

**“ESTUDIO TEÓRICO DE LA REACTIVIDAD
DE CATALIZADORES MODELO
REPRESENTATIVOS DE LA ZEOLITA HZSM-5”**

Tesis que presenta la
M. en Q. María de los Angeles Cuán Hernández
para la obtención del grado de
Doctorado en Ciencias

Asesor: Dr. Marcelo Galván Espinosa

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA
Posgrado en Química

México, D.F., a 11 de Abril del 2006.

Esta tesis se desarrollo en el Área de Fisicoquímica Teórica del Departamento de Química, bajo la dirección del Dr. Marcelo Galván Espinosa.

El examen de grado se llevó a cabo el día 11 de abril del 2006, a las 16:00 hrs. En la sala Cuicacalli de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapala.

Sinodales:

Dr. Marcelo Galván Espinosa	(Presidente)
Dra. Rubicelia Vargas Fosadas	(Secretaria)
Dr. Badhin Gómez Valdez	(Vocal)
Dr. Miguel Castro Martínez	(Vocal)
Dr. Ricardo Gómez Romero	(Revisor)

Dedicatoria

A mi esposo,

A mis hijos,

A mis padres,

A mis hermanos.

Gracias por todo su apoyo que me han brindado siempre, pero sobre todo por su amor incondicional.

Y a aquellas personas que me apoyaron,

Muchas Gracias!!!

Agradecimientos

Le doy las gracias al Prof. Marcelo Galván por darme la oportunidad de pertenecer a su grupo de investigación para realizar mi trabajo de doctorado y por compartir sus valiosos conocimientos y experiencia profesional conmigo, factores que me ayudaron en el correcto desarrollo de esta investigación, pero sobre todo por su valiosa amistad y por su apoyo incondicional.

Gracias al Instituto Mexicano del Petróleo y a CONACYT, por el apoyo económico recibido durante la realización de esta investigación. Gracias a los Drs. Salvador Cruz e Isidoro García por el apoyo en la obtención de la Beca IMP.

Gracias a los profesores Ricardo Gómez, Rubicelia Vargas, Miguel Castro y al Dr. Badhin Gómez, no solo por su importante contribución y enriquecimiento al trabajo a través de su revisión, sino también por su paciencia y comprensión durante ésta.

I thank to Prof. Pratim Chattaraj for his contribution to this work and for sharing his time and knowledge with me.

Also thanks to Prof. Guy Marin, from the University of Gent in Belgium, for the granted facilities to be able to culminate this work. As well as, I am thankful to him and to Professor Marie-Françoise Reyniers by the valuable discussions and their right commentaries about my research that enriched it, during the time that I stayed in the Laboratory.

Son muchas las personas a las que tengo que agradecer, y no terminaría esta lista, en verdad agradezco profundamente a todos aquellos que de alguna forma contribuyeron en la realización y el desarrollo de este trabajo y a mis amigos que confiaron en mí.

Contenido

<i>Sección</i>		<i>Página</i>
Decatoria		<i>i</i>
Agradecimientos		<i>ii</i>
Capítulo I	<i>Introducción General</i>	1
Capítulo II	<i>Antecedentes: La química teórica aplicada al estudio de zeolitas</i>	4
2.1	<i>Zeolitas: Propiedades generales</i>	5
2.2	<i>La química teórica como herramienta analítica</i>	8
2.2.1	<i>Métodos de la química teórica</i>	9
2.2.2	<i>Modelos moleculares</i>	10
2.2.3	<i>Estado del arte en zeolitas desde el punto de vista teórico</i>	12
2.2.4	<i>¿Puede un modelo de agregado molecular describir correctamente las interacciones zeolita-adsorbato?</i>	21
2.3	<i>Alcance del trabajo</i>	22
Capítulo III	<i>Metodología</i>	25
3.1	<i>Detalles Computacionales</i>	26

Capítulo IV	<i>Reactividad Intrínseca de la HZSM-5</i>	29
4.1	<i>Resultados y discusión de Resultados</i>	30
4.2	<i>Conclusiones</i>	41
Capítulo V	<i>Evidencias del intercambio protónico en la interacción HZSM-5-ciclohexeno</i>	43
5.1	<i>Resultados y discusión de Resultados</i>	44
5.2	<i>Conclusiones</i>	50
Capítulo VI	<i>Mecanismos de interacción del ciclohexeno con diferentes modelos para la HZSM-5</i>	52
6.1	<i>Resultados y discusión de Resultados</i>	53
6.1.1	<i>Representación del sitio activo</i>	53
6.1.2	<i>Intercambio de hidrógeno H/D</i>	57
6.1.3	<i>Adición del protón ácido al doble enlace del ciclohexeno</i>	64
6.1.4	<i>Efecto del tamaño del cúmulo en el catalizador modelo</i>	73
6.2	<i>Conclusiones</i>	77
Capítulo VII	<i>Conclusiones Generales y Perspectivas</i>	79
7.1	<i>Conclusiones Generales</i>	79
7.2	<i>Perspectivas hacia futuro</i>	83
	<i>Referencias Bibliográficas</i>	85

Apéndice	91
Trabajos Publicados	91
1. <i>DFT- Quantum Chemical Study of the HZSM-5-Cyclohexene Interaction Pathways. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005, 236, 194-205.</i>	
2. <i>A philicity based analysis of adsorption of small Molecules in Zeolites. J. Chem. Sci. 2005, 117,1-8.</i>	

Capítulo I

Introducción General

La catálisis es una rama de la ciencia involucrada en muchos procesos industriales. Los silicoaluminatos microporosos, conocidos como zeolitas, no sólo son ampliamente utilizados como catalizadores en la industria de refinación del petróleo sino también existe un gran interés por el uso de estos materiales en el campo de química fina y en la industria farmacéutica [1]. Las zeolitas y otros materiales sólidos ácidos han remplazado el uso de líquidos tóxicos empleados en algunos procesos comerciales [2,3], disminuyendo el riesgo en el manejo de éstos y en su almacenamiento.

El estudio científico de las zeolitas y su aplicación tecnológica surgió desde mediados del siglo pasado [4]. Desde que se descubrió la fuerza ácida y la actividad catalítica de los cationes multivalentes X y Y, derivados del catión NH_4 en sus formas protónicas de la zeolita Y, se vislumbró el campo prometedor que representaban este tipo de materiales, generando el desarrollo de nuevos catalizadores. La aplicación industrial de este tipo de materiales comenzó desde los años 60's, y todavía se reportan en la actualidad nuevos fenómenos y nuevas aplicaciones.

Uno de los objetivos principales al preparar catalizadores tipo zeolitas, es obtener una distribución de sitios catalíticos uniformes, con la finalidad de obtener sistemas con poros intracristalinos bien definidos, para eliminar sitios muy activos que catalíticamente no son selectivos [5]. Sin embargo, esta meta aún no se ha alcanzado y es uno de los temas de investigación actuales. Una de las razones principales, es que durante el tratamiento térmico a que son sometidas las zeolitas, se forman defectos en su estructura y la uniformidad de la distribución de los sitios ácidos se ve afectada por la hidrólisis del aluminio a las temperaturas a las que son preparadas y a las que se trabaja normalmente en un reactor. No obstante, a pesar de estos inconvenientes, la intracristalinidad microporosa que poseen los compuestos zeolíticos, permite el acceso a superficies largas y definidas, actuando como un tamiz molecular frente a las moléculas substrato, con un fuerte campo electrostático centrado en los cationes de su estructura. De esta manera, éstas proporcionan oportunidades únicas de aplicación tecnológica por su eficiencia.

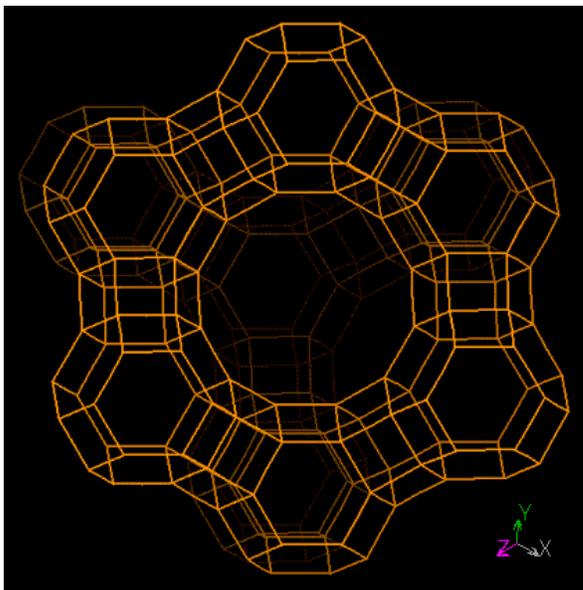
Como resultado de este fenómeno catalítico, en pocos años el uso práctico de este tipo de catalizadores se ha incrementado enormemente, fomentando la investigación y desarrollo de una gran variedad de nuevos catalizadores zeolíticos. Estos son utilizados en la industria de procesos de separación a través de la industria química y del petróleo en todo el mundo [5].

Numerosos investigadores se han enfocado al desarrollo y mejoramiento de este tipo de materiales, basados en sus propiedades físicas y químicas, creando nuevas áreas de aplicación tecnológica. Los principales avances se han logrado gracias a la instrumentación analítica, la ciencia de superficies, la química organometálica, técnicas teóricas, química del estado sólido, ciencia de materiales e ingeniería de reacciones [7].

La aplicación de la química teórica como una herramienta analítica, ha ayudado a entender mejor el funcionamiento de estos materiales, generando nuevos conocimientos a nivel molecular del desempeño de este tipo de materiales. El objetivo de las predicciones teóricas en conjunto con los diferentes campos de la ciencia experimental, es contribuir a reducir el empirismo y motivar el esfuerzo en el diseño racional para preparar o sintetizar estructuras con propiedades específicas, contribuyendo así al diseño científico de catalizadores para una o diversas reacciones y para un proceso en particular, o ambos. En este contexto, el desarrollo de este trabajo ha sido enfocado al análisis teórico de algunas propiedades catalíticas fundamentales de las zeolitas.

Capítulo II

Antecedentes: La química teórica aplicada al estudio de zeolitas.



La unidad monomérica de las zeolitas es el tetraedro ($-TO_4-$) donde T = Si ó Al. Esta unidad monomérica puede formar una red cristalina tridimensional con una gran variedad de tamaño y formas de poros. Estas propiedades geométricas generan un mecanismo de acción, al igual que los catalizadores enzimáticos, relacionado con un modelo de cerradura y llave; que las hace muchas veces estéreo-específico.

Figura 2.1. Representación geométrica de la Zeolita Y

2.1 Zeolitas: Propiedades generales

Las zeolitas son sólidos microporosos con una estructura cristalina definida [8]. Los sólidos más conocidos son los formados por aluminosilicatos que son elementos del grupo I y II: $M_{2/n}O$, Al_2O_3 y $SiO_2 \cdot wH_2O$. Las unidades constructoras de la estructura de una zeolita son los tetraedros de $[SiO_4]^{4-}$ y $[AlO_4]^{5-}$; cuya unión tridimensional a través de los átomos de oxígeno, da lugar a la estructura poliédrica típica de las zeolitas, Figura 2.2. La presencia o la sustitución de Si (IV) por Al (III) en las zeolitas, origina un exceso de carga negativa en su estructura electrónica. Para mantener la neutralidad de esta “descompensación eléctrica”, se necesitan incorporar cationes del tipo Na^+ , K^+ o NH_4^+ . Estos cationes son lábiles y pueden dar lugar a reacciones de intercambio iónico.

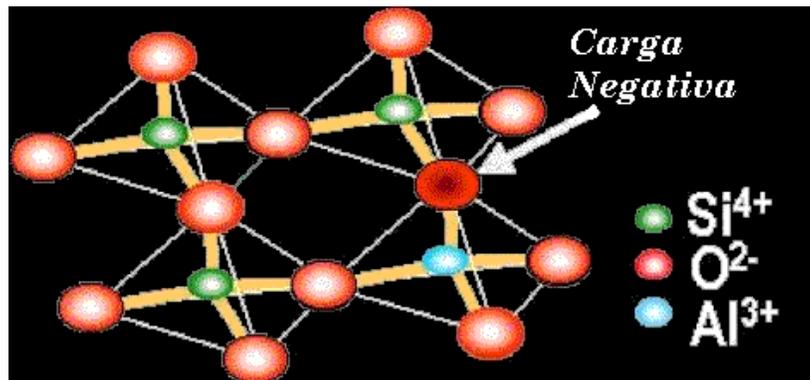


Figura 2.2. Estructura tetraédrica básica de las zeolitas

La unidad básica (tetraedro) de la estructura de una zeolita, $-TO_4-$ (donde $T=Si, Al$ o también otros átomos como $B, Ga, Ge, P...$), constituye una red cristalina

tridimensional que forman una gran variedad de tamaños y formas de poros (Figura 2.1 y Figura 2.3). Recordando que los poros y las cavidades formados al interior de la estructura de los compuestos zeolíticos, permite el acceso a superficies largas y definidas, actuando como un tamiz molecular frente a las moléculas sustrato, con un fuerte campo electrostático generado por los iones de su estructura.

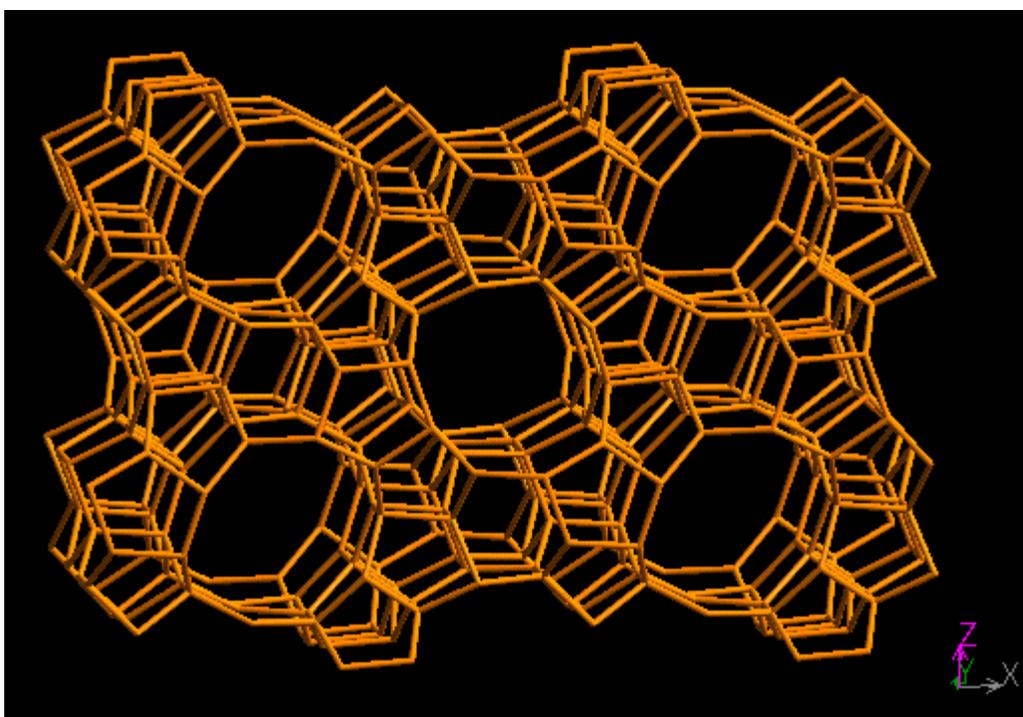


Figura 2.3. Representación geométrica de la Zeolita ZSM-5

Las zeolitas además de sus propiedades de intercambio iónico, tienen características similares a las enzimas en su forma de interactuar con los sustratos. De manera que, las fuerzas atractivas o repulsivas que inducen las zeolitas dentro de sus estructuras (canales o cavidades), pueden acelerar o frenar reacciones entre

diferentes sustratos por el arreglo espacial (efectos estéricos), o bien modificando su estructura electrónica (efectos electrónicos) [9,10]. Esto es, el mecanismo de acción de ambos tipos de catalizadores (enzimas y zeolitas), está relacionado con un modelo de cerradura y llave, que lo hace muchas veces estéreo específico [11,12].

Derivado del interés en sus propiedades electrónicas y de las características estructurales específicas de estos materiales zeolíticos, desde los años treinta se han desarrollado importantes estudios sobre sus aplicaciones, dando lugar a la utilización de éstos como absorbentes, tamices moleculares (en separaciones de gases para la industria petroquímica), y posteriormente como catalizadores o soportes para numerosos procesos industriales.

Caracterizar las diferentes estructuras de las zeolitas y elucidar la compleja función que desarrollan en cualquier proceso catalítico, es una tarea difícil. Hasta ahora, los mecanismos de muchos procesos industriales son desconocidos o están en discusión sin haber llegado a una conclusión general.

