros geométricos, puede verse que los enlaces C-H en el metano, en el ion carbenio y en el ET presentan propiedades topológicas muy similares, con los valores característicos de los enlace covalentes. Por el contrario, el enlace C-H\* en el ET presenta un valor bajo aunque mayor que cero de  $\rho(\mathbf{r})$ , un valor positivo de  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  y una relación de  $|\lambda_1|/\lambda_3$  inferior a la unidad. Además, la relación  $G/\rho(\mathbf{r})$  incrementa considerablemente su valor con respecto a los enlaces C-H. Este hecho sugiere que el enlace C-H\* puede describirse como una interacción del tipo de capa cerrada.

**Tabla 7.3:** Propiedades topológicas (en u.a.) de la densidad de carga electrónica en PCE seleccionados de CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub><sup>+</sup>, T3 y ET para la reacción de deshidrogenación de metano sobre T3.

Sistema	Enlace	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$ \lambda_1 /\lambda_3$	$\varepsilon$	$G/\rho(\mathbf{r})$
CH <sub>4</sub>	C-H	0,2716	-0,8959	-0,6931	-0,6931	0,4903	1,4136	0,0000	0,1594
CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	C-H	0,2909	-1,1277	-0,9089	-0,8600	0,6412	1,4175	0,0568	0,0546
T3	O*-H*	0,3540	-2,4864	-1,7823	-1,7572	1,0532	1,6923	0,0143	0,1839
TS	C-H	0,2909	-1,0587	-0,8476	-0,8204	0,6093	1,3911	0,0332	0,0918
	C-H*	0,0667	0,0856	-0,0778	-0,0723	0,2357	0,3301	0,0761	0,5397
	C-O**	0,0477	0,1515	-0,0527	-0,0314	0,2357	0,2236	0,6782	0,8155
	C-O*	0,0219	0,0968	-0,0147	-0,0088	0,1204	0,1221	0,6699	0,9680
	H*-H** <sup>a</sup>	0,1999	-0,6838	-0,6028	-0,5868	0,5059	1,1915	0,0272	0,0505
	O*-H*	0,0513	0,1178	-0,0850	-0,0824	0,2853	0,2979	0,0323	0,7134

<sup>a</sup> Los valores de  $\rho(\mathbf{r})$  y  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  son 0,2618 a.u. y -1,0614 a.u., respectivamente, en la molécula H<sub>2</sub> aislada calculada a nivel B3LYP/6-31G\*\*.

El átomo de carbono del metano interactúa con los dos átomos de oxígeno puente del fragmento T3 al formarse el ET. Ambos enlaces C-O\* y C-O\*\* presentan valores más bien bajos y positivos de  $\rho(\mathbf{r})$ , relaciones de  $|\lambda_1|/\lambda_3$  notablemente más bajas que 1 y valores positivos de  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , magnitudes que son más altas en el segundo caso. Además, estos enlaces muestran una relación  $G/\rho(\mathbf{r})$  muy cercana a la unidad. Estas características permiten considerar las interacciones C-O como débiles y de capa cerrada. Debe destacarse que ambos

enlaces exhiben valores de elipticidad notablemente altos, hecho que pueden interpretarse como una tendencia al cambio estructural.

El enlace  $O^*-H^*$  muestra las propiedades características de las interacciones covalentes en el agregado T3, es decir, un valor positivo de  $\rho(\mathbf{r})$ , un valor alto y negativo de  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , una relación  $G/\rho(\mathbf{r})$  mucho menor que 1 y una relación  $|\lambda_1|/\lambda_3$  considerablemente más alta que la unidad. El enlace  $O^*-H^*$  en el ET, en cambio, presenta notables cambios en estas propiedades, indicando que la densidad de carga electrónica está preferentemente en las cuencas atómicas.

