

9



Conclusiones

9.1 Conclusiones

El trabajo de esta tesis constituye un estudio teórico de algunos aspectos de las reacciones de alcanos que utilizan zeolitas como catalizadores, realizado en el marco de la teoría de funcionales de la densidad y en el contexto de la teoría de átomos en moléculas.

En particular, se han estudiado un grupo de carbocationes en fase gaseosa, la adsorción de metano sobre dos agregados zeolíticos y las reacciones de intercambio de hidrógeno y de deshidrogenación de metano y etano con dichos agregados.

La topología de la densidad de carga electrónica de los cationes resultantes de la protonación de metano y etano en fase gaseosa revela que el catión CH_5^+ y los tres isómeros estructurales del ión C_2H_7^+ corresponden a estructuras con enlaces de tres-centros-dos-electrones. Las propiedades topológicas indican la presencia de interacciones covalentes en todos los enlaces, incluyendo las interacciones en los enlaces de tres centros.

El grafo molecular del ión CH_5^+ muestra la existencia de un átomo de carbono pentacoordinado, hecho inédito entre los iones $\text{C}_n\text{H}_{2n+3}^+$ ($n = 1$ a 4), lo que puede atribuirse al hecho de que en el metano se protona directamente el átomo de carbono. En el ión H-etonio el enlace 3c-2e es de tipo $\text{C-H}^*-\text{H}^*$, a diferencia de lo encontrado en el ión metonio en el que este enlace es del tipo $\text{H}^*-\text{C}-\text{H}^*$.

El estudio topológico de un agregado constituido por tres tetraedros SiO_4 (denominado genéricamente T3) permite afirmar que las interacciones atómicas entre Si y O son de carácter iónico. Al cambiar Si por Al en el tetraedro central del agregado, para simular el sitio ácido zeolítico, se observa que los enlaces Al-O también exhiben las características de una interacción de tipo iónico. En contraste, la distribución de carga en el enlace OH corresponde a la de una interacción de naturaleza claramente covalente.

La adsorción de metano sobre un agregado T3 puramente silíceo y sobre un agregado T3 que simula el sitio ácido de zeolitas ocurre por una débil interacción de van der Waals. Un análisis de las propiedades topológicas evaluadas en los puntos críticos de los enlaces entre ambos fragmentos así como de las variaciones de las propiedades atómicas promedio de los átomos de hidrógeno involucrados revela que estos enlaces no satisfacen los criterios basados en la teoría de átomos en moléculas como para ser caracterizados como enlaces de hidrógeno. 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.

El estudio topológico de los estados de transición para las reacciones de intercambio de hidrógeno y de deshidrogenación de metano y de etano en contacto con un sitio ácido zeolítico representado por un fragmento T3 muestra algunas características comunes entre ambas reacciones. En el estado de transición para la reacción de intercambio de hidrógeno, aún cuando la estructura del fragmento carbonado es similar a la del correspondiente ión, no está presente el carbocatión libre. 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 estabilizando el correspondiente ión carbonio libre.

En la reacción de deshidrogenación, el estado de transición puede caracterizarse como una débil interacción de capa cerrada entre tres fragmentos diferentes: un ión carbenio, una pseudomolécula de H_2 y un agregado T3 cargado negativamente. En el caso de metano, el fragmento catiónico muestra parámetros geométricos y propiedades topológicas similares a las encontradas en el ion CH_3^+ libre. En el caso de etano, por el contrario, el fragmento catiónico muestra parámetros geométricos y propiedades topológicas diferentes de las encontradas en el ión $C_2H_5^+$ libre.

Los resultados obtenidos ponen de relieve que la topología de la densidad de carga electrónica es una poderosa herramienta para caracterizar interacciones atómicas y provee un método riguroso para la clasificación de estructuras moleculares, incluyendo enlaces de hidrógeno e interacciones de van der Waals.

El estudio de reacciones que involucran la activación de alcanos sobre zeolitas ácidas utilizando la teoría de átomos en moléculas ha permitido describir adecuadamente el comportamiento del catalizador y caracterizar desde el punto de vista electrónico el sitio activo. Asimismo, fue posible conocer el efecto de la sustitución isomórfica de silicio por aluminio y su influencia en los procesos de adsorción así como analizar detalladamente los posibles mecanismos de interacción de hidrocarburos con los sitios activos de las zeolitas.

9.2 Comentarios finales

Los resultados obtenidos en el estudio de los iones $C_nH_{2n+3}^+$ ($n = 1$ a 4) permiten asegurar que la topología de la densidad de carga constituye un medio idóneo para explorar la estabilidad y el origen de las diferentes estructuras formadas en los procesos de protonación de hidrocarburos. La comparación de estos resultados con los obtenidos con metano y etano posibilitó un estudio detallado de la naturaleza de los enlaces de tres-centros-dos-electrones en metonio y etonio.

El examen de la densidad de carga electrónica y de los puntos críticos de enlace en las estructuras resultantes de los procesos de adsorción de metano y de las reacciones de intercambio de hidrógeno y de deshidrogenación de metano y etano permitió caracterizar las interacciones atómicas, dando como resultado un pormenorizado análisis de la naturaleza de la interacción de los carbocationes con los sitios zeolíticos.

La aplicación de la teoría de átomos en moléculas ha permitido aumentar la comprensión de los fenómenos involucrados en la catálisis sobre zeolitas y constituye una interesante aproximación para el estudio de la reactividad y de los posibles mecanismos de interacción y reacción de moléculas con este tipo de catalizador.