

## Resumen

Esta tesis constituye un estudio teórico acerca de algunos aspectos fundamentales de las reacciones de alcanos utilizando zeolitas como catalizadores. El trabajo se centra especialmente en la catálisis heterogénea a nivel microscópico y está dirigido fundamentalmente a aumentar la comprensión de los aspectos mecanísticos de la conversión de hidrocarburos catalizada por sólidos ácidos.

En particular se han estudiado, en el marco de la teoría de funcionales de la densidad y en el contexto de la teoría de átomos en moléculas, un grupo de carbocationes en fase gaseosa, la adsorción de metano sobre dos agregados zeolíticos y la reacción de metano y etano con dichos agregados.

El análisis de las propiedades topológicas de diversos iones carbonio en fase gaseosa reveló que la topología de la densidad de carga constituye una herramienta poderosa para explorar la estabilidad y el origen de las diferentes estructuras formadas en los procesos de protonación de hidrocarburos. En especial, el estudio detallado de la naturaleza de los enlaces de tres centros-dos electrones en alcanos permitió la descripción de la basicidad  $\sigma$  y la escala de reactividad en términos de parámetros estructurales de los iones carbonio.

En el proceso de adsorción de metano sobre dos agregados de tres tetraedros cada uno (T3), uno puramente silíceo y otro con un sitio ácido, las energías de interacción corregidas por el error de superposición de base y las propiedades evaluadas en los enlaces entre el adsorbato y el catalizador revelan que la interacción entre metano y el agregado con el sitio ácido es más fuerte que la correspondiente interacción cuando el cluster es puramente silíceo. La mayor fuerza en la interacción puede explicarse por 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 de metano y de etano revela que, en ambos casos, la interacción entre la estructura carbocatiónica y el agregado T3 cargado negativamente puede describirse como una interacción más bien iónica en lugar de una puramente covalente, en la cual la zeolita juega un importante rol al disminuir la inestabilidad estructural del carbocatión libre. En las reacciones de deshidrogenación, los estados de transición pueden caracterizarse como una débil interacción de capa cerrada entre tres fragmentos: un carbocatión, una pseudomolécula de  $H_2$  y un agregado T3 cargado negativamente.

El análisis de la densidad de carga electrónica y de los puntos críticos de enlace en las diferentes estructuras estudiadas ha permitido aumentar la comprensión de los fenómenos involucrados en la catálisis sobre zeolitas. De este modo, la aplicación de la teoría de átomos en moléculas constituye una interesante aproximación para el estudio de la reactividad y de los mecanismos de reacción de moléculas con este tipo de catalizador.