

# 8

---

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

## **8.1 Introducción**

La transferencia de un protón desde el sitio ácido de Brønsted de una zeolita a una molécula de un hidrocarburo constituye un paso importante en la catálisis ácida por zeolitas. La caracterización de la especie protonada resultante es un asunto de interés para el proceso catalítico. La dificultad de acceder a esta información por medio de técnicas espectroscópicas revela la importancia del uso de cálculos mecano-cuánticos para tratar de avanzar en la comprensión de este proceso.

La activación de alcanos catalizada por zeolitas se explica por la existencia de iones carbenios derivados de los iones carbonio resultantes de la protonación de los enlaces C-C y C-H del alcano. La existencia de iones carbenio como intermediarios en las reacciones sobre zeolitas ha sido probada experimentalmente por Haw y col. [205] usando espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) de  $^{13}\text{C}$ . Los datos experimentales para las reacciones de crackeo, deshidrogenación e intercambio H/H catalizadas por líquidos superácidos indican la existencia de iones carbonio como intermediarios [27a, 206, 207].

Los carbocationes involucrados en las reacciones catalizadas por zeolitas, en contraste con las reacciones de catálisis homogénea en medios superácidos, no constituyen intermediarios estables sino que son parte de estados de transición que se estabilizan por interacción con los sitios ácidos y básicos de la red zeolítica [34].

La diferencia básica entre ambos mecanismos puede explicarse a través de dos factores. La energía de remoción de un protón en la zeolita es considerablemente mayor que en catalizadores superácidos, lo que induce a barreras de activación más altas en las reacciones catalizadas por zeolitas. En segundo lugar, los efectos de solvatación están ausentes en las zeolitas [206, 207], lo que requiere que los iones carbenio y carbonio se estabilicen en la red zeolítica cargada negativamente [171].

El estudio de las reacciones de metano sobre un sitio ácido zeolítico [201] permitió concluir que el estado de transición de la reacción de intercambio de hidrógeno se caracteriza por una débil interacción iónica entre el ión  $\text{CH}_5^+$  y la zeolita cargada negativamente, no encontrándose el carbocatión libre. Asimismo, la reacción de deshidrogenación presenta un estado de transición en el cual la interacción entre estos fragmentos identificados puede describirse como una interacción de capa cerrada, típica de los sistemas de tipo iónico.

Con el fin de contribuir al avance del conocimiento de las reacciones de intercambio de hidrógeno y de deshidrogenación de alcanos sobre zeolitas se estudió la interacción de una molécula de etano con un agregado de tres tetraedros (T3).

Las estructuras de los estados de transición correspondientes se caracterizaron utilizando la teoría de Átomos en Moléculas, AIM [15, 16], con el objeto de profundizar nuestro conocimiento acerca de la naturaleza de la interacción entre el alcano y el sitio ácido zeolítico.

## **8.2 Método de cálculo**

Los estados de transición para las reacciones de intercambio H/H y de deshidrogenación de etano sobre una zeolita ácida se estudiaron utilizando la teoría de funcionales de la densidad [82, 83, 202], en el contexto de la teoría AIM [15, 16]. Se utilizó el método B3LYP [96, 98] y el conjunto base 6-31G\*\*. Los cálculos se realizaron con Gaussian 94 [203].

El sitio ácido zeolítico se representó con un fragmento constituido por tres tetraedros (T3) en el cual el tetraedro central contiene un átomo de Al. Los átomos de silicio terminales se saturaron con átomos de hidrógeno para evitar la existencia de enlaces colgantes.