El diseño a nivel molecular de cualquier sólido catalítico, requiere de la comprensión de los mecanismos de interacción, la naturaleza de la reacción y de los reactivos. Otro aspecto importante es el conocimiento y control del arreglo estructural y de las propiedades químicas del sólido catalítico [7]. En este contexto, la química teórica es una herramienta útil para la optimización y el diseño de catalizadores que requieren de información acerca de la estructura y función del catalizador en condiciones ideales.

2.2 La química teórica como herramienta Analítica

Los estudios a nivel molecular han hecho posible entender con mayor detalle los rasgos propios de la estructura de los sitios activos y de los mecanismos de la catálisis homogénea, heterogénea y enzimática [13]. En este sentido, la química teórica ha alcanzado un amplio uso como una técnica útil en el estudio de reacciones catalíticas, ya que, en conjunto con las técnicas experimentales permite en muchos casos el seguimiento y la elucidación de la catálisis involucrada en los sólidos ácidos, como es el caso particular de las zeolitas.

La aplicación de la química teórica como una herramienta analítica, ha ayudado a entender mejor el funcionamiento de estos materiales, generando nuevos conocimientos sobre el desempeño de este tipo de materiales. Por ejemplo, se puede modelar la estructura del catalizador e identificar el sitio activo. También se puede obtener la descripción de mecanismos de reacción completos a nivel atómico; incluyendo la geometría del estado de transición (TS) y de los intermediarios a lo largo de la coordenada intrínseca de reacción. Una vez que el mecanismo es conocido, se pueden obtener las entalpías de reacción y las constantes de velocidad.

Adicionalmente, la química cuántica puede contribuir a estudiar el efecto que sufre una reacción por cambios en las condiciones de operación, y que a su vez producen cambios geométricos y de composición en los catalizadores y sustratos [14]. De esta manera los estudios teóricos y las técnicas de caracterización experimentales se complementan y proporcionan aspectos importantes de los procesos catalíticos. En algunos casos, mientras los experimentos pueden proporcionar información indirecta acerca del TS basado en la energía de activación,

solvatación, efectos cinéticos isotópicos y constantes de velocidad de reacción, la teoría puede proporcionar información sobre la geometría del TS involucrado en el proceso. De esta manera, se puede complementar la información para predecir modificaciones en los procesos catalíticos e incrementar su reactividad y modificar su selectividad, o ambos; contribuyendo, de esa forma, al diseño racional de catalizadores con propiedades específicas.

2.2.1 *Métodos de la química teórica*

Las técnicas usadas en química teórica son muchas, pero estas se pueden dividir en términos generales en métodos basados en mecánica clásica y en aquellos que incorporan la mecánica cuántica en la descripción del sistema de interés.

Los métodos clásicos requieren de una descripción parametrizada de las interacciones entre átomos y moléculas, generalmente conocido como campo de fuerza ("force field"). Existen una variedad de campos de fuerza para silicalitas y zeolitas que han mostrado exactitud en la descripción de estructuras y la dinámica del sistema [15-17]. La interacción de adsorbatos con las estructuras zeolíticas también han sido estudiadas para algunas de ellas, incluyendo la energía de interacción entre adsorbatos individuales y la zeolita; así como el comportamiento difusivo de conjuntos de moléculas [18-20]. Los métodos basados en mecánica clásica son muy útiles en el estudio de zeolitas, pero su aplicación se ve limitada, ya que carece de habilidad para describir formación o rompimiento de enlaces químicos; lo cual es importante en el estudio de las reacciones químicas catalizadas

por zeolitas. A este respecto, los estudios químico-cuánticos proporcionan información adicional sobre el comportamiento de este tipo de sistemas catalíticos a nivel microscópico.

En algunas ocasiones el modelado molecular de los catalizadores zeolíticos se ve limitado, pues aunque la unidad monomérica de todas las estructuras cristalinas parte del tetraedro ($-\text{TO}_4-$), la diversidad de formas y tamaños de estructuras que se pueden formar es muy amplia (Figura 2.1 y Figura 2.3). Por ejemplo, en el caso de la zeolita ZSM-5 (Figura 2.3), la celda unitaria contiene 96 sitios tetraédricos $-\text{TO}_4-$ y la unidad asimétrica incluye 12 silicios y 26 átomos de oxígeno [21]; lo que hace difícil la realización de un cálculo “ab initio”.

2.2.2 *Modelos moleculares*

La ventaja del modelado molecular es que éste puede ser tan sencillo o complicado como se quiera realizar. Entonces, el modelado molecular depende de varios factores como son: 1) propiedades que se deseen estudiar del sistema, 2) parámetros que se deseen variar en las optimizaciones geométricas, 3) recursos computacionales, programas y equipo (“Software y Hardware”), tiempo de cómputo disponible y 4) nivel de teoría que se desee alcanzar. Se puede utilizar modelos pequeños en los que únicamente se incluya el sitio activo catalítico y hacer la distinción para cada tipo de zeolita mediante la imposición de las coordenadas atómicas observadas experimentalmente para cada una de ellas; ó en el otro extremo se puede modelar toda la malla cristalina realizando cálculos periódicos o

aplicando la metodología híbrida de embebido electrónico, también conocido como cúmulo embebido.

La virtud del modelado químico cuántico molecular, es que, se pueden estudiar comportamientos microscópicos de este tipo de materiales, que con otras técnicas experimentales es imposible observar. Por ejemplo, las propiedades electrónicas que distinguen a los átomos de silicio de los de aluminio, así como la localización de protones y los diferentes estados adsorbidos (TS e intermediarios) involucrados en las diferentes coordenadas de reacción, entre otras.

Los estudios teóricos realizados en este campo se hacen empleando diferentes modelos y metodologías disponibles. En relación a la selección de los modelos moleculares representativos del sistema real, la bibliografía reporta el uso de cuatro tipos generales de modelos químico cuánticos. El primero consiste en el uso de uno o algunos centros tetraédricos para modelar la estructura zeolítica y representar la región del sitio activo [22-37]. El segundo, que es más representativo de la estructura zeolítica, utiliza un modelo, por ejemplo, de la caja sodalita, para la zeolita HY [38-40]. El tercer tipo, en el cual se representa una parte de la cavidad zeolítica completa y consiste en un modelo de estructura anular [42-45]. El último tipo, es el correspondiente al cúmulo embebido, en el cual se modela la región del sitio activo, a través de los modelos tipo segundo y tercero y éste es sumergido ó embebido dentro de una red cristalina [45-50]. Estos modelos son empleados en diferentes metodologías, en las cuales se puede hacer que el modelo o sistema sea finito, modelo de cúmulo [22-33,39,40,42-50], o bien que el sistema sea infinito, modelo periódico [34,38,41].

Detallando un poco sobre el tiempo computacional requerido para cada uno de estos métodos, en el caso de las aproximaciones auto-consistentes Hartree-Fock (HF), se puede determinar formalmente como N^4 , donde N es el número de funciones base empleadas para describir los orbitales atómicos [53]. Cuando se incluye la correlación electrónica dentro del formalismo a primeros principios, como es el caso de la teoría “Møller-Plesset (MP2)”, el tiempo de cómputo requerido aumenta como N^5 . Los métodos de cúmulos y de interacción de configuraciones (“CI”) requieren todavía de mayor tiempo, lo cual limita su uso [54]. Los métodos de Funcionales de la Densidad (DFT) tienen una mayor ventaja ya que la escala es de N^3 [55] y es el que actualmente, tiene una mayor aplicación en el modelado de este tipo de materiales catalíticos.

2.2.3 *Estado del arte en zeolitas desde el punto de vista teórico*

Existen un gran número de investigaciones teóricas, orientadas en diferentes direcciones dentro del campo del estudio de las zeolitas. Un ejemplo de ello, son los estudios enfocados al desarrollo y la implementación de métodos de modelado molecular para pequeñas partículas bimetálicas, compuestas de 100 a 1000 átomos. Estos estudios están dirigidos hacia la predicción de la morfología y de las propiedades superficiales como función de la composición, del ambiente reactivo, y del material soportado. Así como la comprobación y validación experimentales de los modelos usando las técnicas tradicionales como los estudios RMN de estado sólido para metales y adsorbatos [56,57].

Otros estudios se han enfocado a la caracterización y el estudio de las propiedades de la interacción catalizador-adsorbato. Estos estudios involucran pequeñas moléculas como adsorbato, utilizadas en las técnicas espectroscópicas de caracterización como son: NH_3 , NH_4^+ , CD_4 y CH_2O y en especial el CH_3OH enfocado hacia el proceso de metano a gasolina [24, 42,43, 49, 58-62].

Uno de los temas de debate durante los últimos años, ha sido el de la formación de las especies carbocatiónicas (iones carbenio y iones carbonio, o ambos) como intermediarios activos durante el proceso de desintegración catalítica. Hasta hoy no han sido observados los iones carbenio provenientes de la protonación de los compuestos parafínicos, sobre catalizadores sólidos ácidos (durante la desintegración catalítica). Por lo mismo, la presencia de dichos iones sobre la superficie catalítica ha sido inferida de los productos de desintegración.

Los mecanismos propuestos en la catálisis de los sólidos ácidos, están basados en las reacciones que ocurren en sistemas líquidos e involucran la formación de especies carbocatiónicas. La propuesta de la formación de estas especies carbocatiónicas en el mecanismo de reacción, describe consistentemente las reacciones de desintegración catalítica, con base en los productos obtenidos [6]. El ión carbenio involucrado tiene probablemente un tiempo de vida media muy corto para poder ser detectado. Este hecho, constituye una limitación en la caracterización y el seguimiento de las reacciones por técnicas espectroscópicas experimentales. Una de las ventajas de la caracterización químico cuántica, es que se puede obtener información de este tipo de especies involucradas en el sistema, a través del seguimiento de las trayectorias de reacción.

Los estudios teóricos realizados, reportan la formación de estas especies carbocatiónicas, a través de la estabilización de estados de transición y como especies adsorbidas, formando estructuras tipo alcóxido, propuestas inicialmente por Kramer y colaboradores [63]. Posteriormente, la existencia de estas especies intermediarias tipo alcóxido ha sido recientemente detectada por la técnica de NMR [64,65]. Estudios cinéticos muestran que la formación de estas especies tipo alcóxido involucran un ión carbenio como antecedente y que la formación del ión carbenio, asociado a la reacción, involucra una energía de activación en el mecanismo [66]. Esto está en acuerdo con lo reportado en los estudios teóricos realizados hasta el momento [22,25,26,28,31,32,62]. Los reportes teóricos muestran que estos estados de transición tienen características similares a la de las especies carbocatiónicas, pero los hidrocarburos se encuentran ligados a la superficie del catalizador y no como iones libres ó solvatados.

La alquilación de aromáticos sobre zeolitas ácidas procede vía la formación de un intermediario metoxi [67,68]. El intermediario metoxi puede ser generado por disociación de metanol sobre el sitio ácido, dando como resultado agua y un grupo metilo enlazado a un oxígeno de la superficie del catalizador. La existencia de dicha especie tipo alcóxido ligada a la superficie del catalizador es inferida de los espectros IR, donde aparece un pico de 2980 a 2977 cm^{-1} asignado a la frecuencia de vibración asimétrica del grupo $-CH_3$ en las especies alcóxidas [69] y los estudios ^{13}C NMR, revelan un cambio de 53 a 59 ppm en el corrimiento químico para el carbono alcoxi [70]. Adicionalmente, los estudios químico cuánticos indican que las especies tipo alcoxi son mínimos locales que, dependiendo de la interacción catalizador-sustrato, pueden llegar a ser intermediarios estables [31]. De esta manera, se puede decir,

que las especies tipo alcóxido son la forma estabilizada de la formación de iones tipo carbenio (estado de transición), como precursores en las reacciones de deshidrogenación ó desintegración catalítica de los hidrocarburos involucrados en la reacción [71].

Se ha propuesto que la estabilización de las especies tipo alcóxido es el resultado de su interacción con los sitios básicos de Lewis, esto es, con los átomos de oxígeno de la superficie [72]. Otra propuesta, de la posible estabilización de los estados de transición y compuestos intermediarios es a través de la naturaleza dual de la superficie de las zeolitas: la estabilización por medio de la acción combinada los sitios ácidos y básicos contenidos en su estructura [73].

Una gran parte de la información recabada a nivel fundamental, del comportamiento de los catalizadores zeolíticos, ha sido empleando estructuras sencillas representativas del catalizador en cuestión. Generalmente, el sitio activo ha sido representado por 1 ó 3 sitios tetraédricos y usando diferentes aproximaciones teóricas. Así por ejemplo se ha realizado el estudio de los hidrocarburos C_4 aplicado al proceso de isomerización catalítica [26] y estudios termoquímicos [30]. También, se han orientado hacia la caracterización de compuestos tipo aromáticos como benceno [29], alquilación de tolueno [34] y el estudio de hidrodesulfuración e hidrogenación de dibenzotiofeno [33], entre otros. Todos estos estudios han generado información valiosa sobre el comportamiento catalítico del sitio activo de estas estructuras, frente a las diferentes moléculas reactivas, que han llevado a un mejor entendimiento del fenómeno catalítico proveniente de los materiales zeolíticos.

De esta manera, se ha recabado información de los mecanismos de reacción y de los diferentes estados de transición e intermediarios involucrados en una amplia variedad de reacciones catalíticas.

Con el fin de determinar la influencia de los efectos de largo alcance de la superficie de las zeolitas, ignorado en los modelos de cúmulo (que contienen sólo uno o tres sitios tetraédricos en su estructura) [74], se ha realizado el modelado de estos catalizadores zeolíticos empleando aproximaciones periódicas. Así por ejemplo, Payne y colaboradores [75,76] han estudiado la adsorción de metanol en chabazita y sodalita en sistemas periódicos, encontrando que la naturaleza de la adsorción de los complejos formados del catalizador-adsorbato depende de la estructura de la zeolita considerada y del tamaño del adsorbato. En el caso específico del metanol, el tamaño de poro es crucial para su activación, ya que la protonación es preferencial en poros pequeños como los de la chabazita (que forma un anillo con 8 sitios tetraédricos), mientras que la misma molécula solo se fisisorbe en cavidades más grandes como la de sodalita.

Vos y colaboradores [34] estudiaron la reacción de alquilación de tolueno con metanol catalizada por mordenita ácida. Su estudio lo realizaron con dos metodologías diferentes: en la primera utilizan un modelo cúmulo que contiene cuatro sitios tetraédricos, representando la región activa. Éste modelo es empleado para obtener el perfil del mecanismo de reacción, incluyendo el TS. El TS obtenido con el modelo de cúmulo es embebido en un modelo periódico, con el fin de caracterizar como se modifica el mecanismo de alquilación cuando el resto de la estructura de la zeolita es tomada en cuenta. Ellos reportan para el sistema periódico, que el TS no sufre mayor alteración, con respecto a la geometría obtenida con el modelo de

cúmulo; mientras que la selectividad se ve afectada en los productos de reacción y se relaciona con los efectos estéricos provenientes de las cavidades formadas por la estructura de la zeolita.

La mayoría de los trabajos reportados, empleando sistemas periódicos representan a los catalizadores más sencillos como mordenita, chabazita ó sodalita, debido a la complejidad de otros sistemas zeolíticos, como por ejemplo HZSM-5 y HY. Existen trabajos reportados del modelado de este tipo de materiales [45-50] empleando la metodología de cúmulo embebido o también conocida como embebido electrónico, denominado QM/MM (Mecánica Cuántica/Mecánica Molecular) [77-78]. Esta metodología QM/MM, tiene la ventaja de tomar en cuenta el medio que rodea a un sitio catalítico a través de un campo de fuerza. Esta metodología fue diseñada para describir el sitio catalítico activo, empleando la mecánica cuántica y tomar en cuenta el medio que lo rodea a través de un campo de fuerza. QM/MM también puede ser usado para modelar una molécula en un medio diferente, es decir, dentro de un solvente. En este tipo de estudios, el cálculo mecánico cuántico esta basado en una aproximación molecular finita, mientras que la parte descrita por mecánica molecular puede ser modelado como un sistema periódico o como un agregado con muchos átomos. Ambos generan buenos resultados y requieren de un menor tiempo de cómputo con respecto al requerido si se emplea el modelo completo a nivel “ab-initio”. La metodología QM/MM se aplica a sistemas donde se sabe, que con una pequeña porción (sitio activo) modelada con mecánica cuántica, se obtiene una buena descripción del fenómeno catalítico.

