

# INDICE GENERAL

## Capítulo 1 *Introducción*

1.1 Presentación	2
------------------	---

## Capítulo 2 *Aspectos Generales*

2.1 Carbocationes	8
2.2 Medio superácidos	10
2.3 Zeolitas	11
2.3.1 Zeolita A	16
2.3.2 Zeolita ZSM-5	18
2.3.3 Mordenita	18
2.3.4 Zeolitas X e Y (Faujasitas)	19
2.4 Aplicaciones de las zeolitas	20
2.4.1 Catálisis	21
2.4.2 Intercambio de iones	22
2.4.3 Separación de gases	23
2.5 Modelado en el estudio de zeolitas	23
2.6 Activación de hidrocarburos sobre sólidos ácidos	25
2.6.1 Activación de alcanos sobre sólidos ácidos	26

## Capítulo 3 *Metodología*

3.1 Métodos de la Mecánica Cuántica	30
3.1.1 Introducción	30
3.1.2 Ecuación de Schrödinger	30
3.1.3. El operador hamiltoniano molecular	32
3.1.4 Unidades atómicas	33
3.1.5 La aproximación de Born-Oppenheimer	33
3.1.6 Restricciones de la función de onda	35
3.1.7 Aproximaciones	35
3.1.8 Teoría de Orbitales Moleculares / Método HF	36
3.1.8.1 Funciones de Base	38
3.1.8.2 El principio variacional	40
3.1.8.3 Las ecuaciones de Roothaan-Hall	41

3.1.9 Teoría del Funcional de la densidad	43
3.1.9.1 La DFT moderna	45
3.1.9.2 Más allá de la L(S)DA	49
3.1.9.2.1 Corrección por autointeracción	49
3.1.9.2.2 Modelado del hueco de intercambio y correlación	50
3.1.9.2.3 Utilización de gradientes de la densidad	51
3.1.9.3 Rendimiento de la DFT versus HF y Post HF	53
3.1.10 Error de superposición del conjunto base. Interacciones débiles	54
3.2 Teoría de Átomos en Moléculas	57
3.2.1 Introducción	57
3.2.2 Átomos y la topología de la densidad de carga	57
3.2.2.1 Propiedades topológicas de la densidad de carga	59
3.2.2.2 Elementos de estructura molecular	62
3.2.2.3 Enlaces químicos y grafos moleculares	63
3.2.3 Mecánica de un átomo en una molécula	67
3.2.4. Clasificación de interacciones atómicas	73
3.2.5. Propiedades atómicas	74
3.2.5.1 Definición de propiedades atómicas	76
3.2.6 Modelos químicos y el Laplaciano de la densidad de carga	78
3.2.6.1 Propiedades del laplaciano de la densidad de carga	78
3.2.6.2 Distribución laplaciana en átomos y moléculas	78
3.2.6.3. Máximos en el Laplaciano $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	80

## **Capítulo 4** *Estudio topológico de los iones metonio y etonio*

4.1 Ion metonio ( $\text{CH}_5^+$ ): metano protonado	83
4.1.1 Introducción	83
4.1.2 Método de cálculo	85
4.1.3 Resultados y discusión	85
4.2 Ion etonio ( $\text{C}_2\text{H}_7^+$ ): etano protonado	90
4.2.1 Introducción	90
4.2.2. Método de cálculo	91
4.2.3. Resultados y discusión	92
4.3 Conclusiones	101

<b>Capítulo 5</b>	<i>Estudio topológico de la sustitución de Si por Al en un agregado T3</i>	
5.1	Introducción	103
5.2	Modelos y método de cálculo	104
5.3	Resultados y Discusión	105
5.4	Conclusiones	110
<b>Capítulo 6</b>	<i>Procesos de adsorción de metano sobre agregados T3</i>	
6.1	Introducción	113
6.2	Modelos y método de cálculo	114
6.3	Resultados y Discusión	115
6.4	Conclusiones	125
<b>Capítulo 7</b>	<i>Reacciones de intercambio de hidrógeno y de deshidrogenación de metano sobre un agregado zeolítico</i>	
7.1	Introducción	128
7.2	Método y detalles de cálculo	129
7.3	Resultados y discusión	130
7.4	Conclusiones	140
<b>Capítulo 8</b>	<i>Reacciones de intercambio de hidrógeno y de deshidrogenación de etano sobre un agregado zeolítico</i>	
8.1	Introducción	142
8.2	Método de cálculo	143
8.3	Resultados y discusión	144
8.4	Conclusiones	153
<b>Capítulo 9</b>	<i>Conclusiones</i>	
9.1	Conclusiones	155
9.2	Comentarios Finales	157
<b>Capítulo 10</b>	<i>Bibliografía</i>	
10.1	Referencias Bibliográficas	159