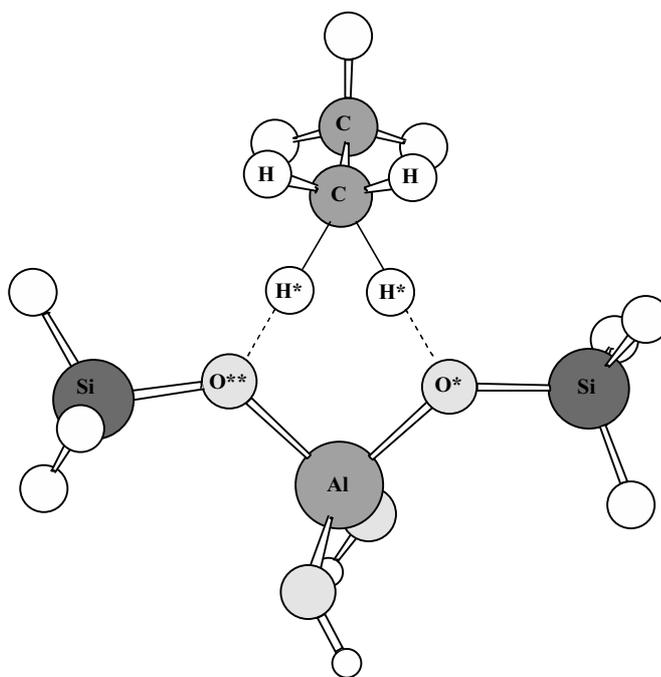
Las geometrías de etano, hidrógeno, cationes  $C_2H_5^+$ ,  $C_2H_7^+$  y el agregado T3 se optimizaron sin restricciones de geometría y se confirmaron como mínimos por la ausencia de frecuencias armónicas vibracionales negativas.

Los estados de transición para las reacciones de intercambio de H y de deshidrogenación de etano sobre el cluster T3 se optimizaron usando el método EF (eigenvector following [204]) y fueron caracterizados como puntos de ensilladura de primer orden por la presencia de una frecuencia vibracional armónica imaginaria después del correspondiente análisis vibracional. Todos estos cálculos se realizaron al 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 Gaussian94 [203].

### 8.3 Resultados y discusión

La geometría optimizada del estado de transición (ET) calculado para la reacción de intercambio H/H de etano sobre un sitio ácido zeolítico a nivel B3LYP/6-31G\*\* se muestra en la Figura 8.1. En el ET uno de los átomos de carbono ha sido protonado por el sitio zeolítico, por lo que se halla pentacoordinado, mientras el otro átomo de carbono mantiene la geometría tetraédrica como en el etano. La geometría del ET se asemeja a la estructura resultante de la interacción entre el ión libre  $C_2H_7^+$ , protonado sobre el enlace C-H (H-etonio), y un fragmento T3 cargado negativamente.



**Figura 8.1:** Geometría del estado de transición para la reacción de intercambio de H de etano sobre un fragmento T3 a nivel B3LYP/6-31G\*\*.

Los parámetros geométricos más relevantes de  $C_2H_6$ ,  $C_2H_7^+$ , T3 y el ET para la reacción de deshidrogenación se muestran en la Tabla 8.1. Cuando se comparan los parámetros geométricos de etano, H-etonio y T3 con los correspondientes al del ET puede observarse que la mayoría de los mismos no presenta cambios sustanciales. Por otro lado, la distancia C-H\* y

el ángulo H\*-C-H\* se incrementan en 0,110 Å y en 19 grados, respectivamente, en el ET respecto del carbocatión libre. Al formarse el ET el enlace O\*-H\* incrementa su valor mientras que el nuevo enlace formado, O\*\*<sup>-</sup>-H\*, posee la misma longitud que aquél.

**Tabla 8.1:** Longitudes de enlace ( $r$ , en Å) y ángulos de enlace ( $a$ , en grados) de las geometrías optimizadas de T3, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> y ET para la reacción de intercambio H/H de etano sobre T3 (1), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> (libre) y ET para la reacción de deshidrogenación de etano sobre T3 (2) calculados a nivel B3LYP/ 6-31G\*\*.

Parámetro	T3	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>	ET (1)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> libre	ET (2)
$r(\text{C-H})$		1,095	1,092	1,097	1,090	1,090
$r(\text{C-C})$		1,529	1,517	1,531	1,383	1,470
$r(\text{C-H}^*)$			1,206	1,316	1,320	1,791
$r(\text{C-O}^*)$						2,761
$r(\text{C-O}^{**})$						2,443
$r(\text{O}^*-\text{H}^*)$	0,964			1,356 <sup>a</sup>		1,886
$a(\text{C-H}^*-\text{C})$					58,4	
$a(\text{H-C-H})$		107,5	104,1	103,3	118,5	117,8
$a(\text{H}^*-\text{C-H}^*)$			44,1	63,1		70,1

<sup>a</sup> Los enlaces O\*-H\* y O\*\*<sup>-</sup>-H\* son de igual longitud.

La topología del ET es consistente con la relación de Poincaré-Hopf [123a] (en este caso  $24 - 24 + 1 + 0 = 1$ ).