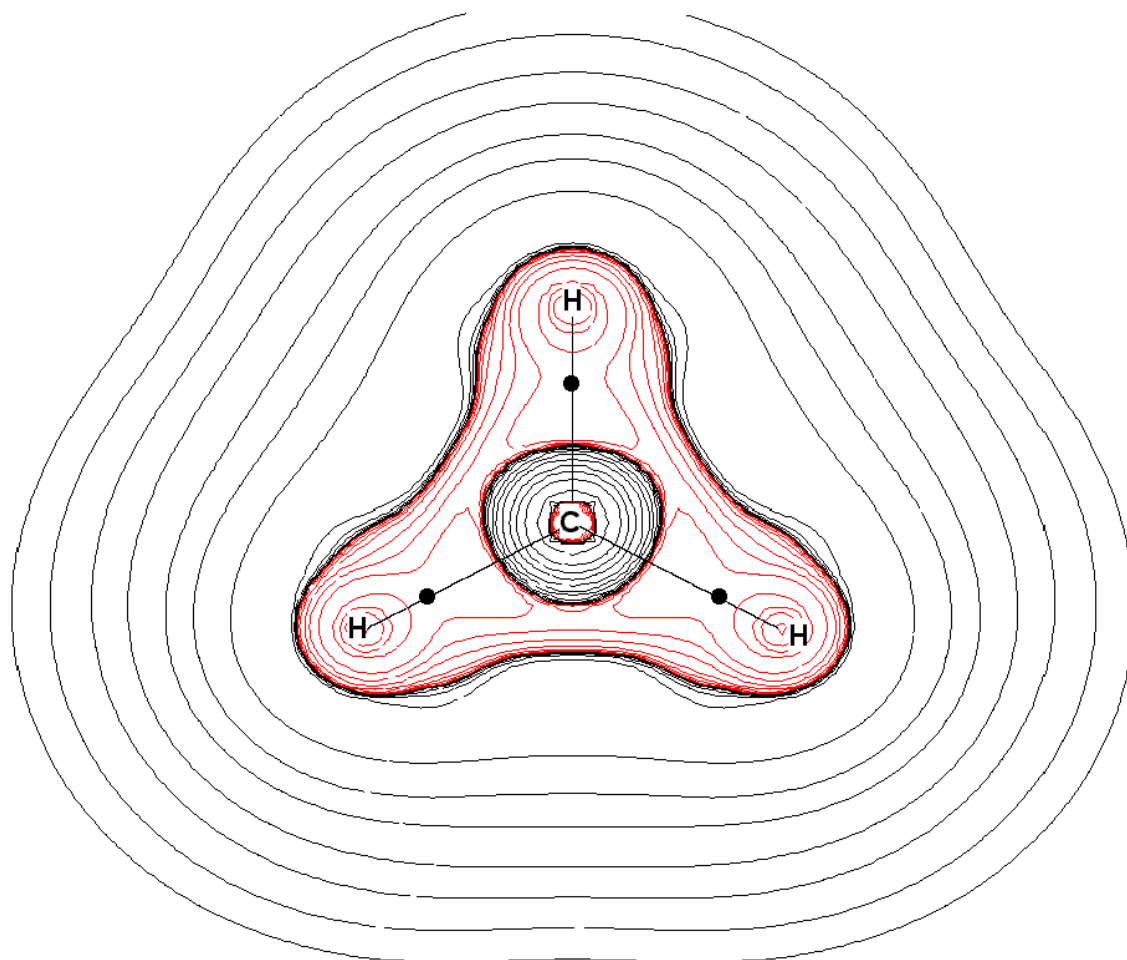
Finalmente, el enlace  $H^*-H^*$  puede caracterizarse como una interacción covalente de acuerdo con las propiedades topológicas que se muestran en la Tabla 7.3. Además, estas magnitudes no son muy diferentes de los valores correspondientes a la molécula de  $H_2$ , evaluados a nivel B3LYP/ 6-31G\*\*.

Las Figuras 7.4 y 7.5 muestran el Laplaciano de la densidad de carga electrónica para  $CH_3^+$  y el ET, respectivamente. Como puede verse en la Figura 7.4, los enlaces C-H en el ión  $CH_3^+$  son claramente covalentes, con una concentración considerable de densidad de carga electrónica en la región internuclear.

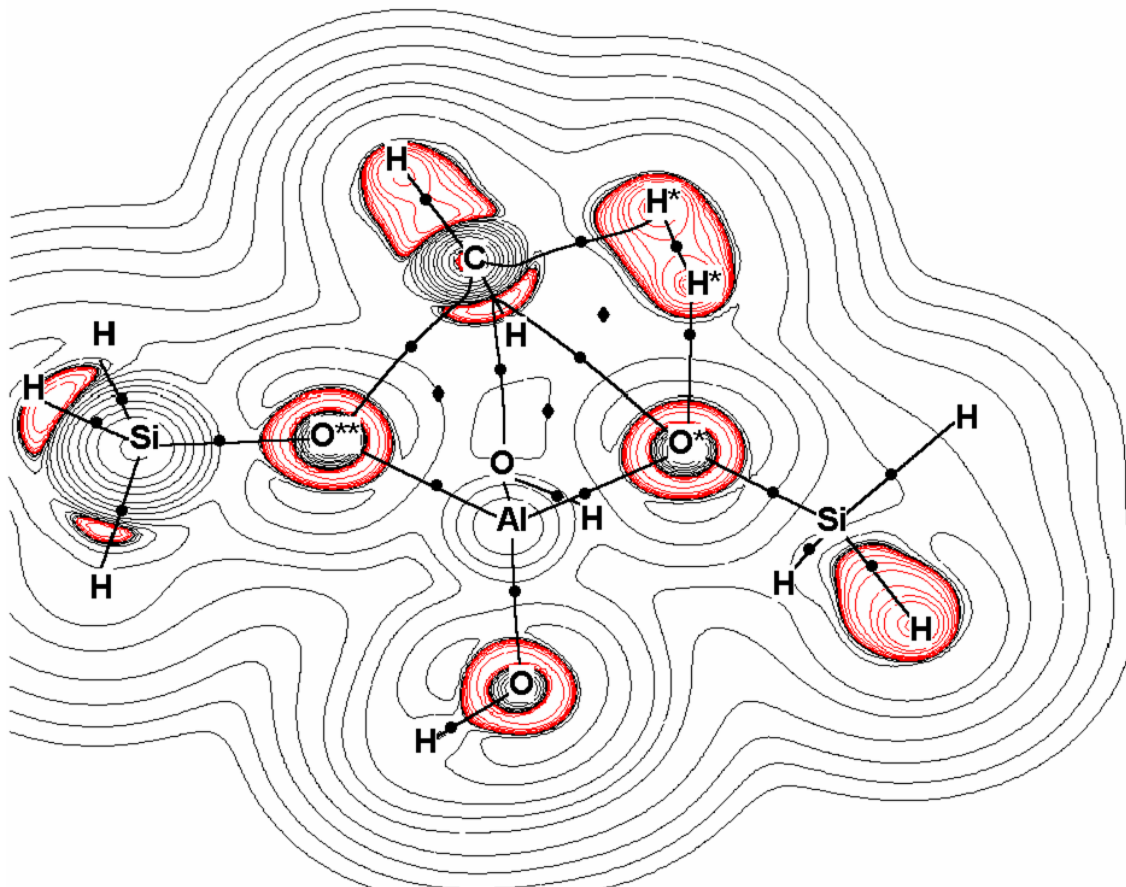
En la Figura 7.5 pueden apreciarse características interesantes, que se describen a continuación. Existe una concentración de la densidad de carga electrónica a lo largo de los enlaces C-H y  $H^*-H^*$ . Además, el fragmento que contiene el átomo de carbono muestra una distribución de densidad de carga electrónica muy similar a la que se observa en el ion  $CH_3^+$  libre (ver Figura 7.4).