## **Anexo Estudio topológico de iones carbonio $C_3H_9^+$ y $C_4H_{10}^+$**

A.1 Iones proponio ( $C_3H_9^+$ ): propano protonado	170
A.1.1 Introducción	170
A.1.2 Método de cálculo	171
A.1.3 Resultados y Discusión	172
A.1.4 Conclusiones	181
A.2 Iones butonio ( $C_4H_{11}^+$ ): butano protonado	182
A.2.1 Iones isobutonio ( $i-C_4H_{11}^+$ ): isobutano protonado	182
A.2.1.1 Introducción	182
A.2.1.2 Métodos de Cálculo	184
A.2.1.3 Resultados y discusión	185
A.2.1.4 Conclusiones	191
A.2.2 Iones n-butonio ( $n-C_4H_{11}^+$ ): n-butano protonado	192
A.2.2.1 Introducción	192
A.2.2.2 Métodos y detalles de cálculo	195
A.2.2.3 Resultados y Discusión	196
A.2.2.3 Conclusiones y perspectivas	212
A.3 Referencias	214

## INDICE DE TABLAS

### Capítulo 2

<b>Tabla 2.1:</b> Propiedades estructurales de algunos tipos de zeolitas	15
--	----

### Capítulo 3

<b>Tabla 3.1:</b> Tipos más comunes de bases usadas en cálculos <i>ab initio</i>	40
--	----

### Capítulo 4

<b>Tabla 4.1:</b> Propiedades topológicas de la densidad de carga electrónica en los PCE de metano y el ión metonio	86
---	----

<b>Tabla 4.2:</b> Propiedades topológicas de la densidad de carga electrónica en los PCE de etano y los iones etonio	93
--	----

### Capítulo 5

<b>Tabla 5.1:</b> Parámetros geométricos más relevantes de los fragmentos T3 estudiados	106
---	-----

<b>Tabla 5.2:</b> Propiedades topológicas en los PCE de los agregados <b>5</b> y <b>6</b>	107
---	-----

### Capítulo 6

<b>Tabla 6.1:</b> Parámetros geométricos más relevantes de las estructuras correspondientes a los complejos de adsorción <b>7</b> y <b>8</b>	117
--	-----

<b>Tabla 6.2:</b> Propiedades topológicas en los PCE de los complejos <b>7</b> y <b>8</b>	118
---	-----

<b>Tabla 6.3:</b> Radios de penetración en los monómeros y mutua penetración en los complejos <b>7</b> y <b>8</b> en términos del radio no enlazante y radio enlazante para el átomo de hidrógeno y el átomo aceptor	123
--	-----

<b>Tabla 6.4:</b> Propiedades atómicas y sus cambios para el átomo de hidrógeno en los sistemas estudiados	124
--	-----

### Capítulo 7

<b>Tabla 7.1:</b> Longitudes y ángulos de enlace seleccionados de las geometrías optimizadas de T3, CH <sub>4</sub> , CH <sub>5</sub> <sup>*</sup> y ET para la reacción de intercambio de hidrógeno de CH <sub>4</sub> sobre un T3 y ET para la reacción de deshidrogenación de metano sobre un T3 calculadas a nivel B3LYP/ 6-31G <sup>**</sup>	131
---	-----

<b>Tabla 7.2:</b> Propiedades topológicas 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	132
---	-----

<b>Tabla 7.3:</b> Propiedades topológicas 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	136
--	-----

## Capítulo 8

<b>Tabla 8.1:</b> Longitudes de enlace y ángulos de enlace 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, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> (libre) y ET para la reacción de deshidrogenación de etano sobre T3 calculados a nivel B3LYP/ 6-31G**	145
<b>Tabla 8.2:</b> Propiedades topológicas 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	146
<b>Tabla 8.3:</b> Propiedades topológicas 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	150