La Tabla 8.2 muestra las propiedades de la densidad de carga electrónica en algunos PCE seleccionados de las especies estudiadas. Los enlaces C-H y C-C en etano, el ión H-etonio libre y el ET poseen similares propiedades topológicas que corresponden a enlaces covalentes típicos, es decir, grandes valores de  $\rho(\mathbf{r})$ , valores negativos y considerablemente altos de  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , valores de  $|\lambda_1|/\lambda_3$  mayores que 1, valores relativamente bajos de la relación  $G/\rho(\mathbf{r})$ . Los enlaces C-H\* muestran valores más bajos de  $\rho(\mathbf{r})$  y valores menos negativos de  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  en el ET que en el ión H-etonio. De todos modos, el resto de los valores confirman la existencia de enlaces covalentes en ambos casos.

En el ión H-etonio libre existe un enlace entre los átomos H\*, con características típicamente covalentes como es habitual en los iones H-carbonio [160]. Sin embargo, no existe enlace H\*-H\* en el fragmento carbocatiónico del ET, lo que revela que esta estructura es diferente de la del ión carbonio libre.

**Tabla 8.2:** Propiedades topológicas (en u.a.) de la densidad de carga electrónica en PCE seleccionados de CH<sub>4</sub>, CH<sub>5</sub><sup>+</sup>, 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$	$\varepsilon$	$G/\rho(\mathbf{r})$
Etano	C-H	0,2723	-0,8978	-0,6971	-0,6907	0,4900	1,4226	0,0093	0,1590
	C-C	0,2383	-0,5343	-0,4416	-0,4416	0,3489	1,2657	0,0000	0,2284
H-etonio	C-H*	0,2121	-0,3873	-0,3569	-0,1021	0,0717	4,9777	2,4941	0,6549
	H*-H*	0,2215	-0,5980	-0,5549	-0,2018	0,1587	3,4965	1,7496	0,1725
	C-H	0,2781	-1,0050	-0,7522	-0,7290	0,4762	1,5796	0,0319	0,1187
T3	C-C	0,2480	-0,6916	-0,4498	-0,4444	0,2025	2,2212	0,0121	0,1331
	O*-H* <sup>a</sup>	0,3540	-2,4864	-1,7823	-1,7572	1,0532	1,6923	0,0143	0,1839
ET	C-H	0,2683	-0,8641	-0,6909	-0,6681	0,4948	1,3963	0,0341	0,1681
	C-C	0,2367	-0,5212	-0,4355	-0,4321	0,3465	1,2568	0,0080	0,2345
	C-H*	0,1617	-0,2791	-0,3806	-0,2823	0,3837	0,9919	0,3483	0,2461
	O*-H* <sup>b</sup>	0,1154	0,0765	-0,2866	-0,2832	0,6462	0,4435	0,0120	0,6586

<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.

Es importante notar los altos valores de elipticidad de los enlaces C-H\* y H\*-H\* en el ión H-etonio, los que reflejan una inestabilidad estructural [161, 162], probablemente asociada a la existencia de enlaces de tres-centros-dos-electrones, que es una característica de estas especies.

El valor considerablemente más bajo de elipticidad en el enlace C-H\* en la estructura del ET, por el contrario, puede interpretarse como el resultado de una reducción de la inestabilidad del ión H-etonio libre por su interacción con la zeolita. Esta situación, que ya fue encontrada en la interacción del ión CH<sub>5</sub><sup>+</sup> con un cluster T3 [201] sugiere que el sistema zeolítico no es un simple contraión en el proceso de intercambio de hidrógeno sino que juega un rol preponderante en la estabilización de la estructura carbocatiónica en la reacción.

El enlace O\*-H\* en el agregado T3 exhibe las características típicas de un enlace covalente, es decir, relativamente altos valores de  $\rho(\mathbf{r})$ , y negativos y considerablemente altos valores de  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , una relación  $|\lambda_1|/\lambda_3$  mayor que uno, un bajo valor de  $G/\rho(\mathbf{r})$ . Es interesante notar que ambos enlaces O\*-H\* y O\*\*<sup>-</sup>-H\* en el ET muestran un valor alto de la curvatura positiva de  $\rho(\mathbf{r})$  en comparación de los valores absolutos de las curvaturas negativas. Asimismo, la relación  $G/\rho(\mathbf{r})$  posee un valor inferior a uno pero mucho mayor que el valor correspondiente en el T3, la relación  $|\lambda_1|/\lambda_3$  es considerablemente menor que uno, lo que indica que la densidad electrónica tiende a concentrarse en las cuencas atómicas de los

átomos de O\* y H\* y de O\*\* y H\*. Asimismo, aunque la densidad electrónica tiene un valor considerable en el PC de enlace, el valor pequeño y positivo del laplaciano en el PCE sugiere que la interacción entre la estructura carbocatiónica y el T3 cargado negativamente es de tipo iónico más que covalente. Este resultado es coincidente con el encontrado en la interacción de metano con T3 [201].