En este aspecto la metodología QM/MM [51,52,79-80], presenta una buena alternativa, ya que se puede estudiar el sitio activo cuánticamente y tomar en cuenta el entorno ó medio ambiente que rodea al sitio activo, a través de la mecánica molecular. De esta manera, se tiene un modelo más representativo, ya que se pueden incluir todos los parámetros de una red cristalina que describe un material específico. Por ejemplo, se puede realizar un estudio que contenga 4000 átomos, contenidos en la malla cristalina, a través del campo de fuerza y hasta 150 átomos en la región seleccionada como sitio activo. De esta forma, modelando ambas regiones QM/MM como sistemas tipo agregados finitos, se puede variar el medio circundante al sitio catalítico. Esto es, se puede tomar en cuenta la variación de la relación Si/Al correspondiente a la malla zeolítica [42,48], importante en este tipo de estudios, obteniendo un modelo cercano a los catalizadores empleados experimentalmente. Estos trabajos [42,48] reportan, que la distribución aleatoria de átomos de aluminio en la malla (región MM), con diferente proporción Si/Al, genera diferencias en el campo de fuerza de la malla cristalina, afectando las propiedades electrónicas del cúmulo cuántico y por ende la reactividad del sitio catalítico. Pero al igual que con otras metodologías, la optimización del cúmulo cuántico embebido dentro de la malla resulta por el momento impráctica. La descripción correcta del rompimiento o formación de enlaces dentro del mismo proceso aún no es posible.

Sin embargo, las propiedades electrónicas, así como las energéticas de catalizadores específicos para los diferentes estados adsorbidos y el TS, en el modelo QM/MM pueden ser obtenidas por el traslado de las estructuras geométricas óptimas del modelo cuántico aislado. De esta manera se obtienen los perfiles de la coordenada de reacción tomando en cuenta el efecto del medio circundante al sitio

catalítico seleccionado. Trabajos reportados [34,49,60,81,82] en catalizadores tipo zeolitas, obtienen que el efecto del medio circundante (malla cristalina) afecta principalmente la selectividad del catalizador hacia productos, pero el estado de transición (TS) no se ve afectado estructuralmente, solo se obtiene un decremento en la energía de activación. Así, la geometría embebida del TS, obtenido en el modelo cúmulo cuántico aislado, dentro del sistema extendido, tiende a una disminución de un 20-50 % en la energía de activación.

La descripción de los estados de transición y los complejos adsorbidos son de naturaleza local y generalmente se pueden describir bien con un modelo representativo de la zeolita. Sin embargo, estos modelos ignoran toda la parte estructural y la influencia de los efectos de largo alcance de la superficie de este tipo de materiales [74]; importantes en la descripción de la selectividad de estos catalizadores. Por otro lado, el truncamiento de los modelos estructurales en la representación molecular tipo agregado del catalizador, es algo que preocupa a algunos investigadores [34,38,42,60]. En este sentido, se están desarrollando nuevas metodologías para una mejor descripción no sólo de la representación estructural, sino también de sus propiedades electrónicas para este tipo de materiales.

Algunos investigadores como Sauer y colaboradores, están desarrollando una metodología híbrida, que en principio tiene cierta similitud con el cúmulo embebido (QM/MM). Este método también se basa en la combinación de la mecánica cuántica y mecánica molecular para describir la superficie de energía potencial de un sistema finito extendido [83]. En su método nombrado QMPot, ellos utilizan la energía, las

estructuras y el hessiano obtenido del procedimiento cuántico para describir todo el sistema a través de la parametrización de funciones de potencial interatómicas (EVB), logrando de esta manera la localización eficiente de las geometrías de los TS en el sistema extendido. Hasta ahora este método, se ha podido aplicar para sistemas que contienen 34 átomos en la región cuántica y 289 átomos en su totalidad.

El grupo de Kresse y colaboradores [84] se ha dedicado al desarrollo de metodología para sistemas periódicos, con el nombre de “Vienna Ab Initio Simulation Package” (VASP). Para poder describir correctamente los perfiles de una coordenada de reacción específica, ellos se basan (al igual que el QMPot) en los resultados obtenidos por el procedimiento cuántico en la búsqueda del TS involucrado. De este modo se realiza el mapeo de las imágenes geométricas optimizadas, hasta que la interpolación lineal entre producto y reactantes se encuentre bien definida con respecto al estado de transición, el cual no debe diferir mucho de la geometría obtenida por el procedimiento de cúmulo cuántico aislado.

Los sistemas extendidos basados en modelos finitos o bien modelos periódicos, generan una valiosa información de los perfiles de las coordenadas de reacción y de las propiedades de *selectividad* de los diferentes catalizadores zeolíticos; además de proporcionar resultados confiables en la descripción de la superficie de la energía potencial. Sin embargo, hasta ahora, la descripción correcta del rompimiento y formación de enlaces sólo es posible con modelos de agregados moleculares (cúmulos cuánticos).

2.2.4 *¿Puede un modelo de agregado molecular describir correctamente las interacciones zeolita-adsorbato?*

Los primeros estudios realizados, empleando el modelo de agregado molecular y utilizando modelos sencillos de catalizador (uno o tres sitios tetraédricos), sugerían que las especies alcóxidas se encontraban como especies intermediarias estables [26,85]. Sin embargo, empleando cálculos tipo periódico, se obtiene que estas especies tipo alcóxidas pueden llegar a ser tan inestables como los hidrocarburos protonados [86-89]. Estos resultados obtenidos con el modelo periódico, indican que los efectos estéricos generados por el resto la geometría del cristal en la zeolita juegan un papel importante y la estabilización de los complejos adsorbidos es muy sensible a la geometría local del sitio activo. Por tanto, en la interacción entre la estructura de una zeolita-substrato, el efecto de los átomos que rodean al sitio activo (primeros vecinos), así como las contribuciones electrostáticas del cristal [88] son muy importantes para la estabilización del estado de transición.

Boronat et al. [90] reportan que las discrepancias entre el modelo de agregado molecular y el periódico, disminuye hasta obtener el mismo resultado del modelo periódico, cuando el modelo de agregado molecular es mejorado. Para éste estudio realizado, ellos emplean un modelo de dos anillos completos de la zeolita mordenita para el modelo de cúmulo y comparan los resultados con los obtenidos del modelo periódico, obteniendo energías de activación y de los estados los absorbidos muy similares entre sí. Adicionalmente, si se emplea la teoría de funcionales de la densidad (DFT), en el modelo mejorado de agregado molecular, se obtiene una

descripción del sistema de reacción comparable con un cálculo al nivel de teoría MP2 [82-90].

De acuerdo a estos estudios y considerando que la *actividad catalítica* es considerada un fenómeno de tipo local, entonces ésta, puede ser correctamente descrita por un modelo de agregado molecular, sobre todo si la reacción involucra rompimiento y formación de enlaces (lo cual es correctamente descrito por este tipo de modelo). Cuando el modelo molecular es lo suficientemente grande para incluir todas las interacciones de corto alcance entre la molécula interactuante y el catalizador modelo, entonces el modelo de cúmulo cuántico también puede tomar en cuenta la *selectividad* del catalizador; ofreciendo información cinética y termodinámica tan confiable como un modelo periódico [82,88,90,91].

2.3 Alcances del trabajo

Nuestro principal interés es describir el fenómeno de tipo local entre la zeolita HZSM-5 y algunas moléculas prueba como el NH_3 , CH_4 , CO y la molécula de ciclohexeno. Basándonos en lo mencionado en las secciones anteriores, el estudio que se realizó en este trabajo se desarrolló bajo el esquema de agregado molecular con el fin de obtener una mejor comprensión de cómo se lleva a cabo el mecanismo de interacción entre el catalizador ácido y las diferentes moléculas prueba en el nivel fundamental. También se analizarán algunos de los aspectos importantes tanto geométricos como electrónicos que influyen en la interacción catalizador-substrato.

De esta manera, se realiza el análisis de la reactividad intrínseca de la zeolita HZSM-5 con un modelo de agregado molecular frente a las moléculas de NH_3 , CH_4 y CO . El modelo del catalizador, en este caso, consta de tres sitios tetraédricos, denominado 3TH (en este modelo sencillo, los átomos de silicio son saturados con hidrógenos en los sitios terminales, $\text{Al}(\text{OH})\text{O}_3\text{H}_2(\text{SiH}_3)_2$). En este estudio además de evaluar los índices globales como son el potencial químico (μ), la dureza ($\eta(\vec{r})$) [94-96] y la electrofilicidad ($W(\vec{r})$) [98], también se evalúan los índices locales de reactividad como son las funciones condensadas de Fukui ($f(\vec{r})$) [92,93], la blandura ($s(\vec{r})$) [97] y la electrofilicidad ($w(\vec{r})$) [98], como se discutirá en el capítulo IV.

En el caso particular de la molécula de ciclohexeno, su importancia se deriva de su empleo como molécula prueba en reacciones de isomerización y transferencia de hidrógeno [99,100], además de ser la molécula más representativa de los compuestos cíclicos olefínicos alimentados en la carga durante proceso de desintegración catalítica ("Fluid Catalytic Cracking" FCC). Como se ha mencionado anteriormente, las diferencias observadas en los mecanismos de reacción para los compuestos olefínicos con catalizadores tipo zeolitas se encuentra bajo discusión [30,64,65,101-111], más aún, el estudio teórico de compuestos olefínicos cíclicos, no había sido estudiado hasta ahora.

Dos diferentes estructuras fueron empleadas para la representación de la zeolita HZSM-5: Una constituida por 3 y 10 sitios tetraédricos, $-\text{TO}_4^-$; (3T y 10T, respectivamente). El modelo 10T toma en cuenta algunas interacciones que el modelo 3T ignora, el efecto de esas diferencias es analizado en los perfiles de energía potencial. En el proceso de interacción del catalizador modelo con la

molécula de ciclohexeno, dos perfiles de reacción fueron estudiados, uno corresponde a un intercambio protónico, del tipo H/D, (capítulo V y VI) y el otro a la adición del protón ácido (Ha) a la doble ligadura de la molécula de ciclohexeno (capítulo VI). La estabilidad de las especies adsorbidas e intermediarias, formadas en la coordenada de reacción, para cada reacción estudiada se discutirá en detalle en el capítulo VI.

Capítulo III

Metodología

Los resultados presentados en este trabajo se obtuvieron haciendo uso de la química cuántica, bajo el esquema de aproximación de agregado molecular en estado estacionario a 0 K.

Los cálculos de estructura electrónica se realizaron tomando en cuenta todos los electrones. Dos teorías se emplearon en el estudio de los diferentes sistemas desarrollados en este trabajo. La teoría Hartree-Fock (HF) [112] y la teoría de funcionales de la densidad (DFT) [53,55,113], implementados en dos diferentes programas. En el caso de HF se usó el programa Gaussian98 [114] y para DFT se utilizó el módulo DMol³, implementado en el programa Cerius2 [115];

En el empleo de la teoría HF se uso un conjunto de base doble- ζ en la valencia más funciones de polarización (6-31G**) [54]. En el caso de los cálculos DFT, se utilizaron 2 funcionales diferentes de tipo no-local: el funcional híbrido llamado método de conexión adiabática (ACM) [113] y el funcional desarrollado por Becke [116], Lee-Yang-Parr (BLYP) [117]. Con el funcional híbrido del método de conexión adiabática (ACM) se utilizaron dos tipos de conjunto base diferentes: base mínima (STO-3G) [118] y doble- ζ más polarización (DZP) [119]; y en el caso del funcional BLYP, se utilizó solo la base numérica doble- ζ , más polarización (DNP) [120].

5.1 Detalles computacionales

En el **capítulo IV** se presenta la adsorción de pequeñas moléculas como CH₄, CO y NH₃ sobre el sitio ácido de un modelo molecular de la zeolita HZSM-5. En este caso el modelo representativo de la zeolita contiene tres sitios tetraédricos y sus terminaciones son saturadas con hidrógenos, su fórmula molecular es H₃SiAl(OH)₂OHSiH₃ (3TH). Para este estudio se emplea DFT y HF para el cálculo de los índices globales potencial químico (μ), blandura ($S(\vec{r})$) y electrofilicidad global ($W(\vec{r})$) y en ambos casos se realiza un análisis de población bajo los esquemas de Mulliken [54] y Hirshfeld [121] para calcular los índices de reactividad local electrofilicidad local ($w(\vec{r})$), las funciones de Fukui ($f(\vec{r})$) y las blanduras locales ($s(\vec{r})$). Los niveles de teoría empleados son HF (HF/6-31G**) y DFT (BLYP/DNP).

En el estudio de la interacción de la molécula de ciclohexeno, con los dos modelos de catalizadores para la zeolita H-ZSM-5 (3T y 10T HZSM-5), se empleó sólo la aproximación DFT. Los funcionales ACM y BLYP fueron seleccionados para este estudio. Varias técnicas de optimización geométrica se emplearon para este estudio, con el fin de ir acotándolo, hasta obtener el perfil de la coordenada de reacción; por la cual se lleva a cabo la interacción catalizador-ciclohexeno y los parámetros que la rigen. Los procedimientos fueron los siguientes:

1) Se realizó un estudio preliminar para los dos modelos de catalizador (3T y 10T HZSM-5) y su interacción con la molécula de ciclohexeno. En este estudio se empleo el funcional ACM con el conjunto base STO-3G. En este estudio se permite la relajación completa de la molécula de ciclohexeno y sólo el hidrógeno ácido del catalizador. Posteriormente, las geometrías finales óptimas obtenidas al nivel de teoría ACM/STO-3G se re-optimizaron a los niveles ACM/DZP y BLYP/DNP, para tener un mejor nivel de cálculo y con ello un mejor criterio desde el punto de vista energético de los diferentes sistemas estudiados, como se discutirá en el **capítulo V**.

2) En el **capítulo VI**, se presenta el estudio detallado de la interacción catalizador-ciclohexeno. Entonces, se presentan dos perfiles de reacción encontrados en este proceso, uno relacionado con el intercambio de hidrógeno y el otro relacionado la adición del protón ácido al doble enlace de la molécula de ciclohexeno. Estos estudios se realizaron empleando el funcional BLYP con la base numérica DNP. El análisis de población atómica se realiza bajo el esquema de Mulliken, en ambos casos. En estos procesos de reacción, se investiga el efecto de la relajación del sitio activo y el efecto del tamaño y forma del catalizador modelo. De

esta manera, se permite la relajación del ciclohexeno y también de los átomos a primeros vecinos que rodean al protón ácido, $-\text{SiOAl}(\text{OH})\text{OSi}-$. Se verificó que los estados correspondientes a geometrías mínimas adsorbidas y los TS involucrados, correspondieran a hessianos con valores propios positivos, en el caso de un estado de mínima energía (en la superficie potencial) y con un sólo valor propio negativo en el caso de los TS [122].

Un aspecto importante en la caracterización de los TS involucrados en el estudio del sistema HZSM-5-ciclohexeno, es que el hessiano evaluado en el espacio de las coordenadas de todos los átomos del modelo, presenta un valor propio negativo con valor absoluto grande y éste es acompañado de varios valores propios negativos muy pequeños. Estas pequeñas frecuencias negativas se consideran espurias ó falsas [89], ya que son frecuencias de vibración, que no están relacionadas con el modo normal que corresponde al TS buscado. Estos modos normales espurios desaparecen cuando el análisis de vibración es recalculado en un ambiente más restringido, $-\text{OAl}(\text{OH})\text{O}-$ (donde sólo se calculan los modos de vibración de los átomos directamente involucrados en el TS para la coordenada de reacción buscada). Es importante hacer notar, que en el espacio restringido, el estado estacionario sigue correspondiendo a un TS (una sola frecuencia imaginaria) y no existen cambios geométricos importantes entre los puntos silla para los ambientes, $-\text{SiOAl}(\text{OH})\text{OSi}-$ y $-\text{OAl}(\text{OH})\text{O}-$.

Capítulo IV

Reactividad intrínseca de la HZSM-5

El creciente interés por tratar de racionalizar el fenómeno catalítico en los materiales tipo zeolitas, no sólo por su aplicación tecnológica y el impacto económico, sino también científico, ha llevado a muchos investigadores a desarrollar y mejorar las técnicas de caracterizaciones experimentales y teóricas. Hoy en día, las aplicaciones teóricas en la descripción del fenómeno catalítico son de gran importancia. En este sentido técnicas teóricas, como la DFT (basada en la estructura electrónica), han alcanzado un gran éxito y desarrollo en el análisis químico de la selectividad y reactividad intrínseca, entre otras. La determinación de los sitios específicos en los cuales la interacción entre dos especies químicas puede ocurrir, es de gran importancia para determinar las rutas y los productos que pueden llevarse

a cabo en una determinada reacción. En el contexto de la DFT aparecen índices globales y locales de reactividad química en moléculas o superficies. Dentro de los globales se encuentran el potencial químico (μ) [111,112], dureza $\eta(\vec{r})$ [113-115], y electrofilicidad ($W(\vec{r})$) [116] que generan información de la reactividad de un sistema. Mientras los índices locales como la función de Fukui ($f(\vec{r})$) [117,118], la blandura local ($s(\vec{r})$) [119] y la electrofilicidad local ($w(\vec{r})$) [120], generan información de la selectividad de cada sitio atómico en una molécula o superficie (ver apéndice punto 2, para las definiciones de los índices globales y locales). El presente capítulo está basado en éstos conceptos y se aplica a la HZSM-5 y a las moléculas de CH₄, CO y NH₃ a través de modelos estructurales representativos.