## Anexo

<b>Tabla A.1:</b> Propiedades topológicas locales en los PCE de las estructuras <b>A1</b> , <b>A2</b> y <b>A3</b>	173
<b>Tabla A.2:</b> Propiedades topológicas locales en los PCE de la estructura <b>A4</b>	176
<b>Tabla A.3:</b> Propiedades topológicas locales en los PCE de la estructura <b>A5</b>	178
<b>Tabla A.4:</b> Propiedades topológicas en los PCE de la estructura <b>A6</b>	179
<b>Tabla A.5:</b> Propiedades topológicas locales en los PCE de las estructuras <b>A7</b> y <b>A10</b>	186
<b>Tabla A.6:</b> Principales propiedades topológicas en los PCE de las estructuras <b>A8</b> y <b>A11</b>	188
<b>Tabla A.7:</b> Propiedades topológicas principales en los PCE de 1-H-isobutonio, <b>A9</b>	190
<b>Tabla A.8:</b> Propiedades topológicas de la densidad electrónica de carga en los PCE en los enlaces 3c-2e y sus enlaces más próximos de los cationes 1-H-n-butorio ( <b>A12-A14</b> ) y del ión 1-H-isobutorio, <b>A9</b>	197
<b>Tabla A.9:</b> Propiedades topológicas de la densidad de carga electrónica en los PCE en los enlaces 3c-2e y sus enlaces más próximos de los cationes 2-H-n-butorio ( <b>A15-A17</b> ) y del ión 1-H-isobutorio, <b>A8</b>	198
<b>Tabla A.10:</b> Propiedades topológicas de la densidad de carga electrónica en los PCE en los enlaces 3c-2e y sus enlaces más próximos de los cationes C-n-butorio ( <b>A18-A22</b> ) y del ión C-isobutorio, <b>A7</b>	200
<b>Tabla A.11:</b> Propiedades topológicas de la densidad de carga electrónica en los PCE del complejo de van der Waals <b>A23</b>	203
<b>Tabla A.12:</b> Propiedades topológicas de la densidad electrónica de carga en los PCE del complejo de van der Waals <b>A24</b>	207
<b>Tabla A.13:</b> Propiedades topológicas de la densidad electrónica de carga en los PCE del complejo de van der Waals <b>A25</b>	208
<b>Tabla A.14:</b> Propiedades topológicas de la densidad electrónica de carga en los PCE del complejo de van der Waals <b>A26</b>	209

## INDICE DE FIGURAS

### Capítulo 2

<b>Figura 2.1:</b> Definición actual de los carbocationes, iones carbenio y carbonio	8
<b>Figura 2.2:</b> Formación de un ion carbonio por protonación de un alcano	9
<b>Figura 2.3:</b> Unidades de construcción secundarias en zeolitas y unidad de sodalita	13
<b>Figura 2.4:</b> Sitio ácido de Brønsted en zeolitas	15
<b>Figura 2.5:</b> Estructura de algunas zeolitas	17
<b>Figura 2.6:</b> Generación de sitios ácidos de Lewis en la estructura de zeolitas protónicas	27
<b>Figura 2.7:</b> Sitios superácidos en zeolitas	28

### Capítulo 3

<b>Figura 3.1:</b> Representación esquemática de un <i>punto crítico de enlace</i> (PCE) entre dos núcleos A y B	64
<b>Figura 3.2:</b> Representación gráfica para explicar la elipticidad en el PCE de dos Átomos A y B enlazados	65

### Capítulo 4

<b>Figura 4.1:</b> Estructuras propuestas para el ion metonio ( $\text{CH}_5^+$ )	83
<b>Figura 4.2:</b> Geometría del ión metonio ( $\text{CH}_5^+$ ) calculada a nivel MP2/6-31G**	85
<b>Figura 4.3:</b> Mapa de contorno de la distribución del Laplaciano de la densidad, $\nabla^2\rho$ , en el plano que contiene un grupo H-C-H de metano.	88
<b>Figura 4.4:</b> Mapa de contorno de la distribución del Laplaciano de la densidad para el ión metonio	89
<b>Figura 4.5:</b> Estructuras de los iones H-etonio y C-carbonio	90
<b>Figura 4.6:</b> Geometrías de los cationes $\text{C}_2\text{H}_7^+$ calculadas a nivel MP2/6-31G**	92
<b>Figura 4.7:</b> Mapa de contorno de la distribución del Laplaciano de la densidad para etano	95
<b>Figura 4.8:</b> Mapa de contorno de la distribución del Laplaciano de la densidad para el ión H-etonio, <b>2</b>	97
<b>Figura 4.9:</b> Mapa de contorno de la distribución del Laplaciano de la densidad para el ión C-etonio, <b>3</b>	99