Por otro lado, resulta claramente de la observación de la Figura 7.5 que los PC correspondientes a las interacciones  $C-O^{**}$ ,  $C-H^*$  y  $O^*-H^*$  están localizados en regiones caracterizadas por una disminución de la densidad de carga electrónica. Estos resultados sugieren que el ET para la reacción de deshidrogenación de metano sobre una zeolita puede describirse como una interacción débil con carácter iónico dominante.

En la reacción de deshidrogenación el átomo  $O^*$  actúa nuevamente como un ácido de Brønsted al aportar un átomo de hidrógeno que comienza a formar  $H_2$ . Por otro lado, el átomo de  $O^{**}$  contribuye a la estabilización del fragmento que contiene el átomo de carbono a través de una débil interacción electrostática de tipo capa cerrada.



**Figura 7.4:** Mapa de contorno de la distribución del Laplaciano de la densidad,  $\nabla^2\rho$ , para el ión  $\text{CH}_3^+$  en el plano molecular. 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. 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. También se muestra el grafo molecular en el cual los puntos críticos de enlace se indican con puntos negros.



**Figura 7.5:** Mapa de contorno de la distribución del Laplaciano de la densidad,  $\nabla^2\rho$ , para el ET de la reacción de deshidrogenación de metano sobre un fragmento T3. El plano contiene los átomos C, O<sup>\*</sup>, O<sup>\*\*</sup> y H<sup>\*</sup>. 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. Los contornos de  $\nabla^2\rho$  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. También se indica el grafo molecular. Los PCE se indican con puntos negros y los puntos críticos de anillo con un rombo.

## 7.4 Conclusiones

Se presenta un estudio topológico de los estados de transición para las reacciones de intercambio de hidrógeno y de deshidrogenación de metano en contacto con un sitio ácido zeolítico representado por un fragmento T3, realizado en el marco de la teoría de funcionales de la densidad.

Se encontró que en el ET para la reacción de intercambio de hidrógeno no está presente el catión metonio libre. En cambio, se genera una estructura similar a la del  $\text{CH}_5^+$  pero con mayores longitudes de enlace C-H y ángulos de enlace H-C-H, que se estabiliza por los dos átomos de oxígeno zeolíticos. La interacción entre la estructura carbocatiónica y el agregado T3 cargado negativamente puede describirse como una interacción más bien iónica en lugar de una interacción puramente covalente, en la cual la zeolita juega un importante rol al disminuir la inestabilidad estructural encontrada en el ion  $\text{CH}_5^+$  libre.

El estado de transición en la reacción de deshidrogenación de metano sobre un sitio ácido zeolítico puede ser apropiadamente caracterizada como una débil interacción de capa cerrada entre tres fragmentos diferentes: un carbocatión  $\text{CH}_3^+$ , una pseudomolécula de  $\text{H}_2$  y un agregado T3 cargado negativamente. El fragmento catiónico muestra parámetros geométricos y propiedades topológicas similares a las encontradas en el ion  $\text{CH}_3^+$  libre. Aunque la longitud de enlace es mayor que la que corresponde a la geometría de equilibrio en H-H, el fragmento de  $\text{H}_2$  se puede caracterizar claramente por una interacción covalente.

El átomo de oxígeno enlazado al átomo de hidrógeno en el agregado T3 aislado actúa como ácido de Brønsted en los dos procesos estudiados. El otro átomo de oxígeno puente del T3, por el contrario, se comporta como base de Lewis estabilizando un átomo de hidrógeno de la molécula de metano en la reacción de intercambio de hidrógeno e interactúa directamente con el átomo de carbono del metano en el proceso de deshidrogenación.