4.1 Resultados y Discusión de Resultados

Para este estudio se seleccionaron dos modelos diferentes para la representación de la zeolita H-ZSM-5, como muestra en la

Figura 4.1 y Figura 4.2 (3T modelo-1 y 3T modelo-2, respectivamente). Estos modelos contienen tres sitios tetraédricos y los átomos de silicio terminales son saturados con hidrógenos, su fórmula molecular es H₃SiAl(OH)₂OHSiH₃. Los niveles de teoría empleados en este estudio son HF/6-31G** y BLYP/DNP. Los parámetros geométricos más importantes, obtenidos del proceso de optimización geométrica, se muestran en la Tabla 4.1. Para tener valores de referencia y determinar diferencias con respecto al índice de electrofilicidad local incluido en este estudio, se puede observar que el modelo dos (3T modelo-2) reproduce geoméricamente el modelo reportado por Deka et al. [121].

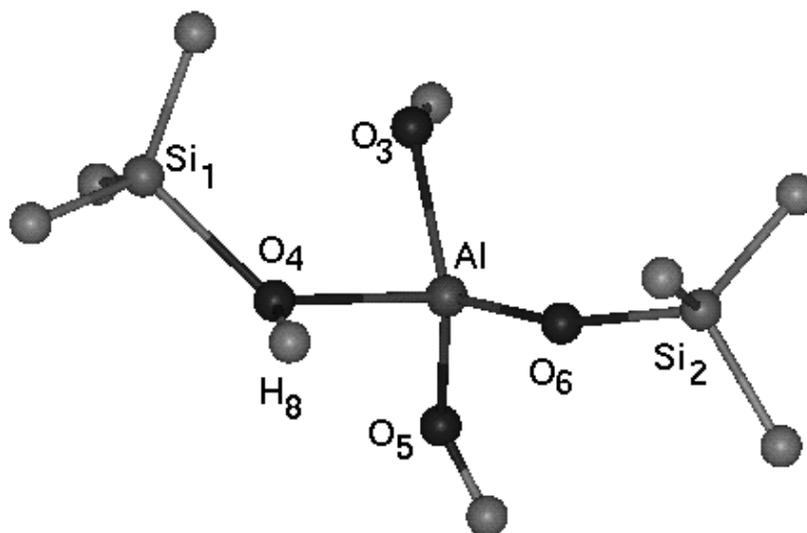


Figura 4.1. Modelo 3T H-ZSM-5 (3T modelo-1) empleado para simular el sitio activo de la zeolita H-ZSM-5, el modelo contiene tres unidades tetraédricas, 3TH.

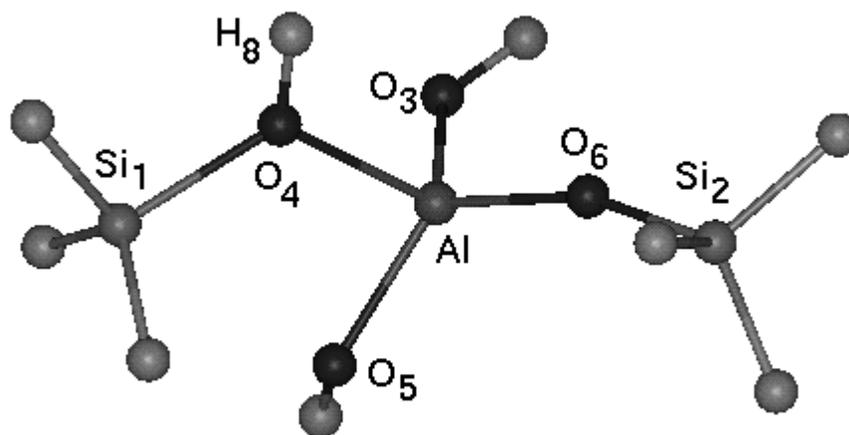


Figura 4.2. Modelo 3T H-ZSM-5 (3T modelo-2) empleado también para simular el sitio activo de la zeolita H-ZSM-5. Este modelo contiene tres unidades tetraédricas (3TH) y reproduce al modelo empleado por Deka et al.¹¹⁶

Tabla 4.1. Parámetros geométricos de mayor relevancia para los dos diferentes modelos moleculares de zeolitas estudiados. El nivel de teoría empleado es BLYP/DNP.

Parámetros	3T modelo-1(*)	3T modelo-2(*)	3T (**)
	longitud de enlace (Å)		
O ₄ -H ₈	0.975	0.973	0.973
Si-O ₄	1.740	1.746	1.745
Al-O ₄	1.990	1.979	1.976
Al-O ₃	1.738	1.739	1.739
Al-O ₅	1.750	1.756	1.756
Al-O ₆	1.744	1.738	1.738
	ángulos de enlace (grados)		
Si-O ₄ -Al	122.7	121.2	122
Si-O ₄ -H ₈	116.8	117.3	117
Al-O ₄ -H ₈	113.8	121.2	121

(*) En este trabajo

(**) Reportadas por Deka et al.¹¹⁶

La función ácida de las zeolitas, junto con otras características propias de su estructura, son importantes en su mecanismo de acción con las moléculas interactuantes. En este sentido, el principio conocido como HSAB, principio de ácidos y bases duros y blandos [113,122], y su análogo desde el punto de vista de la interacción electrófilo-nucleófilo a través de la obtención de los valores del índice de dureza o blandura local [123] y electrofilicidad local [113,120,122], son también de gran utilidad en el análisis de las interacciones específicas catalizador-sustrato y en la predicción de fenómenos químicos. Este tipo de predicciones químicas, se pueden obtener por medio del cálculo de los índices globales, como son el potencial químico,

la blandura y la electrofilicidad y de los índices locales, como son la electrofilicidad local, las funciones de Fukui y las blanduras locales.

Para sistemas finitos, normalmente los índices globales y locales se obtienen por aproximación por diferencias finitas para cambios pequeños en el número de partículas [124], empleando el potencial de ionización, I , y la afinidad electrónica, A . Desde el punto de vista teórico, el potencial de ionización se puede obtener, calculando la energía total del sistema con la pérdida de un electrón (E_{N-1}) y restándola a la energía total del sistema cuando se encuentra neutro (E_o), $I = E_{N-1} - E_o$. En este caso, N es el número total de electrones. Con respecto a la afinidad electrónica, se aproxima calculando la energía total del sistema cuando se encuentra neutro (E_o) y restándole la energía total del sistema cuando ha ganado un electrón de más (E_{N+1}), $A = E_o - E_{N+1}$, donde A es la afinidad electrónica.

Otra forma de obtener los índices globales y locales es empleando el teorema de Koopmans [125]. Esta teoría se aplica a los sistemas de capa cerrada, de acuerdo a la siguiente aseveración: la energía del orbital molecular más alto ocupado (HOMO) se puede relacionar con $-I$, mientras la energía del orbital molecular más bajo desocupado (LUMO) se puede relacionar con $-A$.

En la Tabla 4.2, se reportan los valores para los índices globales de la reactividad: potencial químico, blandura y electrofilicidad, para los dos modelos de catalizador, y las moléculas de CH_4 , CO y NH_3 . Los valores que se reportan son haciendo uso de las dos aproximaciones, por diferencias finitas y empleando el teorema de Koopmans. Para la aproximación por diferencias finitas se calculan las energías para los tres sistemas, esto es, del neutro, del catión y del anión tomando el

cambio pequeño de partícula de ± 0.1 electrón (que es como se obtiene de la aplicación del programa DMOL³) [106]. Y para el caso de los valores obtenidos por medio del teorema de Koopmans, los cuales se muestran entre paréntesis en la Tabla 4.2, el procedimiento llevado a cabo fue el siguiente: las geometrías finales óptimas obtenidas al nivel de teoría BLYP/DNP (de todos los sistemas involucrados) se calcularon a un sólo punto al nivel de teoría HF/6-31G** (HF/6-31G**//BLYP/DNP). A este respecto, se emplea Hartree-Fock para el cálculo de estos valores, ya que a este nivel de teoría, las energías de HOMO y LUMO tienen un sentido físico de acuerdo con el uso que se le da. Entonces las energías de HOMO y LUMO se utilizan para el cálculo de los diferentes índices de reactividad, como se indica al final de la tabla 4.2.

Tabla 4.2. Índices globales de reactividad para los diferentes modelos de zeolitas y para las moléculas de CH₄, CO y NH₃ (en unidades atómicas). Nivel de teoría empleado BLYP/DNP y el valor obtenido es por diferencias finitas y entre paréntesis se encuentran los valores obtenidos al nivel HF/6-31G (HF/6-31G**//BLYP/DNP) empleando el teorema de Koopmans.**

Sistema	μ	S	W
3T modelo-1	-0.148 (-0.164)	4.992 (1.887)	0.109 (0.051)
3T modelo-2	-0.149 (-0.162)	4.964 (1.884)	0.110 (0.049)
CH ₄	-0.155 (-0.144)	2.430 (1.238)	0.058 (0.026)
CO	-0.196 (-0.197)	3.307 (1.418)	0.127 (0.055)
NH ₃	-0.116 (-0.102)	3.897 (1.565)	0.052 (0.016)

Índices globales calculados como: $\mu = -\frac{I+A}{2} = \left(-\frac{E_L + E_H}{2}\right)$; $\eta = \frac{I-A}{2} = \left(\frac{E_L - E_H}{2}\right)$; $S = \frac{1}{2\eta}$ **y** $W = \frac{\mu^2}{2\eta}$

Como se puede observar en la Tabla 4.2, las dos aproximaciones usadas en la obtención de los índices de reactividad muestran una tendencia similar. Las pequeñas diferencias observadas en los índices de reactividad para los dos modelos 1 y 2 representativos del catalizador se pueden relacionar con los pequeños cambios geométricos obtenidos de los procesos de optimación, en especial con la diferencia obtenida entre los ángulos de enlace; ya que éstos promueven cambios en las propiedades de un catalizador. En este caso específico, podemos ver que las variaciones son menores de 8 grados entre ambos modelos propuestos y estos cambios estructurales repercuten en menos de 0.1% en los valores obtenidos de los índices de reactividad química, por lo cual podemos decir que el comportamiento de ambos modelos frente a las moléculas prueba será completamente el mismo y por lo tanto no haré alguna distinción específica entre ellos.

Si hacemos uso del principio de HSAB (ácidos duros prefieren coordinarse con bases duras y ácidos blandos con bases blandas, debido a sus propiedades cinéticas y termodinámicas) [113,122]; de la tabla, se puede inferir que la interacción más fuerte estará dada entre la zeolita y la molécula de NH_3 , puesto que son las dos especies más blandas. Esto es, sus índices globales de blandura son los de mayor magnitud para estos dos sistemas. Ahora, analizando en la misma Tabla 4.2, los valores de la electrofilicidad global, es importante observar de acuerdo a las cantidades reportadas, que la zeolita actuará como un electrófilo y el NH_3 como un nucleófilo (un electrófilo más débil) y por lo tanto, desde el punto de vista de la interacción electrófilo-nucleófilo, también tendrán una interacción fuerte catalizador-

sustrato. Es de hacer notar, que en el caso de la molécula de CO de acuerdo al valor obtenido, se observa que es un mejor electrófilo con respecto al modelo de la zeolita; por tanto su carácter como nucleófilo, no se puede comprobar correctamente durante su reacción con la zeolita, como ha sido reportado en otros estudios [126].

El análisis anterior se refiere al uso de los índices globales de reactividad química. Ahora, en la Tabla 4.3, se reportan los valores obtenidos para las funciones condensadas de Fukui, para los dos modelos diferentes de zeolita y para las moléculas CH₄, CO y NH₃. Estas funciones fueron obtenidas calculando el anión, el catión y la molécula neutra con ambos esquemas de población atómica (Mulliken y Hirshfeld). Para el nivel de teoría HF/6-31G** se emplea el esquema de Mulliken, donde la carga total de la molécula es de cero para la neutra y ± 1.0 electrón para el catión y el anión. De la misma manera se obtuvo para el nivel de teoría BLYP/DNP pero ahora bajo el esquema de Hirshfeld donde la carga total de la molécula es de cero para la neutra, pero ahora la carga del catión y el anión es de ± 0.1 electrón (que es como se obtiene de la aplicación directa del programa DMOL³). Para poder comparar con lo reportado por Deka et al. [121] también se corrió el programa DMOL³ bajo el mismo esquema, pero con valores de ± 1.0 electrón; estos reproducen los valores que ellos reportan.

Tabla 4.3. Funciones condensadas de Fukui para los diferentes modelos de zeolitas y las moléculas de CH₄, CO y NH₃ (en unidades atómicas), empleando los esquemas de población atómica de Mulliken y Hirshfeld. Para HF/6-31G** y el método DFT, estas funciones fueron obtenidas calculando el anión y el catión con ocupaciones de (*) ± 1.0 electrón y (**) ± 0.1 electrón, respectivamente.

Átomo	Función de Fukui						
	HF/6-31G**		BLYP/DNP				
	Mulliken (*)		Mulliken (**)		Hirshfeld (**)		Hirshfeld (*)
	f^-	f^+	f^-	f^+	f^-	f^+	f^+
3T modelo-1							
H ₈	0.018	0.091	0.019	0.278	0.013	0.145	0.116
Al	0.049	0.057	0.118	-0.058	0.102	0.068	0.100
O ₃	0.059	-0.028	0.128	-0.021	0.114	0.014	0.023
O ₄	-0.007	-0.122	-0.015	-0.137	0.003	0.077	0.055
O ₅	0.558	0.004	0.194	0.008	0.192	0.024	0.036
O ₆	0.041	-0.022	0.108	-0.031	0.111	0.004	0.014
Si ₁	-0.019	0.799	-0.018	0.546	0.025	0.303	0.216
Si ₂	-0.039	0.008	-0.012	0.035	0.096	0.041	0.098
3T modelo-2							
H ₈	0.005	0.114	0.020	0.336	0.013	0.169	0.126
Al	0.013	0.071	0.115	-0.046	0.100	0.078	0.106
O ₃	0.016	-0.032	0.199	0.003	0.198	0.024	0.036
O ₄	-0.007	-0.133	-0.019	-0.145	0.002	0.077	0.054
O ₅	0.038	0.000	0.069	-0.026	0.057	0.020	0.025
O ₆	0.237	-0.014	0.135	-0.023	0.139	0.004	0.015
Si ₁	-0.017	0.790	-0.016	0.485	0.024	0.275	0.206
Si ₂	-0.073	0.006	-0.004	0.024	0.114	0.037	0.091
CH₄							
C	0.0001	-0.545	0.177	-0.503	0.308	0.234	0.324
H	0.250	0.386	0.206	0.376	0.173	0.192	0.169
CO							
C	0.667	0.755	0.719	0.751	0.697	0.667	0.668
O	0.333	0.245	0.281	0.249	0.303	0.333	0.332
NH₃							
N	0.529	-0.408	0.559	-0.317	0.525	0.253	0.539
H	0.157	0.469	0.147	0.439	0.158	0.249	0.154

Funciones de Fukui calculadas como: $f^+ = q_{N^o} - q_{N^o+1}$ y $f^- = q_{N^o-1} - q_{N^o}$;

Una de las ventajas de utilizar el esquema de análisis de población de Hirshfeld con respecto al análisis de población de Mulliken, es que la partición de la transferencia de carga entre dos sistemas interactuantes, es de acuerdo a la participación de cada átomo en cada molécula [127,128], además de que para sistemas moleculares, este procedimiento proporciona una descripción cualitativamente independiente de la calidad de la base empleada [128-130]. Adicionalmente, con el análisis de población de Hirshfeld sólo se obtienen valores de magnitud positiva, como puede ser observado en la Tabla 4.3, que para el análisis de las cantidades locales como son la función de Fukui, la blandura local y la electrofilicidad local facilitan su interpretación.