La Figura 8.2 muestra el Laplaciano de la densidad electrónica de carga para el estado de transición de la reacción de intercambio de hidrógeno, con el grafo molecular superpuesto.

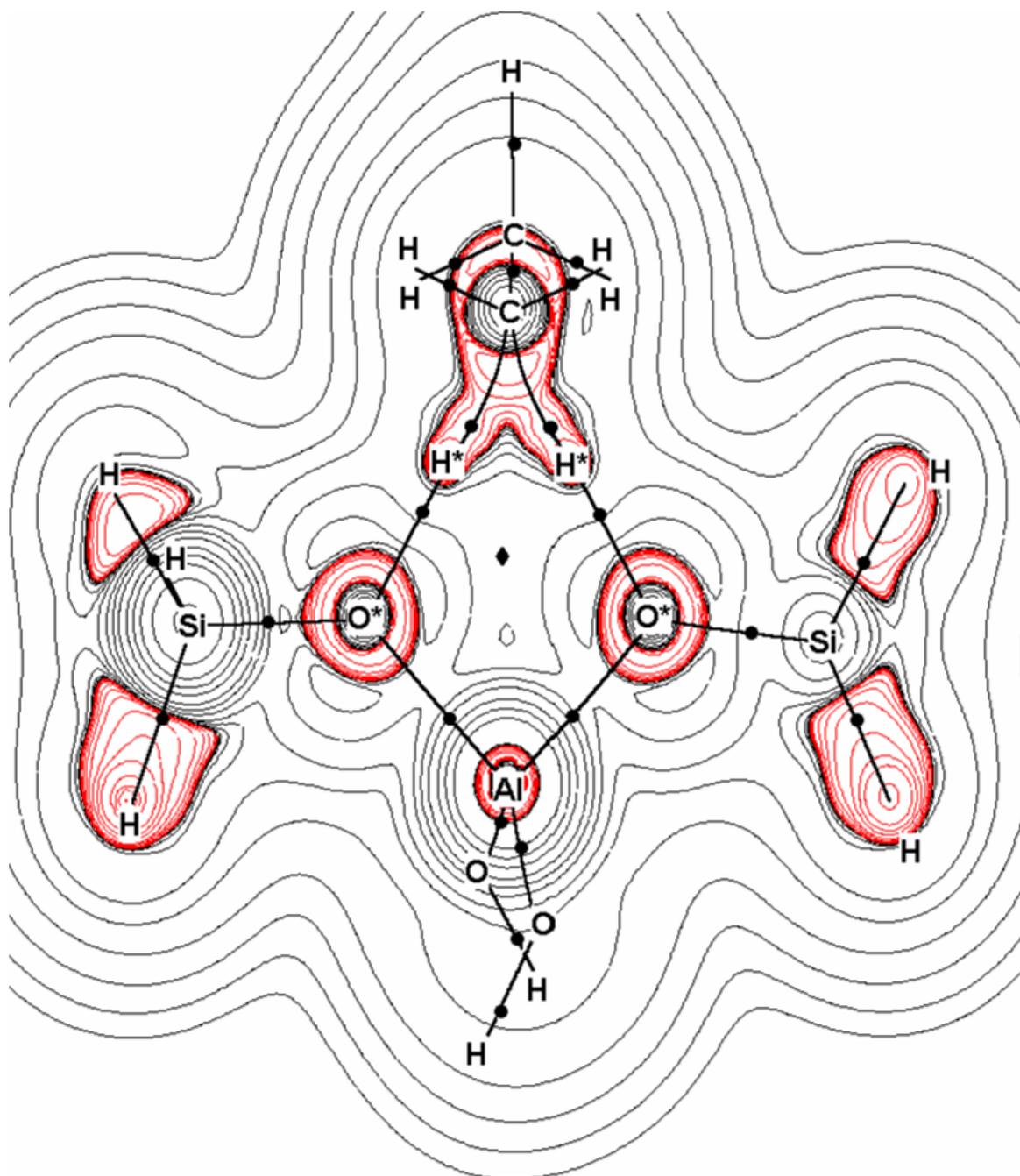
Como surge de la observación de la Figura 4.7, los enlaces C-H en etano son claramente covalentes lo que se evidencia por la considerable concentración de carga en la región internuclear.