### Capítulo 5

<b>Figura 5.1:</b> Agregados T3. a) tres átomos de Si unidos por dos puentes de O, <b>5</b> ; b) modelo que representa un sitio ácido de Brønsted Si-O(H)-Al de una zeolita ácida, <b>6</b>	105
<b>Figura 5.2:</b> Mapa de contorno de la distribución del Laplaciano de la densidad para la estructura <b>5</b>	108
<b>Figura 5.3:</b> Mapa de contorno de la distribución del Laplaciano de la densidad para la estructura <b>6</b>	109

## Capítulo 6

- 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** 116
- Figura 6.2:** Mapa de contorno de la distribución del Laplaciano de la densidad,  $\nabla^2\rho$ , para el complejo de adsorción **7** 120
- Figura 6.3** Mapa de contorno de la distribución del Laplaciano de la densidad,  $\nabla^2\rho$ , para el complejo de adsorción **8** 121

## Capítulo 7

- Figura 7.1:** Geometría del estado de transición para la reacción de intercambio de H de metano sobre un fragmento T3 131
- 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 134
- Figura 7.3:** Geometría del estado de transición para la reacción de deshidrogenación de metano sobre fragmentos T3 135
- Figura 7.4:** Mapa de contorno de la distribución del Laplaciano de la densidad para el ión  $\text{CH}_3^*$  en el plano molecular 138
- 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 139

## Capítulo 8

- 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\*\* 144
- Figura 8.2:** Mapa de contorno de la distribución del Laplaciano de la densidad para el estado de transición de la reacción de intercambio de hidrógeno 148
- Figura 8.3:** Geometría del estado de transición para la reacción de deshidrogenación de etano sobre fragmentos T3 149
- Figura 8.4:** Mapa de contorno de la distribución del Laplaciano de la densidad para el estado de transición de la reacción de deshidrogenación 152

## Anexo

- Figura A.1:** Geometrías de los isómeros  $\text{C}_3\text{H}_9^+$  a nivel MP2/6-31G\*\* 172
- Figura A.2:** Mapa de contorno de la distribución del Laplaciano de la densidad para el ión 1-H-proponio, **A1** 175
- Figura A.3:** Mapa de contorno de la distribución del Laplaciano de la densidad para el ion C-proponio, **A4** 177
- Figura A.4:** Mapa de contorno de la distribución del Laplaciano de la densidad para el complejo de van der Waals  $\text{C}_3\text{H}_7^+\cdot\text{H}_2$ , **A6** 180
- Figura A.5:** Geometrías de los isómeros  $i\text{-C}_4\text{H}_{11}^+$  a nivel MP2/6-31G\*\*
- Figura A.6:** Mapa de contorno de la distribución del Laplaciano de la densidad para el ión C-isobutonio, **A7** 187
- Figura A.7:** Mapa de contorno de la distribución del Laplaciano de la densidad para la estructura **A11** 189



<b>Figura A.8:</b> Geometría de los cationes $n\text{-C}_4\text{H}_{11}^+$ a nivel MP4SDTQ/6-311++G**//MP2/6-31G**	193
<b>Figura A.9:</b> Geometría de los complejos de van der Waals $n\text{-C}_4\text{H}_{11}^+$ a nivel MP4SDTQ/6-311++G**//MP2/6-31G**	194
<b>Figura A.10:</b> Mapa de contorno de la distribución del Laplaciano de la densidad para la estructura <b>A22</b>	202
<b>Figura A.11:</b> Mapa de contorno de la distribución del Laplaciano de la densidad para la estructura <b>A23</b> en el plano que contiene la cadena carbonada	204
<b>Figura A.12:</b> Mapa de contorno de la distribución del Laplaciano de la densidad para la estructura <b>A23</b> en plano perpendicular al de la Figura A.11	206