Entonces, de la Tabla 4.3, se deduce el comportamiento electrófilo o nucleófilo de las diferentes especies. Por ejemplo, en el caso del modelo de la zeolita, las funciones de Fukui, f^+ , son las que representan el carácter tipo electrófilo del catalizador modelo y son los valores de mayor magnitud positiva, con respecto a los valores obtenidos para las f^- . Contrariamente, para el caso de las moléculas interactuantes, ahora son las f^- las que tienen magnitudes mayores positivas y son las que representan el carácter tipo nucleófilo. Haciendo uso de los valores obtenidos para las funciones de Fukui, se calculan los índices locales de blandura y la electrofilicidad local, cuyos valores se presentan en la Tabla 4.4 y los cuales analizaremos en mayor detalle a continuación.

De los valores reportados en la Tabla 4.4, podemos observar que los valores de blandura y electrofilicidad local muestran tendencias similares. Esto es, en el caso

de la zeolita, además del átomo de silicio (Si_1), el hidrógeno ácido (H_8) sería el más reactivo, el más blando y el más propenso al ataque por un nucleófilo. Ahora bien, de la misma Tabla 4.4 para las restantes moléculas, el N en el NH_3 y el C en CH_4 y en CO son los que tienen los valores de blandura y electrofilicidad local de mayor magnitud y esos sitios serán preferidos para la adsorción en el sitio ácido (H_8) de la zeolita, haciéndose favorables las interacciones electrófilo-nucleófilo, de esta manera se complementa el resultado obtenido por el principio local HSAB [123], así como el reportado por Deka et al. [121]. Cabe mencionar, que el cálculo de la energía dentro del principio local HSAB está basado en la minimización del gran potencial local [122] el cual se minimiza cuando ambas especies tienen aproximadamente una blandura global igual; sin embargo, esto puede no ser válido para un sistema interactuante, ya que la minimización del gran potencial local depende de un parámetro ajustable* [123]. En este sentido, el nuevo índice reactividad química propuesto como índice de electrofilicidad local, es menos restringido que el principio local HSAB, ya que toma en cuenta estos aspectos.

El concepto de electrofilicidad local, sigue también los criterios conforme a la teoría de orbitales frontera, ya que las interacciones entre sitios atómicos con máximos valores en la función de Fukui (por tanto los más reactivos) son las interacciones más favorables de acuerdo a su electrofilicidad local. Aún así,

*Nota: El principio global HSAB dice que el gran potencial de todos los átomos en la molécula A y B se minimiza cuando ambas especies tienen aproximadamente una blandura global igual. Entonces desde el punto de vista local (principio HSAB), la interacción entre una molécula A y B es favorecida cuando ésta ocurre a través de aquellos átomos los cuales tienen una blandura aproximadamente igual. Sin embargo, la interacción entre una molécula A y B puede no necesariamente ocurrir a través de los átomos con mayor blandura local, pero sí a través de aquellas funciones de Fukui que son aproximadamente iguales y que satisfacen la estabilización de la energía de interacción entre las dos moléculas (máximos valores en la función de Fukui). Para mayor información ver el trabajo reportado por Gázquez et al. [123].

Tabla 4.4. Valores obtenidos para las funciones condensadas de Fukui, blandura local y electrofilicidad local para los diferentes modelos de la zeolita y las moléculas de CH₄, CO y NH₃ (en unidades atómicas), empleando el esquema de población de Hirshfeld para cambios pequeños en el número de partículas, ± 0.1 electrones. El nivel de teoría empleado es BLYP/DNP.

Átomo	Función de Fukui	Blandura local	electrofilicidad local
3T modelo-1			
	f^+	s^+	w^+
H ₈	0.145	0.724	0.016
Al	0.068	0.339	0.007
O ₃	0.014	0.070	0.002
O ₄	0.077	0.384	0.008
O ₅	0.024	0.120	0.003
O ₆	0.004	0.100	0.001
Si ₁	0.303	1.513	0.033
Si ₂	0.041	0.205	0.005
3T modelo-2			
	f^+	s^+	w^+
H ₈	0.169	0.839	0.019
Al	0.078	0.387	0.009
O ₃	0.024	0.119	0.003
O ₄	0.077	0.382	0.008
O ₅	0.020	0.099	0.002
O ₆	0.004	0.0199	0.000
Si ₁	0.275	1.365	0.030
Si ₂	0.037	0.184	0.004
CH₄			
	f^-	s^-	w^+
C	0.308	0.749	0.014
H	0.173	0.420	0.011
CO			
	f^-	s^-	w^+
C	0.697	2.305	0.084
O	0.303	1.002	0.042
NH₃			
	f^-	s^-	w^+
N	0.525	2.046	0.014
H	0.158	0.616	0.013

Las diferentes funciones son calculadas como: $f^+ = q_{N^o} - q_{N^o+1}$; $f^- = q_{N^o-1} - q_{N^o}$;

$$w^\alpha = Wf^\alpha \quad \text{y} \quad s^\alpha = Sf^\alpha \text{ donde } \alpha = 0, +, -$$

la extrapolación del principio HSAB a la idea general de “ácidos duros prefieren coordinarse con bases duras y ácidos blandos con bases blandas” es una aproximación útil que explica la reactividad química de una amplia variedad de sistemas.

De esta manera, los índices globales y locales proporcionan información del comportamiento general y específico, de las interacciones que podrían llevarse a cabo entre átomos de diferentes moléculas y superficies, o ambos; prediciendo como sería la interacción catalizador-substrato.

4.2 Conclusiones de este capítulo

Se calcularon los diferentes índices globales y locales obtenidos de la teoría de funcionales de la densidad con el fin de entender la naturaleza de la interacción, la reactividad química y la selectividad asociada con la adsorción de pequeñas moléculas tales como CH_4 , CO y NH_3 en el sitio ácido Brønsted del modelo de la zeolita HZSM-5. Así, la interacción entre la zeolita modelo y la molécula de NH_3 es la más fuerte, porque resulta de la combinación de las dos especies más blandas, así como también, la mejor interacción entre electrófilo-nucleófilo. El átomo de nitrógeno en el NH_3 y el átomo de carbono en CH_4 y en el CO , son los más activos y serán los átomos preferenciales de interacción con el sitio ácido de Brønsted de la zeolita y por donde las moléculas se adsorben en el catalizador.

Por último, la unificación de los tres diferentes conceptos (electrofilicidad, la teoría de orbitales frontera y el principio global HSAB) se realizaron en este trabajo y

se muestra que la información proporcionada por los tres conceptos es similar y congruente con la electrofilicidad local, las funciones de Fukui y las blanduras locales. De esta manera, basados en modelos moleculares, los índices globales y locales de reactividad química generan información útil acerca de la reactividad y selectividad preferencial de este tipo de sitios catalíticos (ácido de Brønsted) y de como se llevaría a cabo la interacción de la superficie con las moléculas de CH_4 , CO y NH_3 .

Capítulo V

Evidencias del intercambio protónico en la interacción H-ZSM-5-ciclohexeno.

A pesar de la importancia de la caracterización de compuestos olefinicos cíclicos (en especial del ciclohexeno) y sobre catalizadores zeolíticos, hasta ahora no se había estudiado desde el punto de vista teórico. Su importancia deriva, no sólo porque se utiliza como molécula prueba en reacciones de isomerización y de transferencia de hidrógeno [92,93], sino porque es uno de los compuestos representativos de la carga alimentada en el proceso FCC.

En este estudio del modelado para el sistema HZSM-5-ciclohexeno, se colocó la molécula de ciclohexeno al centro del modelo molecular anular, como se muestra en la Figura 5.1 (a). Se eligió esa posición inicial arbitraria, debido a que corresponde a la posición menos reactiva del substrato al interior de la estructura del anillo,

sistema 10T-NRES (distancia Al3-C1=3.21 Å). Para el caso del modelo de cúmulo con tres sitios tetraédricos y su interacción con el ciclohexeno, sistema 3T-NRES, el ciclohexeno se encuentra a la misma distancia y posición geométrica que en el modelo anular 10T-NRES, como se muestra en la Figura 5.1 (b). Esto se hizo con el fin de tener la misma configuración inicial para los dos sistemas interactuantes (10T-NRES y 3T-NRES). Para asegurar la misma configuración geométrica inicial en los dos modelos 3T-NRES y 10T-NRES, el procedimiento fue el siguiente: se tomó como referencia el modelo 10T-NRES, Figura 5.1 (a), y se seleccionó del mismo la molécula de ciclohexeno y los tres sitios tetraédricos que contienen al sitio ácido de Brønsted, eliminando el resto de los átomos de la estructura anular y saturando con hidrógenos los oxígenos terminales, Figura 5.1 (b).

En esta primera etapa del estudio de la interacción de los dos modelos moleculares de la HZSM-5 con la molécula de ciclohexeno, se realizaron solo optimizaciones geométricas del sistema catalizador-ciclohexeno interactuando juntos. Esto con el fin de tener una idea general de como se lleva a cabo el proceso de interacción, catalizador-ciclohexeno, a los niveles de cálculo empleados y determinar algunos factores que podrían ser importantes, así como también estudiar el efecto del tamaño y forma del modelo durante este proceso.

5.1 Resultados y Discusión de Resultados

En el proceso de optimización geométrica para los sistemas 3T-NRES y 10T-NRES, se relajaron las posiciones del hidrógeno ácido del catalizador, Ha, así como

la molécula de ciclohexeno. Para este estudio se realizó un cálculo previo, empleando el funcional ACM con el conjunto de base STO-3G. La optimización parcial a este nivel de teoría, generó resultados diferentes para los dos modelos de catalizador empleados (10T y 3T HZSM-5).

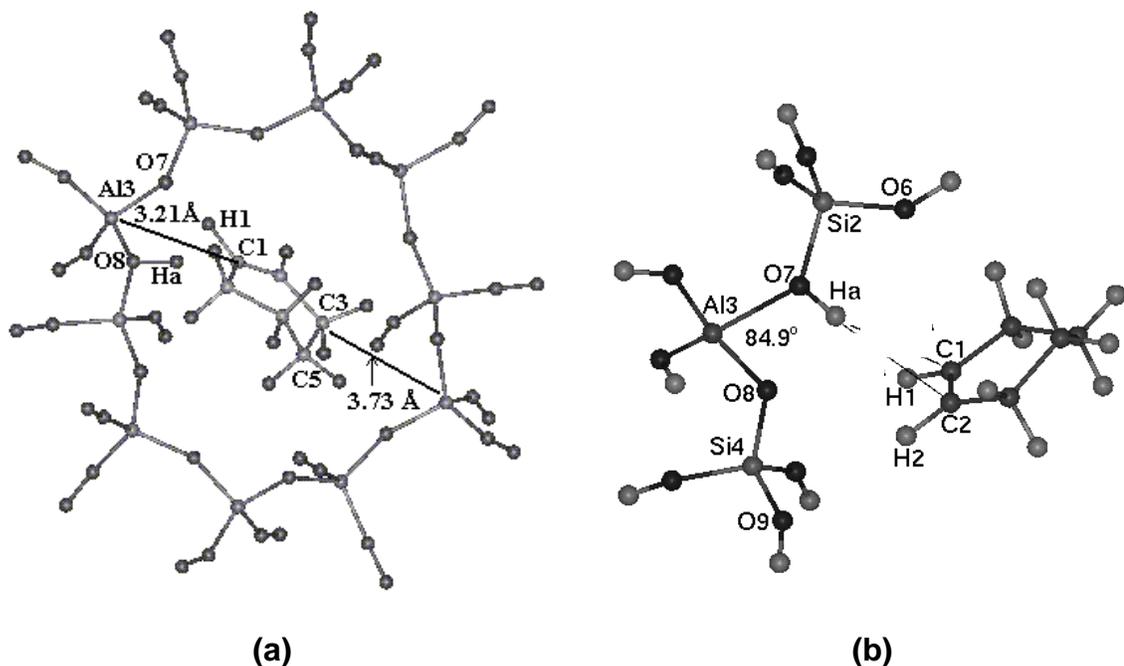


Figura 5.1. Estado embebido no reactivo (NRES). (a) Ciclohexeno dentro del modelo molecular anular, 10T-NRES; y (b) ciclohexeno interactuando con el modelo 3T-HZSM-5, el cual consta únicamente tres sitios tetraédricos y éste contiene al sitio ácido Brønsted, 3T-NRES.

En el caso del modelo anular, en la optimización del sistema 10T-NRES, se obtiene un intercambio de hidrógeno (entre el catalizador modelo y la molécula de ciclohexeno). Sin embargo, no ocurre lo mismo para el sistema 3T-NRES. En este sistema, la molécula de ciclohexeno se aleja del catalizador modelo. Para corroborar el resultado obtenido en el sistema 3T-NRES, el mismo procedimiento de optimización señalado anteriormente se realizó a los niveles de teoría ACM/DZP y

BLYP/DNP. Con los dos niveles de teoría ACM/DZP y BLYP/DNP el resultado fue el mismo que el obtenido al nivel de teoría ACM/STO-3G, esto es, no se observó ningún tipo de interacción atractiva entre el catalizador modelo y el ciclohexeno.

La distancia entre el ciclohexeno y el modelo 3T-HZSM-5 del catalizador debió ser disminuida a 3.13 Å (distancia Al³⁺-C1), para que el intercambio de hidrógeno se lleve a cabo. Un aspecto importante que debe mencionarse es que a pesar de que los dos modelos son globalmente neutros, localmente existe un desbalance de cargas atómicas que promueve la polarización de los enlaces y genera un momento dipolar importante, siendo para el modelo anular 10T de mayor magnitud que para el modelo 3T, lo cual es un resultado congruente tomando en cuenta que este tipo de materiales zeolíticos son cristales de tipo iónico. Por tanto, esta diferencia de momentos obtenida para los dos modelos de catalizador se puede relacionar con un mayor campo electrostático generado por el modelo anular con respecto al modelo 3T. El campo electrostático generado por el modelo anular es suficiente para atrapar la molécula de ciclohexeno haciéndola interaccionar con el sitio activo catalítico (en este caso el sitio ácido de Broensted), el cual se ve modificado en el caso del modelo 3T, por el truncamiento del resto de la estructura anular. Entonces, para que el catalizador modelo 3T, pueda ejercer una fuerza atractiva sobre el sustrato, la distancia entre ellos debe ser reducida.

La transferencia de hidrógeno entre el catalizador modelo y la molécula de ciclohexeno se lleva a cabo sin barreras energéticas al nivel de teoría ACM/STO-3G, con los dos modelos de catalizador empleados, 10T y 3T-H-ZSM-5. El intercambio de hidrógeno, entre el catalizador y el ciclohexeno, se lleva a cabo a través de un

proceso concertado. En la Figura 5.2 se muestra la conformación final, catalizador-ciclohexeno, para los dos modelos del catalizador.

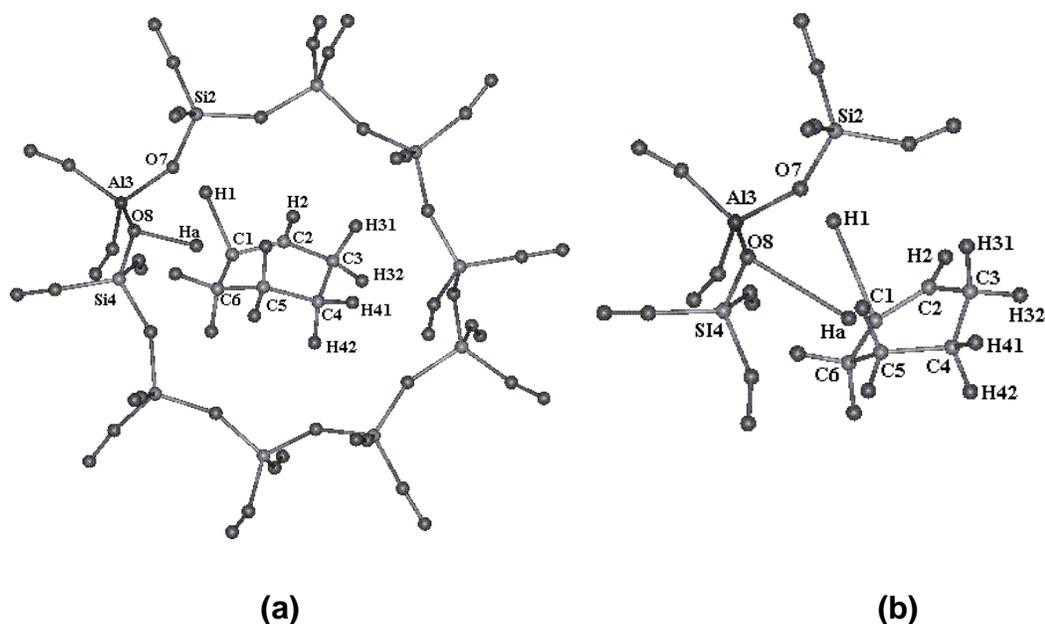


Figura 5.2. Conformación final catalizador-ciclohexeno para la reacción de intercambio protónico: (a) 10T HZSM-5-ciclohexeno; y (b) 3T HZSM-5-ciclohexeno.