En el ión H-etonio, el pequeño valor del ángulo H\*-C-H\* produce una elevada concentración de carga que involucra a los tres átomos del enlace de tres-centros dos-electrones (ver Figura 4.8). Puede apreciarse la presencia de dos PCE, uno entre los átomos C y H\* y el otro entre H\* y H\*, como se señaló anteriormente.

Puede apreciarse que, como consecuencia de la apertura del ángulo H\*-C-H\* en la estructura del ET, la densidad electrónica de carga está mucho menos concentrada entre los tres átomos y no existe enlace H\*-H\*. Estos hechos permiten reforzar el argumento de que en el ET no existe el carbocatión libre sino, por el contrario, la interacción del fragmento carbonado con el agregado T3 produce cambios en la estructura del carbocatión.

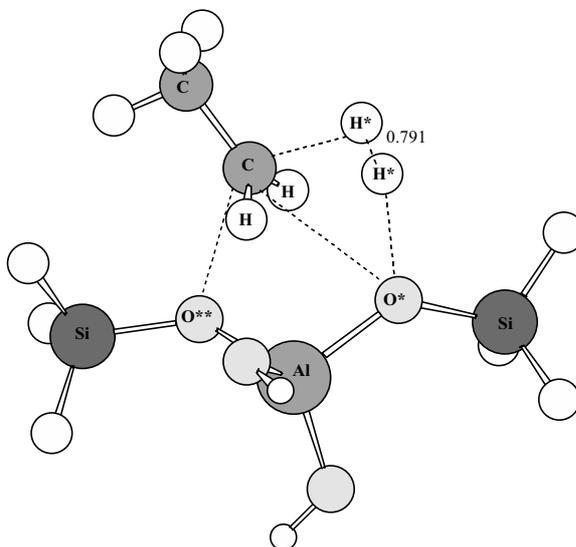
También se hace evidente de la observación de la Figura 8.3 que los enlaces O\*-H\* y O\*\*-H\* en el ET corresponden a interacciones de capa cerrada, lo que contrasta con la naturaleza claramente covalente del enlace O\*-H\* en el T3 (obsérvese la Figura 5.3 correspondiente al mapa de contornos del Laplaciano del agregado **6** que representa el sitio ácido de Brønsted Si-O(H)-Al de una zeolita ácida).

Es interesante destacar los roles diferentes que desempeñan los átomos O\* y O\*\* al formarse el ET. El átomo O\* actúa como un ácido de Brønsted al aportar un átomo de hidrógeno que se enlaza al átomo de carbono del etano. Por otro lado, el átomo O\*\* actúa como una base de Lewis, estabilizando uno de los átomos de etano a través de una interacción de capa cerrada.



**Figura 8.2:** Mapa de contorno de la distribución del Laplaciano de la densidad,  $\nabla^2\rho$ , para el estado de transición de la reacción de intercambio de hidrógeno. El plano contiene el grupo  $O^*-H^*-C-H^*-O^*$ . 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 8.3 muestra el ET calculado para la reacción de deshidrogenación de etano sobre un sitio ácido zeolítico.



**Figura 8.3:** Geometría del estado de transición para la reacción de deshidrogenación de etano sobre fragmentos T3. Ver Tabla 8.1 para las denominaciones de los átomos.

En la Tabla 8.1 se muestran los parámetros más relevantes del ET y del ión  $C_2H_5^+$  libre, además de los parámetros de etano y T3.

El fragmento carbonado de la estructura del ET puede descomponerse en un ión  $C_2H_5^+$ , una “molécula” de hidrógeno y un fragmento T3 cargado negativamente.

La geometría del átomo de carbono tricoordinado es aproximadamente trigonal, como en los iones carbenios libres. Es de destacar que al estado libre el ión  $C_2H_5^+$  posee una geometría diferente, con un átomo de hidrógeno puente entre los dos carbonos y ambos átomos de carbono trigonales. En el ET, en cambio, si bien el carbono trigonal del fragmento carbocatiónico presenta longitudes de enlace C-H similares a las encontradas en el ión  $C_2H_5^+$  libre y el ángulo H-C-H posee un valor similar (ver Tabla 8.1), la estructura es diferente dada la geometría aproximadamente tetraédrica del otro átomo de carbono. Asimismo, la distancia C-C es mayor en el ET.