Las geometrías finales óptimas, calculadas al nivel de teoría ACM/STO-3G, fueron re-optimizadas al nivel ACM/DZP y BLYP/DNP. El procedimiento anterior se realizó para tener un mejor criterio de los valores energéticos. El resultado de dicho procedimiento se reporta en la Tabla 5.1. En esta tabla se muestran las diferencias de los niveles de energía para los dos modelos de catalizador empleados de la HZSM-5, a los diferentes niveles de teoría: ACM/STO-3G, ACM/DZP y BLYP/DNP. En la tabla, ΔE (B-A) indica la diferencia de energía entre NRES y los fragmentos libres (FF). Solo una energía aparente de estabilización (ABE) es obtenida para el sistema 3T HZSM-5-ciclohexeno, con el método ACM/STO-3G. Este resultado puede ser debido al efecto de las funciones base empleadas. De acuerdo con los restantes

resultados, la aparente energía de desestabilización, puede estar relacionada con la existencia de una barrera energética de rotación (EBR) del ciclohexeno y el impedimento estérico de la molécula al entrar en contacto con el catalizador (el cual se ve muy restringido debido al tamaño de poro de la zeolita).

Tabla 5.1. Valores de energía y sus diferencias entre los diferentes sistemas involucrados a los diferentes niveles de teoría empleados: (A) suma de las energías proveniente de los modelos como fragmentos libres (energía del catalizador modelo + energía de la molécula de ciclohexeno en fase gas); (B) energía del estado embebido no-reactivo (NRES); (C) energía obtenida del proceso de optimización geométrica catalizador modelo-ciclohexeno (proceso de intercambio protónico). ΔE (B-A) indica la diferencia energética entre NRES y los FF; en el caso de ΔE (C-A) y ΔE (C-B), indica la estabilización de la energía, para el intercambio de hidrógeno catalizador-ciclohexeno, con respecto a NRES y los FF, respectivamente.

Sistema y Metodología	(A) FF	(B) NRES Hartrees	(C) Geometría Optimizada	ΔE		
				(B-A)	(C-B)	(C-A)
10T-ciclohexeno						
ACM/STO-3G	-5283,5687	-5283,5602	-5283,5996	22,38	-103,45	-81,07
ACM/DZP (*)	-5351,8205	-5351,7561	-5351,8074	168,99	-134,61	34,39
BLYP/DNP	-5354,4331	-5354,3561	-5354,44075	202,26	-179,15	-20,09
3T-ciclohexeno						
ACM/STO-3G	-1790,3495	-1790,3595	-1790,3898	-26,31	-79,44	-105,75
ACM/DZP	-1813,5208	-1813,4988	-1813,5428	57,53	-115,51	-57,99
BLYP/DNP	-1814,3971	-1814,3806	-1814,4009	43,31	-53,09	-8,73

*El criterio de convergencia alcanzado en este sistema es de (E-04); mientras que para los otros es de (E-05).

En la misma Tabla 5.1, ΔE (C-A) corresponde a la diferencia de energía entre el sistema catalizador-ciclohexeno optimizado a los diferentes niveles de teoría con respecto a los FF y para el caso de ΔE (C-B) indica la diferencia de energía entre la geometría optimizada y NRES. Estos valores muestran que tanto se estabiliza el

sistema después de ocurrir el intercambio protónico. En el caso específico del sistema 10T HZSM-5-ciclohexeno optimizado, al nivel de cálculo ACM/DZP, no se obtuvo la misma calidad de convergencia con respecto a los otros modelos y metodologías empleadas (debido al enorme tiempo en CPU requerido por el tamaño de las funciones base y del funcional, aunado al tamaño del modelo).

En la Tabla 5.2 se reporta las distancias y ángulos más importantes para el ciclohexeno en fase gas y éste involucrado en los sistemas (10T-ciclohexeno y 3T-ciclohexeno). De la tabla se puede observar que no existen diferencias significativas en las distancias de enlace para el ciclohexeno en los dos diferentes sistemas involucrados (10T-ciclohexeno y 3T-ciclohexeno) y con respecto al ciclohexeno en fase gas. En el caso de las variaciones en los ángulos tampoco se encuentra una diferencia significativa respecto a los ángulos internos C-C y C-H, excepto para el \angle Ha-C1-C2 formado en el modelo anular del catalizador. Esta diferencia en el \angle Ha-C1-C2 formado en el sistema 10T con respecto al modelo 3T puede ser atribuida al mayor momento dipolar que el modelo anular ejerce en hacia la molécula de ciclohexeno y que de alguna manera genera un mayor efecto de campo cristalino con respecto al modelo truncado 3T.

Analizando con mayor detalle la Tabla 5.1, los resultados obtenidos desde el punto de vista energético, entre las geometrías optimizadas y los FF, éstos indican que un intercambio protónico es favorecido entre el catalizador y la molécula de ciclohexeno, para ambos modelos representativos del catalizador. Por tanto, una descripción más completa del mecanismo involucrado en este proceso, se discute en el siguiente capítulo de este trabajo.

Tabla 5.2. Distancia y ángulos mas significativas para la molécula de ciclohexeno, en los diferentes sistemas involucrados: (a) ciclohexeno en fase gas; (b) geometría optimizada del ciclohexeno dentro del modelo molecular anular, sistema 10T HZSM-5-ciclohexeno; y (c) geometría optimizada del ciclohexeno interactuando con el modelo 3T HZSM-5, sistema 3T HZSM-5. Nivel de teoría empleado ACM/STO-3G.

Centros Atómicos Involucrados*	Ciclohexeno (a)	10T-ciclohexeno (b) Distancia (Å)	3T-ciclohexeno (c)
C1-C2	1.34	1.34	1.35
Al3-C1	∞	3.21	3.13
	Ángulos (grados)		
<Ha-C1-C2	-----	141.92	121.98
<C1-C2-H1	119.26	120.69	120.65
<C6-C1-C2	120.94	123.23	124.62
<C2-C3-C4	123.43	123.09	124.62

5.2 Conclusiones de este capítulo

En esta primera etapa del estudio del sistema catalizador-ciclohexeno, se muestra que el efecto del tamaño y forma del modelo es importante en el proceso de la interacción. De tal manera que, el campo electrostático proporcionado por la forma estructural anular del modelo, 10T HZSM-5, genera una fuerza atractiva entre la molécula de ciclohexeno y la región con mayor actividad catalítica, que en este caso se trata claramente del sitio ácido de Brønsted. De esta forma, la presencia de la doble ligadura, rica en densidad electrónica y la presencia del sitio ácido de Brønsted, proporcionan los elementos necesarios para que la interacción se lleve a

cabo. No sucede esto mismo para el sistema 3T HZSM-5-ciclohexeno cuando el ciclohexeno parte de la misma configuración inicial que en el modelo anular (distancia Al3-C1=3.21 Å); para este caso, se obtiene una interacción repulsiva entre los dos sistemas moleculares. Esto se atribuye al truncamiento del modelo y a que el modelo anular toma en cuenta algunas interacciones adicionales que en este caso el modelo 3T ignora. Sin embargo, si la distancia de interacción entre la molécula de ciclohexeno y el sitio ácido de Brønsted se reduce en el sistema interactuante 3T HZSM-5-ciclohexeno; entonces se obtiene el mismo fenómeno de intercambio de hidrógeno, que en modelo anular. Al final del proceso, de acuerdo a las diferencias de energía obtenidas entre las geometrías finales y los FF para los dos modelos, éstas sugieren que un intercambio protónico es favorecido entre el catalizador modelo y la molécula de ciclohexeno.

Capítulo VI

Mecanismos de interacción del ciclohexeno con diferentes modelos representativos para la HZSM-5.

Profundizar en detalle sobre el mecanismo de interacción involucrado entre el catalizador y el sustrato, tanto desde el punto de vista teórico como experimental, es un aspecto importante en la racionalización del fenómeno catalítico. Tomando como base los resultados presentados en la sección anterior se realizó la búsqueda de los estados de transición y los estados adsorbidos involucrados en el mecanismo de la interacción catalizador-ciclohexeno, empleando los dos modelos de catalizador descritos en el capítulo anterior (modelo 3T y 10T HZSM-5). Los dos modelos contienen la región activa $-\text{SiOAl}(\text{OH})-$ y están constituidos por: un modelo molecular anular formado por diez sitios tetraédricos, 10T (Figura 6.1a) y el otro consiste en un modelo sencillo el cual está formado por tres sitios tetraédricos, 3T (Figura 6.1b). Se estudiaron los dos modelos, ya que como se mencionó

anteriormente, el modelo anular toma en cuenta algunas interacciones moleculares adicionales, que el modelo con tres sitios tetraédricos ignora y el efecto de estas diferencias será analizado en los perfiles de energía de reacción. De esta manera el efecto de la forma y el tamaño del modelo son considerados. En este estudio se emplea el funcional BLYP y con base numérica DNP.

En el desarrollo de este trabajo, se caracterizan dos diferentes canales de reacción para la interacción catalizador-sustrato. Primero, el asociado con el intercambio del hidrógeno entre el modelo 3T HZSM-5 y la molécula del ciclohexeno (obtenido del estudio preliminar) y segundo asociado con el mecanismo de la adición del protón ácido a la doble ligadura del hidrocarburo.

6.1 Resultados y Discusión de Resultados

6.1.1 Representación del sitio activo

De acuerdo al trabajo presentado por Boronat et al [90], ellos reportan que cuando se utiliza la aproximación de agregado molecular, la completa optimización de todos los parámetros geométricos en el catalizador modelo no es recomendable. Esto porque puede resultar en energías poco confiables. Por otro lado, en este mismo estudio, ellos demuestran que cuando el modelo molecular es mejorado de tal forma que el ambiente que rodea al sitio activo tome en cuenta todas las interacciones a corto alcance, entre la molécula interactuante y el catalizador modelo, entonces la energía de activación obtenida con un modelo de agregado molecular puede compararse en orden y magnitud con las obtenidas en un modelo periódico [34,88,89,127]. Tomando en cuenta estos resultados, y para mejorar el modelo molecular y considerar el efecto de la forma y el tamaño del modelo se

selecciono un anillo completo de la zeolita HZSM-5, modelo 10T, permitiendo la relajación de la región $-\text{SiO}_3\text{AlOHSi}-$. La geometría final se muestra en la Figura 6.1a.

Posteriormente, para asegurar que el modelo 3T HZSM-5 mantuviera los parámetros estructurales similares como en el modelo 10T (y por lo tanto, similar al cristal), se procedió de la siguiente manera: a) del modelo 10T optimizado, se seleccionaron los tres sitios tetraédricos, $-\text{TO}_4-$, que contienen al sitio ácido de Brønsted, saturando con hidrógenos los oxígenos terminales. Una vez generado el modelo 3T (ver Figura 6.1 b) se relajó nuevamente la región $-\text{SiO}_3\text{AlOHSi}-$. Con este procedimiento, el modelo 3T mantuvo los parámetros estructurales en forma muy similar al modelo 10T, como se muestra en la primera columna de la Tabla 6.1. De la tabla se puede ver, que solo la distancia aluminio-oxígeno (Al3-O7) y el ángulo O8Al3O7 tienen un ligero cambio de 0.01 \AA y 0.2 grados en el 3T comparándolo con el modelo 10T. La curvatura, es decir, la distancia O6-O9 , permanece invariable en los dos modelos de catalizador después de ser optimizados. Las afinidades protónicas (PAs) calculada para los dos modelos moleculares son de 1412.83 kJ/mol (337.49 kcal/mol) para el agregado pequeño 3T HZSM-5 y 1400.18 kJ/mol (334.47 kcal/mol) para la estructura anular, 10T HZSM-5. Estos valores sobrestiman alrededor 5% las PAs experimentales, que reportan un valor de $280\text{-}320 \text{ kcal/mol}$ para la HZSM-5 [128].

Para el modelo anular, el hidrógeno ácido tiene una posición energética preferencial en la posición del oxígeno O7 de $\sim 11 \text{ kJ/mol}$ (2.64 kcal/mol) con respecto al oxígeno O8, mientras que en el modelo 3T HZSM-5 es solamente 4.27 kJ/mol

(1.02 kcal/mol). La posición preferencial del hidrógeno ácido en el modelo anular se debe a que el anillo tiene una simetría C₁ y la diferencia en el valor de la energía, para la misma posición en el oxígeno O7, entre los modelos 10T y 3T HZSM-5, se debe a que el modelo 3T ignora algunas interacciones que el modelo 10T toma en cuenta. Entonces, para este estudio, los diferentes complejos formados a lo largo del perfil de la reacción, se calcularon considerando que el hidrógeno ácido se encuentra en la posición del oxígeno O7.

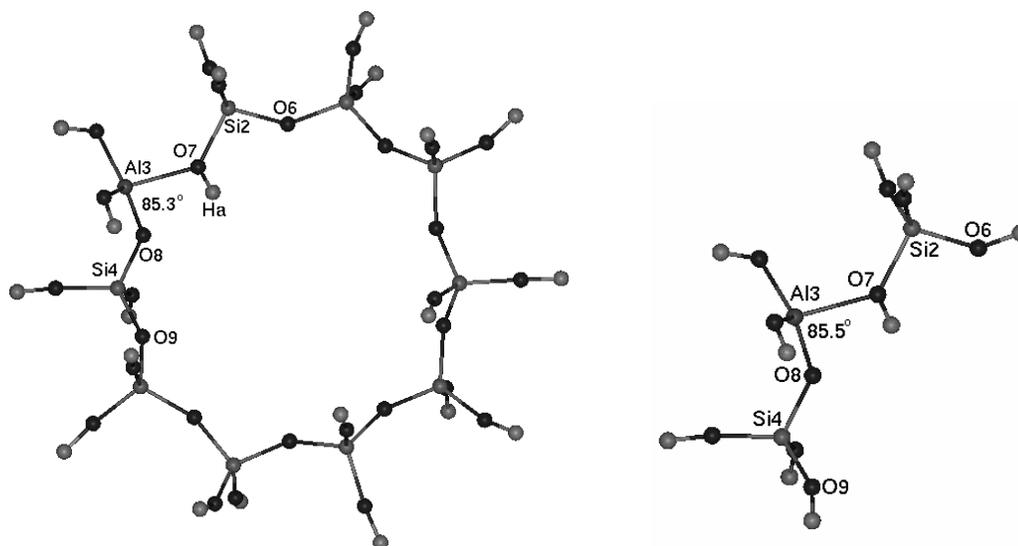


Figura 6.1. (a) Modelo molecular anular, 10T HZSM-5 (modelo 10T); y (b) modelo molecular pequeño, 3T-HZSM-5 (modelo 3T) empleados para simular el sitio activo de la zeolita. Ellos contienen diez y tres unidades tetraédricas, respectivamente.

Tabla 6.1. Parámetros estructurales más importantes seleccionados, en Å y grados, para los puntos estacionarios de los perfiles de reacción: para el intercambio de hidrógeno (Ex) y para la adición del protón a la doble ligadura del ciclohexeno (AlkoF). Las etiquetas de los átomos se encuentran en las figuras 6.5 y 6.7.