El átomo  $H^*$ , originalmente unido al C del etano, está localizado en el ET a una distancia muy grande como para considerarlo enlazado al átomo de C. Igual comportamiento se observa en el fragmento zeolítico en el cual la longitud del enlace  $O^*-H^*$  se ha incrementado en 0,922 Å.

La distancia del enlace H\*-H\* es ligeramente mayor que la distancia de equilibrio del enlace H-H en la molécula H<sub>2</sub> (0,740 Å, calculada a nivel B3LYP/6-31G\*\*).

Un último comentario de la Figura 8.3 corresponde al hecho que el átomo de carbono está enlazado a los átomos O\* y O\*\* del agregado T3 de manera asimétrica, estando más cerca del átomo de oxígeno no hidrogenado en el T3 aislado.

La topología del ET es, una vez más, consistente con la relación de Poincaré-Hopf [123a].

La Tabla 8.3 muestra las propiedades de la densidad de carga electrónica en algunos PCE seleccionados de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> (libre), T3 y ET. Reforzando los argumentos derivados de los parámetros geométricos, puede verse que los enlaces C-H en etano, en el ión carbenio y en el ET presentan propiedades topológicas muy similares, todas correspondientes a interacciones covalentes. El enlace C-H\* en el ET, por el contrario, presenta un bajo valor de  $\rho(\mathbf{r})$ , un valor positivo de  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , y una relación  $|\lambda_1|/\lambda_3 < 1$ . Asimismo, la relación  $G/\rho(\mathbf{r})$  aumenta considerablemente con respecto al valor que posee en los enlaces C-H. Estas características sugieren que el enlace C-H\* puede describirse como una interacción de capa cerrada.

**Tabla 8.3:** Propiedades topológicas (en u.a.) de la densidad de carga electrónica en PCE seleccionados de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, T3 y ET para la reacción de deshidrogenación de etano sobre un T3.

Sistema <sup>b</sup>	Enlace	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$ \lambda_1 /\lambda_3$	$\epsilon$	$G/\rho(\mathbf{r})$
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C-H	0,2723	-0,8978	-0,6971	-0,6907	0,4900	1,4226	0,0093	0,1590
	C-C	0,2383	-0,5343	-0,4416	-0,4416	0,3489	1,2657	0,0000	0,1909
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> <sub>l</sub>	C-C	0,3128	-0,8750	-0,6473	-0,5401	0,3124	2,0720	0,1984	0,3564
	C-H	0,2865	-1,0386	-0,8262	-0,8101	0,5977	1,3823	0,0199	0,0873
	C-H*	0,1813	-0,2179	-0,3864	-0,1330	0,3016	1,2812	1,9045	0,3480
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	0,3006	-0,1347	-0,9007	-0,8706	0,6366	1,4149	0,0346	0,0858
	C-C	0,2704	-0,6991	-0,5260	-0,5123	0,3392	1,5507	0,0267	0,2696
	C-H*	0,0530	0,0970	-0,0546	-0,0486	0,2001	0,2729	0,1233	0,5849
	C-O**	0,0289	0,1044	-0,0287	-0,0137	0,1468	0,1955	1,0934	0,8304
	C-O*	0,0181	0,0749	-0,0136	-0,0093	0,0979	0,1389	0,4544	0,9005
	H*-H* <sup>a</sup>	0,2298	-0,8668	-0,7420	-0,7274	0,6026	1,2313	0,0201	0,0257
	O*-H*	0,0330	0,0978	-0,0458	-0,0437	0,1874	0,2444	0,0480	0,7424

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

<sup>b</sup> El subíndice *l* indica ión C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> libre.

Un átomo de carbono del etano interactúa con los dos átomos de oxígeno puente del T3 al formar el ET. Si bien todas las magnitudes son ligeramente mayores para el segundo caso, los enlaces C-O\* y C-O\*\* presentan valores bajos de  $\rho(\mathbf{r})$ , valores positivos de  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , una relación  $|\lambda_1|/\lambda_3$  bastante inferior a la unidad y una relación  $G/\rho(\mathbf{r})$  cercana a la unidad.