Parámetro	FF		Ciclohexeno Adsorbido				Estado Transición		Productos			
	3T	10T	3T_Ad_ 10T_Ad		3T_Ad_ 10T_Ad		3T_TS_	10T_TS	3T_Prod_ 10T_Prod		3T_Prod_ 10T_Prod	
			Ex		AlkoF		Ex	AlkoF	Ex		AlkoF	
O7-Ha	0.98	0.98	0.98	0.99	0.99	0.99	1.47	2.07	-----	-----	2.71	3.11
O8-H1			-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,98	0,98	-----	-----
C1-C2	1.34		1.34	1.35	1.35	1.34	1.36	1.42	1.34	1.34	1.55	1.45
Ha-C1			4.07	3.59	2.79	4.31	1.24	1.15	1.09	1.09	1.09	1.10
Ha-C2			4.51	3.46	2.77	3.89	1.36	1.86	2.11	2.11		2.08
C1-H1	1.09		1.09	1.09	1.09	1.09	1.21	1.10	3.78	3.52	2.18	1.12
O7-C2			5.45	4.98	3.70	4.87	3.54	2.84	5.32	4.98	1.63	2.92
O7-H1			4.49	4.21	3.70	5.14	1.56	3.49	2.17	3.51	3.39	3.87
C2-H2	1.09		1.09	1.09	1.09	1.09	1.09	1.09	1.09	1.09	1.08	1.09
Al3-O7	1.94	1.93	1.97	1.95	1.97	1.95	1.94	1.83	1.76	1.75	2.04	1.79
Al3-O8	1.75	1.75	1.75	1.74	1.74	1.74	1.81	1.79	1.95	1.93	1.73	1.79
Si2-O7	1.69	1.69	1.69	1.69	1.69	1.69	1.63	1.62	1.62	1.62	1.70	1.60
Si4-O8	1.61	1.61	1.61	1.61	1.61	1.61	1.62	1.59	1.68	1.68	1.59	1.58
Al3-C1	∞	∞	5.94	5.62	4.79	6.04	3.70	4.01	5.75	5.62	3.75	4.34
O6-O9	6.59	6.59	6.59	6.59	6.59	6.59	6.59	6.59	6.59	6.59	6.66	6.59
< HaC1H1			52.45	67.80	74.18	78.74	64.71	96.52	49.41	48.80	105.49	99.92
< O7C2H2			-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	95.61	25.15
< O8Al3O7	85.50	85.30	84.93	84.70	85.11	84.54	88.14	89.83	85.69	85.80	87.36	89.72
< C1C2C3	123.53		123.67	123.79	123.67	123.59	124.44	124.38	123.40	123.55	117.26	124.40
< C1C2H2	119.22		118.75	119.13	118.75	119.10	118.39	115.37	119.42	119.32	107.68	115.40
< C3C2H2	117.26		117.54	117.07	117.54	117.31	117.15	120.23	117.17	117.10	106.71	120.20
< C6C1C2C3	1.4		1.50	0.90	0.09	2.22	1.14	6.26	2.72	0.60	17.10	-14.29
< H1C1C2H2	1.4		0.16	1.50	1.52	1.97	-33.06	-33.44	-----	-----	-----	-----

6.1.2 Intercambio de hidrógeno

En la Figura 6.2, se muestran las estructuras implicadas en la reacción de intercambio protónico entre el ciclohexeno y el modelo de la zeolita 3T-HZSM-5. En esta reacción el ciclohexeno interactúa con el modelo de la zeolita a través de su doble ligadura. En la Figura 6.2 (b) se muestra el estado de transición, 3T_TS_Ex, para la reacción de intercambio de hidrógeno. El valor correspondiente a la frecuencia imaginaria es de ${}^3T_{\nu_{Ex}} = 520.6i \text{ cm}^{-1}$ y es identificado como el intercambio de protones entre el catalizador modelo y la molécula de ciclohexeno.

La geometría encontrada para el 3T_TS_Ex, fue relajada en la dirección de la coordenada de reacción para obtener los mínimos geométricos locales que conectan el 3T_TS_Ex con el complejo adsorbido, 3T_Ad_Ex y el producto de intercambio, 3T_Prod_Ex. Las geometrías relacionadas con estos complejos se muestran en la Figura 6.2 (a) y (c). En este caso, la barrera de activación, ${}^3T_{Ea_{Ex}}$, corresponde a un valor de 321.5 kJ/mol (76.83 kcal/mol), ésta es calculada de la diferencia entre los valores de energía del complejo adsorbido 3T_Ad_Ex y el estado de transición, 3T_TS_Ex.

Las energías de adsorción calculadas para 3T_Ad_Ex y 3T_Prod_Ex con respecto a los fragmentos libres (FF) son -1.13 y -3.05 kJ/mol (-0.27 y -0.73 kcal/mol), respectivamente (ver Tabla 6.2). De acuerdo estos valores de energía de adsorción, se observa que la molécula de ciclohexeno se adsorbe débilmente. Las estructuras geométricas para 3T_Ad_Ex y 3T_Prod_Ex corresponden a una posición no-equidistante del protón ácido con respecto al doble enlace del C-C, como se muestra en la Tabla 6.1. No se encontró ningún cambio geométrico importante en

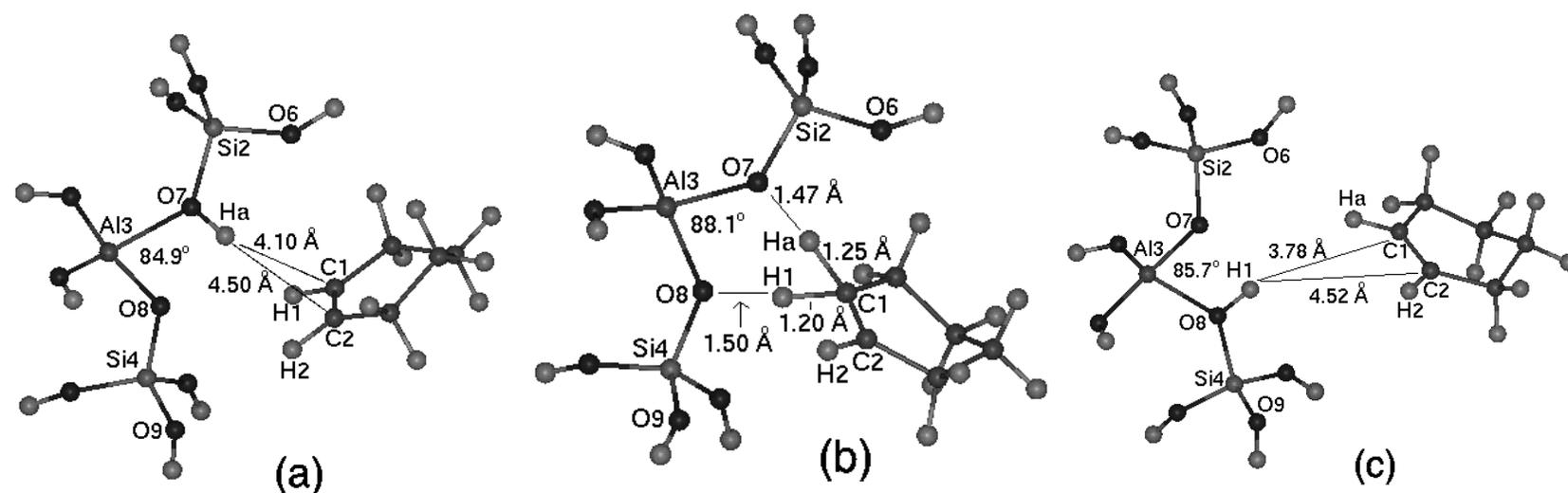


Figura 6.2. Geometrías obtenidas para los estados estacionarios a lo largo de la coordenada de reacción correspondiente al intercambio protónico: (a) complejo 3T_Ad_Ex; (b) estado de transición, complejo 3T_TS_Ex (El valor de la frecuencia imaginaria es de $^{3T}v_{Ex} = 520.6i$ cm^{-1}); y (d) producto de intercambio, complejo 3T_Prod_Ex.

para la molécula de ciclohexeno adsorbido (en los diferentes complejos 3T_Ad_Ex y 3T_Prod_Ex) con respecto al ciclohexeno en fase gas. Los valores más relevantes para estos cambios geométricos se muestran en la Tabla 6.1.

Tabla 6.2. Diferencias de energías (en kcal/mol) entre los diferentes complejos formados (reacción de intercambio de hidrógeno y la adición del protón al ciclohexeno) y el sistema no interactuante (FF) como estado de referencia.

Reacción Tipo	Ciclohexeno adsorbido (Ad)		Estado de Transición (TS)		Productos (Prod)	
	3T_Ad	10T_Ad	3T_TS	10T_TS	3T_Prod	10T_Prod
Intercambio de hidrógeno	-0.27	0.03	76.56	24.55	-0.73	3.34
Adición del protón al doble enlace	-0.95	0.95	35.03	43.64	20.18	25.75

* Nivel de teoría empleado BLYP/DNP.

Para el estado de transición (3T_TS_Ex) no ocurre lo mismo, la distancia C-C del doble enlace, así como algunos ángulos internos de la molécula de ciclohexeno sufren importantes cambios. Por ejemplo, la distancia del doble enlace C-C (C1-C2) cambia de 1.34 en fase gas a 1.36 Å en el estado de transición, la configuración coplanar del ángulo diedro se ha perdido (\angle H1C1C2H2 pasa de 1.4 a -33.06 grados). El nuevo ángulo formado entre HaC1H1 en el complejo 3T_TS_Ex es de 64.7 grados, acercándose hacia la hibridación sp^3 .

Tabla 6.3. Cargas de Mulliken para algunos centros atómicos importantes involucrados en los diferentes sistemas estudiados en este trabajo

Parámetro-	FF		Ciclohexeno adsorbido				Estados de Transición				Productos			
	3T	10T	3T_Ad_	10T_Ad_	3T_Ad_ 10T_Ad_		3T_TS_	10T_TS_	3T_TS_ 10T_TS_		3T_Prod_	10T_Prod_	3T_Prod_ 10T_Prod_	
					Ex	AlkoF			Ex	AlkoF			Ex	AlkoF
q(O7)	-0,703	-0,711	-0,717	-0,708	-0,747	-0,728	-0,923	-0,922	-0,909	-0,920	-0,895	-0,902	-0,837	-0,906
q(Ha)	0,339	0,344	0,353	0,369	0,386	0,362	0,457	0,346	0,249	0,237	0,115*	0,103*	0,130	0,177
q(Al3)	1,162	1,154	1,163	1,153	1,161	1,151	1,184	1,186	1,173	1,164	1,157	1,153	1,192	1,151
q(O8)	-0,888	-0,895	-0,892	-0,902	-0,894	-0,901	-0,910	-0,916	-0,911	-0,918	-0,706	-0,708	-0,880	-0,897
q(C1)	-0,064	----	-0,091	-0,107	-0,120	-0,088	-0,570	-0,342	-0,229	-0,230	-0,101	-0,090	-0,176	-0,220
q(H1)	0,055	----	0,105	0,103	0,123	0,063	0,463	0,344	0,199	0,189	0,353	0,362	0,113	0,203
q(C2)	-0,064	----	-0,075	-0,099	-0,119	-0,081	-0,055	0,062	0,128	0,133	-0,069	-0,081	0,146	0,298
q(H2)	0,055	----	0,061	0,090	0,10	0,095	0,238	0,098	0,229	0,223	0,052	0,095	0,171	0,097
q(C3)	-0,162	----	-0,162	-0,174	-0,152	-0,183	-0,445	-0,209	-0,185	-0,211	-0,161	-0,183	-0,127	-0,218
q(H3)	0,084	----	0,080	0,119	0,080	0,105	0,231	0,158	0,164	0,147	0,081	0,105	0,096	0,174
q(H3')	0,086	----	0,083	0,084	0,085	0,096	0,231	0,107	0,137	0,165	0,079	0,096	0,087	0,179
q(C4)	-0,151	----	-0,148	-0,164	-0,149	-0,168	-0,41	-0,159	-0,152	-0,255	-0,149	-0,168	-0,124	-0,187
q(H4)	0,076	----	0,073	0,070	0,073	0,090	0,215	0,076	0,095	0,159	0,072	0,090	0,076	0,142
q(H4')	0,076	----	0,068	0,099	0,067	0,092	0,208	0,105	0,096	0,197	0,074	0,092	0,045	0,119
q(C5)	-0,151	----	-0,150	-0,146	-0,154	-0,145	-0,412	-0,152	-0,174	-0,15	-0,150	-0,141	-0,151	-0,157
q(H5)	0,076	----	0,072	0,056	0,069	0,058	0,214	0,068	0,094	0,076	0,074	0,076	0,071	0,087
q(H5')	0,076	----	0,075	0,063	0,076	0,062	0,208	0,068	0,081	0,070	0,070	0,063	0,067	0,074
q(C6)	-0,162	----	-0,162	-0,153	-0,151	-0,157	-0,433	-0,167	-0,137	-0,157	-0,163	-0,150	-0,118	-0,150
q(H6)	0,084	----	0,082	0,068	0,083	0,068	0,246	0,095	0,098	0,077	0,089	0,070	0,077	0,089
q(H6')	0,086	----	-0,083	0,083	0,084	0,080	0,238	0,129	0,109	0,141	0,082	0,082	0,068	0,109
q(Org)	0,000	----	-0,006	-0,008	-0,005	-0,013	0,624	0,627	0,802	0,811	0,302	0,318	0,451	0,816

*ahora el protón ácido se encuentra enlazado al O8

En contraste a esto, el átomo de carbono C2 tiene una geometría trigonal como la de un ion carbenio libre. La carga en el esquema de Mulliken sobre el $C_6H_{11}^+$ dentro del complejo 3T_TS_Ex es +0.62 electrones. En la Tabla 6.3, se muestran las cargas de Mulliken para algunos centros atómicos de los diferentes complejos involucrados en este trabajo.

Con el fin de mejorar el modelo, la geometría obtenida para el $C_6H_{11}^+$ en el complejo 3T_TS_Ex fue insertada en el modelo anular 10T. La estructura generada del empalme también corresponde a un estado de transición, el cual se ha denominado 10T_TS_Ex, Figura 6.3 (a).

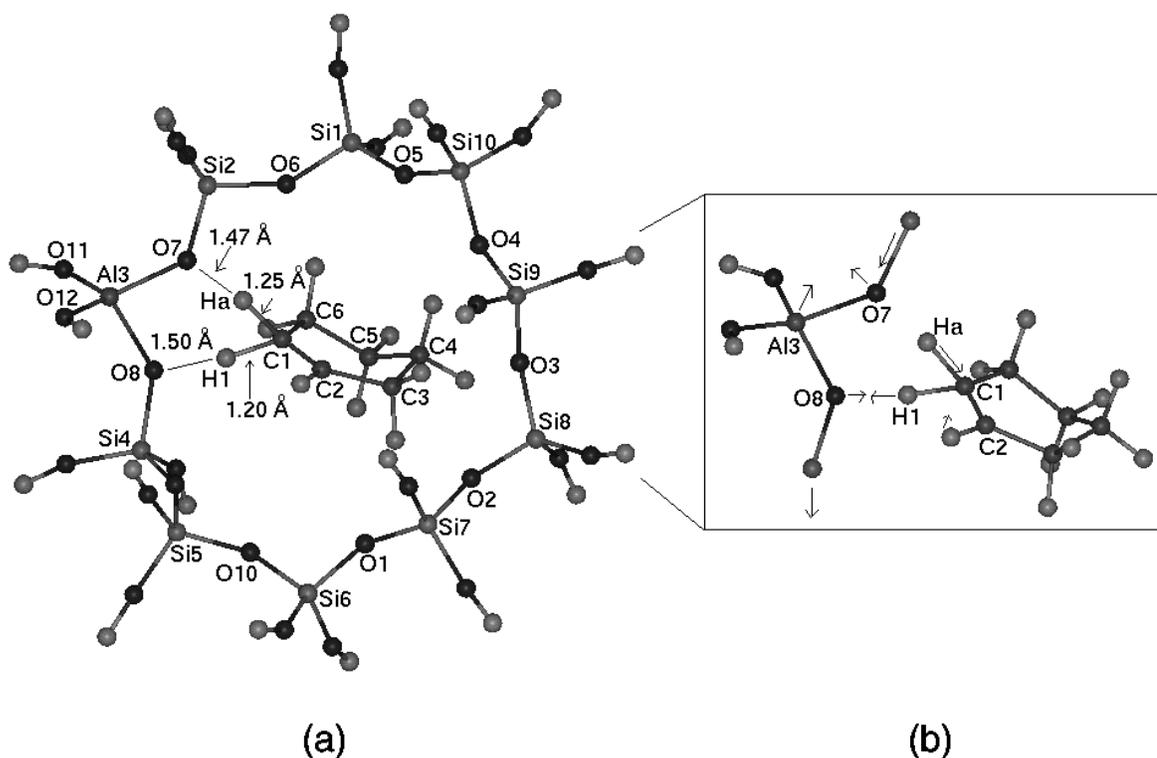


Figura 6.3. Estado de transición correspondiente al intercambio protónico en el modelo molecular anular. (a) Estructura geométrica del 10T_TS_Ex y (b) desplazamientos esquemáticos asociados a la frecuencia imaginaria del sistema. El valor de la frecuencia imaginaria es de $^{10T}v_{Ex} = 471.9i \text{ cm}^{-1}$.

La Figura 6.3(b) muestra la representación esquemática del modo normal correspondiente a la frecuencia de vibración imaginaria del TS, que tiene un valor de $^{10T}v_{Ex} = 471.9i \text{ cm}^{-1}$. Los modos normales indican que la protonación del ciclohexeno al doble enlace C-C y el retroceso del hidrógeno proveniente del ciclohexeno a la zeolita ocurre en un solo paso (estos modos son identificados como un evento de intercambio de protones entre el catalizador modelo y la molécula de ciclohexeno), al igual que para en el complejo 3T_TS_Ex.