El tercer enlace del átomo de carbono con el oxígeno del OH del aluminio presenta propiedades muy similares a las del enlace C-O\* (valores no listados en la Tabla 8.3).

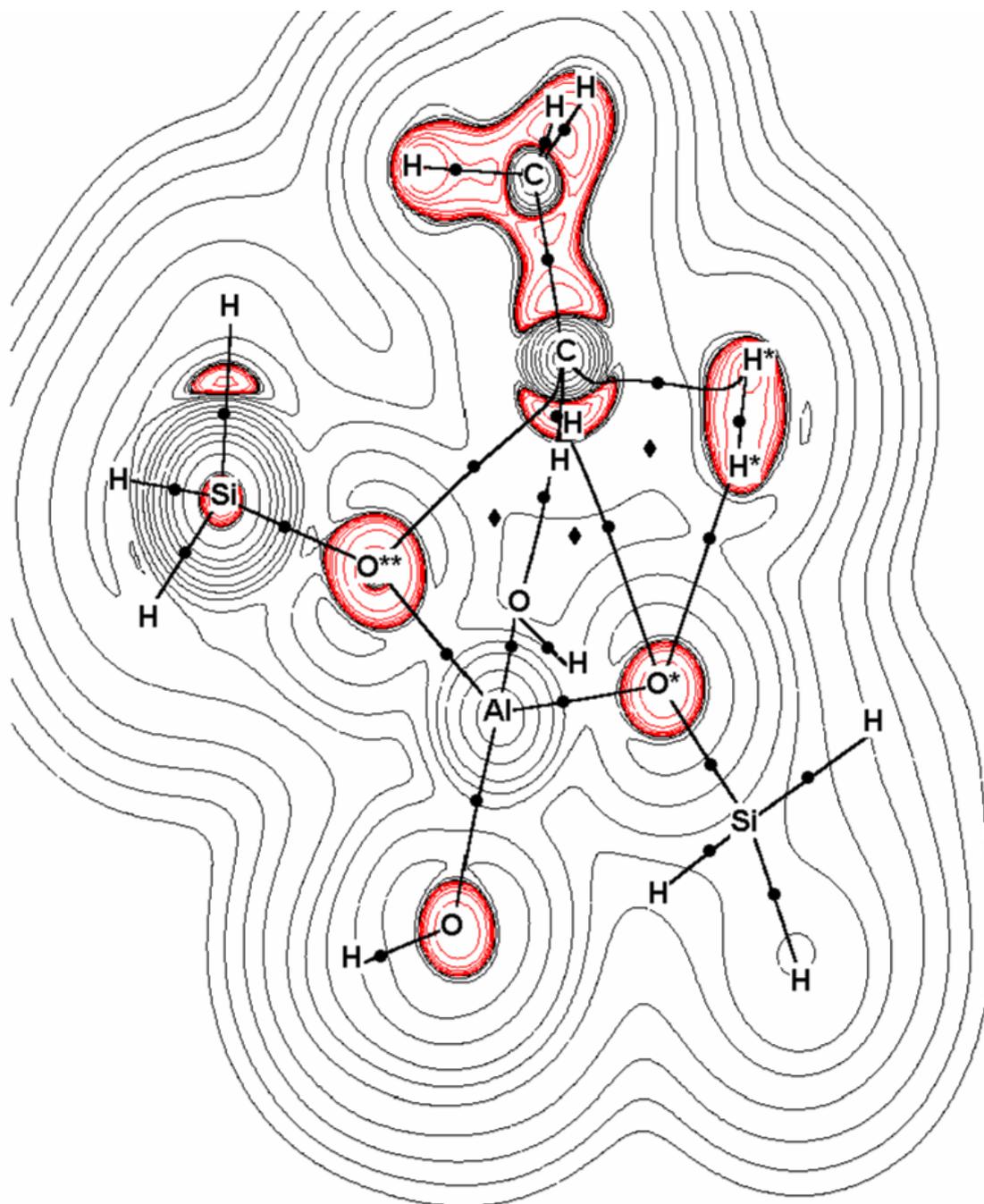
Las propiedades topológicas de los enlaces C-O permiten considerar las interacciones entre el átomo de carbono del etano y los átomos de oxígeno del agregado T3 como débiles interacciones de capa cerrada. Es interesante notar que el valor considerablemente alto de la elipticidad del enlace C-O\*\* puede relacionarse con la esperada disminución de su longitud al pasar del ET a los productos de la reacción.

El enlace O\*-H\* en el agregado T3 aislado exhibe las propiedades características de las interacciones covalente, es decir, un valor apreciable de  $\rho(\mathbf{r})$ , un alto valor negativo de  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , una relación  $G/\rho(\mathbf{r})$  muy inferior a la unidad y una relación  $|\lambda_1|/\lambda_3$  considerablemente mayor que uno. En contraste, el enlace O\*-H\* en el ET presenta cambios notables en dichas propiedades indicando que la densidad de carga electrónica se concentra preferentemente en las cuencas atómicas.

Finalmente, el enlace H\*-H\* puede caracterizarse como una interacción covalente de acuerdo con las propiedades topológicas mostradas en la Tabla 3. Además, los valores de estas magnitudes no son muy diferentes de los valores correspondientes a la molécula de H<sub>2</sub> aislada, evaluada a nivel B3LYP/6-31G\*\*.

La Figura 8.4 muestra el mapa de contornos del Laplaciano de la densidad de carga electrónica para el ET, en la cual pueden apreciarse características interesantes. Por un lado, existe una concentración de densidad de carga electrónica que involucra los enlaces C-C, C-H y H\*-H\*. En contraste, los PCE correspondientes a las interacciones C-O\*\*, C-H\* y O\*-H\* se localizan en regiones que se caracterizan por una disminución de la densidad de carga electrónica. Estas observaciones sugieren que, al igual que en la reacción de deshidrogenación de metano [201], el ET para la reacción de deshidrogenación de etano sobre una zeolita puede describirse como una débil interacción con un dominante carácter iónico.

En el proceso de deshidrogenación de etano sobre un sistema zeolítico, el átomo O\* actúa como un ácido de Brønsted al aportar un átomo de hidrógeno que tiende a formar la “molécula” de hidrógeno. Por otro lado, el átomo O\*\* contribuye a la estabilización del



**Figura 8.4:** Mapa de contorno de la distribución del Laplaciano de la densidad,  $\nabla^2\rho$ , para el estado de transición de la reacción de deshidrogenación. El plano de la figura contiene los átomos  $O^{**}$ , C,  $H^*$ ,  $H^*$  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 indica el grafo molecular. Los PCE se indican con puntos negros y los puntos críticos de anillo con un rombo.

fragmento carbonado al establecerse una débil interacción de capa cerrada de tipo electrostático.

## **8.4 Conclusiones**

En el marco de la teoría de funcionales de la densidad, se realizó un estudio topológico de los estados de transición de las reacciones de intercambio de hidrógeno y de deshidrogenación de etano sobre un sitio ácido zeolítico. Dicho sitio se representó por un agregado T3.

Se encontró que el catión H-etonio no existe libre en el estado de transición de la reacción de intercambio de hidrógeno, aún cuando la estructura del fragmento carbonado es similar a la del carbocatión libre. En el ET, en el cual el carbocatión se estabiliza por interacción con dos átomos de oxígeno del agregado zeolítico, los enlaces C-H son más largos y el ángulo H-C-H es mayor. 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 esta interacción, el fragmento zeolítico juega un importante rol disminuyendo alguna inestabilidad estructural encontrada en el ión H-etonio libre.

El estado de transición para la reacción de deshidrogenación de etano sobre un sitio ácido zeolítico puede caracterizarse como una interacción débil de capa cerrada entre tres fragmentos bien diferenciados: el ión carbenio  $C_2H_5^+$ , una pseudomolécula de  $H_2$  y un agregado T3 cargado negativamente. El fragmento catiónico muestra parámetros geométricos y propiedades topológicas diferentes de las encontradas en el ión  $C_2H_5^+$  libre. Asimismo, aunque la distancia interatómica es mayor a la que corresponde a la longitud de enlace de equilibrio H-H, la interacción entre los átomos de hidrógeno en el fragmento  $H_2$  puede caracterizarse claramente como de tipo covalente.

El átomo de oxígeno puente enlazado a un átomo de hidrógeno en el T3 aislado actúa como un ácido de Brønsted en los dos procesos estudiados. El otro átomo de oxígeno puente del T3, por el contrario, se comporta como una base de Lewis. En la reacción de intercambio de hidrógeno este átomo de oxígeno básico estabiliza a un átomo de hidrógeno proveniente de la molécula de etano y, en el caso la reacción de deshidrogenación, interactúa directamente con uno de los átomos de carbono de la molécula de etano.