El complejo 10T_TS_Ex fue relajado en la dirección de la coordenada de reacción para obtener los mínimos locales geométricos que conectan el TS (10T_TS_Ex) con el complejo adsorbido (10T_Ad_Ex) y el producto de intercambio protónico (10T_Prod_Ex), Figura 6.4. No se encuentra ninguna diferencia geométrica importante entre los complejos formados en el anillo 10T-ciclohexeno (10T_Ad_Ex y 10T_Prod_Ex) con respecto a los complejos formados en 3T-ciclohexeno (3T_Ad_Ex y 3T_Prod_Ex). La comparación de las distancias y los ángulos de enlace entre los diferentes sistemas formados con los dos modelos de catalizador (3T y 10T) se reportan en la Tabla 6.1. Las diferencias geométricas encontradas entre el ciclohexeno en fase gas y el ciclohexeno en los complejos, 10T_Ad_Ex, 10T_Prod_Ex, son insignificantes. Sin embargo, si comparamos la Figura 6.2(a) y (c) con la Figura 6.4(a) y (b), podemos observar que existe una diferencia en la posición final del ciclohexeno en el modelo 10T con respecto al modelo 3T. El ciclohexeno está levemente más cercano a la estructura del catalizador modelo en 10T (si se considera como referencia el átomo de carbón C1, y el átomo de aluminio Al3) con respecto al modelo 3T (véase la Tabla 6.1). Sin embargo, el análisis de carga en el

esquema de Mulliken para el ciclohexeno protonado, $C_6H_{11}^+$, en el complejo TS (10T_TS_Ex) es +0.63 electrones, un valor muy similar al obtenido para el modelo 3T (3T_TS_Ex), como se puede ver en la Tabla 6.3.

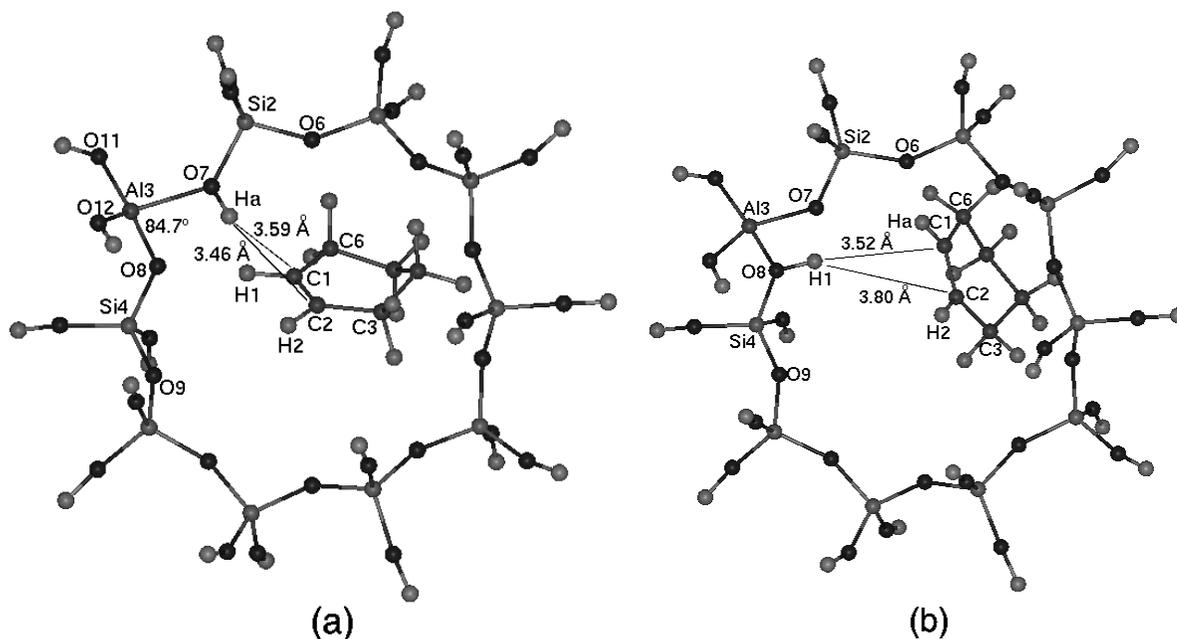


Figura 6.4. Geometrías obtenidas para los complejos adsorbidos en la reacción de intercambio de hidrógeno. (a) Complejo adsorbido 10T_Ad_Ex y (b) producto de intercambio, 10T_Prod_Ex.

La barrera de activación calculada, $^{10T}E_{a_{Ex}}$, entre el complejo adsorbido (10T_Ad_Ex) y el TS (10T_TS_Ex) es de 102.60 kJ/mol (24.52 kcal/mol). No se encontró estabilización para la molécula del ciclohexeno fisisorbido, probablemente debido a la pobre descripción del fenómeno de fisisorción obtenida con el método de funcionales de la densidad. Las energías calculadas de la adsorción, para los sistemas 10T_Ad_Ex y 10T_Prod_Ex con respecto al FF, son 1.26 y 14.0 kJ/mol (0.03 y 3.34 kcal/mol).

Por otra parte, si comparamos las energías de activación obtenidas con los dos modelos diferentes (10T y 3T) para esta reacción de intercambio de hidrógeno (Tabla 6.2), se observa una diferencia significativa. La presencia del resto de los átomos que conforman al anillo molecular con respecto al agregado pequeño 3T, contribuyen en la disminución de la energía de activación y por tanto a la estabilización ciclohexeno protonado. En este caso, el embebido del complejo 3T_TS_Ex en el modelo anular 10T_TS_Ex causa un decremento en la energía de activación de un 32%, esta disminución en la energía de activación se encuentra dentro del rango reportado por otros investigadores [34,81,90].

6.1.3 *Adición del protón ácido al doble enlace del ciclohexeno*

La adición de un protón a la doble ligadura de una olefina para la obtención de una especie carbocatiónica se ha estudiado para varios sistemas y son reportados en la literatura [26,30-34,38,39]. En estos estudios reportan que esta especie carbocatiónica es estabilizada por su interacción con la superficie del catalizador, principalmente porque después de la protonación, se forma un enlace tipo alcóxido (enlace entre un átomo de carbono y el átomo de oxígeno del sitio catalítico de la zeolita). Esta especie alcóxida ha sido identificada como el estado base de los iones tipo carbenio en los sistemas zeolíticos [30,87]. En base a estos resultados reportados, el segundo estado de transición encontrado en este trabajo corresponde a la adición del protón a la doble ligadura del hidrocarburo y esta relacionado con la formación de esta especie alcóxida.

Para este caso, la reacción de protonación del ciclohexeno ocurre a través de un mecanismo concertado, el estado de transición involucrado en este mecanismo se presenta en la Figura 6.5 (b), el cual es nombrado 3T_TS_AlkoF. El valor de la frecuencia imaginaria es ${}^{3T}v_{AlkoF} = 324.3i \text{ cm}^{-1}$, y se identifica por un lado, con el movimiento hidrógeno ácido (Ha) transfiriéndose de la zeolita a la olefina, promoviendo a la formación del enlace C-H (C1-H7) y por otro lado, al desplazamiento del átomo de carbono (C2) hacia al átomo de oxígeno (O7), para formar el enlace covalente tipo alcóxido, como muestra la Figura 6.5 (c). La carga en el esquema de Mulliken sobre el $C_6H_{11}^+$ para este complejo formado (3T_TS_AlkoF) es +0.80 electrones (ver Tabla 6.3). Es de hacer notar que, la carga sobre la especie $C_6H_{11}^+$ se encuentra polarizada en mayor proporción con respecto al valor obtenido para la reacción de intercambio protónico, para los dos sistemas reportados (3T_TS_Ex y 10T_TS_Ex), como se reporta en la tabla Tabla 6.3. Como resultado, la pérdida del protón ácido (Ha) en el sitio catalítico es compensado por una carga negativa en la estructura de la zeolita.

La relajación del TS (3T_TS_AlkoF) en la dirección de la coordenada de reacción, nos lleva a los mínimos geométricos locales que lo conectan con el complejo adsorbido (3T_Ad_AlkoF) y con el producto intermediario (3T_Prod_AlkoF), los cuales son mostrados en la Figura 6.5 (a) y (d), respectivamente. Esta relajación da lugar a la formación de un enlace tipo alcóxido entre la zeolita y la molécula del hidrocarburo, como puede apreciarse en la Figura 6.5 (d). La diferencia en la energía

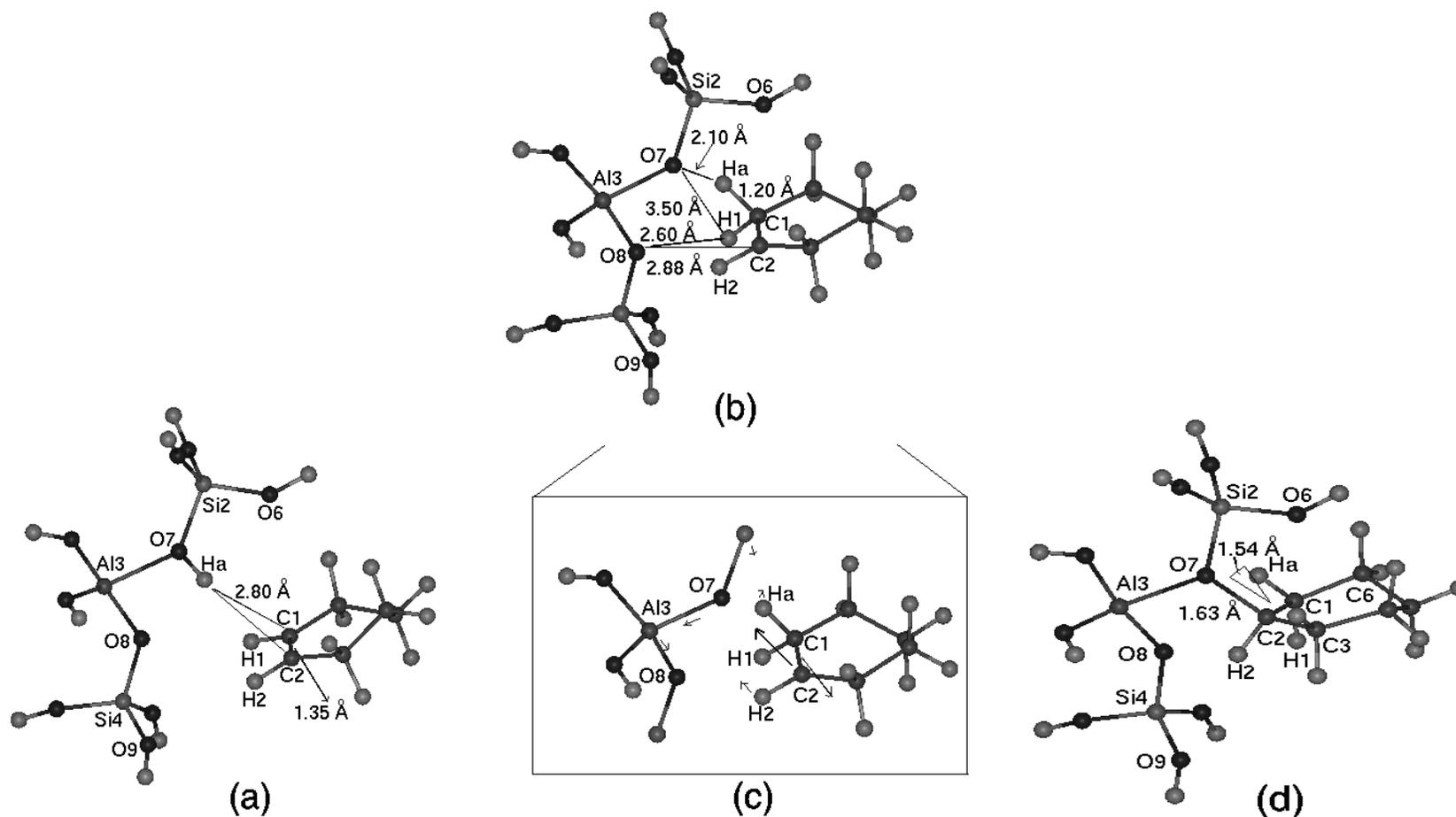


Figura 6.5. Geometrías obtenidas para los estados estacionarios a lo largo de la coordenada de reacción, éstas corresponden a la adición del protón a la doble ligadura del ciclohexeno con el modelo de catalizador 3T: (a) complejo 3T_Ad_AlkoF; (b) estado de transición, complejo 3T_TS_AlkoF; (c) desplazamientos esquemáticos asociados a la frecuencia imaginaria del sistema. El valor de la frecuencia imaginaria es de ${}^{3T}v_{AlkoF} = 324.3i \text{ cm}^{-1}$; y (d) formación de la especie alcóxida como intermediario activo de la reacción, complejo 3T_Prod_AlkoF.

de la estabilización de la especie alcóxida con respecto al complejo TS (3T_TS_AlkoF) es 62.13 kJ/mol (14.85 kcal/mol). Sin embargo, el producto tipo alcóxido (3T_Prod_AlkoF) es menos estable que los FF por 84.43 kJ/mol (20.18 kcal/mol). Esta desestabilización del intermediario tipo alcóxido se relaciona con la restricción del agregado molecular a representar el sitio particular que representa a la HZSM-5. La barrera de activación, ${}^{\text{3T}}E_{a_{\text{AlkoF}}}$, calculada entre el complejo adsorbido (3T_Ad_AlkoF) y el TS (3T_TS_AlkoF) es 150.54 kJ/mol (35.98 kcal/mol). Una vez más, sólo se encuentra una leve fisorción de la molécula del ciclohexeno para el estado adsorbido, 3T_Ad_AlkoF. La energía de adsorción calculada para este complejo 3T_Ad_AlkoF con respecto a FF es -3.97 kJ/mol (-0.95 kcal/mol), Tabla 6.2. Como era de esperarse para este pequeño modelo molecular 3T, el TS (3T_TS_AlkoF) involucrado en la formación de la especie tipo alcóxido presenta una energía de activación más baja de 170.92 kJ/mol (40.85 kcal/mol) con respecto al TS (3T_TS_Ex) para el perfil de la reacción de intercambio de hidrógeno, véase Tabla 6.2.

Una vez más, no se encontró ninguna diferencia geométrica notable entre el ciclohexeno dentro del complejo adsorbido (3T_Ad_AlkoF) y el ciclohexeno en fase gas, como muestra la Tabla 6.1. Sin embargo, no ocurre lo mismo para el TS (3T_TS_AlkoF) y la especie alcóxida 3T_Prod_AlkoF; éstas sufren cambios geométricos importantes. Los valores correspondientes a las diferencias geométricas entre los diferentes sistemas, FF, 3T_Ad_AlkoF, 3T_Prod_AlkoF y 3T_TS_AlkoF, se muestran en la Tabla 6.1. Por ejemplo, la distancia del enlace doble C-C (C1-C2) cambia de 1.34 Å en los FF a 1.42 Å en el TS (3T_TS_AlkoF) y a 1.55 Å en el

intermediario alcóxido (3T_Prod_AlkoF). La configuración coplanar del ángulo diedro se pierde, esto es: el ángulo diedro C6C1C2C3 cambia de 1.4 grados en FF a 6.26 y 17.1 grados en 3T_TS_AlkoF y 3T_Prod_AlkoF, respectivamente. El nuevo ángulo formado entre HaC1H1 para el 3T_TS_AlkoF y el 3T_Prod_AlkoF es de 96.5 y 105.5 grados, respectivamente. Estos valores muestran un cambio más grande hacia una hibridación cercana a sp^3 , si se compara con los complejos de los TS en 3T_TS_Ex y 10T_TS_Ex para el perfil del intercambio del hidrógeno. La distancia de enlace entre el oxígeno y el átomo de carbón, O7-C1, en el complejo tipo alcóxido (3T_Prod_AlkoF) es 1.63 Å. Esta distancia O7-C1 se encuentra dentro del rango de valores reportados para el *sec*-2-butóxido [88], del etóxido [89,90], del *n*-butóxido [88] y del *tert*-butóxido [26,90] interaccionando con diferentes estructuras tipo zeolitas. En este caso, para el intermediario tipo alcóxido se observa un cambio similar tanto en la hibridación del átomo de carbón C2 y C1. El nuevo ángulo formado O7C2H2 es 95.61 grados, Figura 6.5 (d). La formación de la especie tipo alcóxida (3T_Prod_AlkoF) estabiliza la separación de carga del complejo TS (3T_TS_AlkoF). La carga en el esquema de Mulliken sobre el $C_6H_{11}^+$ dentro del complejo 3T_Prod_AlkoF es +0.45 electrones. Este valor sugiere que la naturaleza del enlace alcóxido-zeolita es predominantemente covalente, como se ha reportado en la literatura [26,82,88,90,133].

Al igual que en la reacción de intercambio previamente presentada para el sistema anular, la geometría obtenida para el ciclohexeno protonado, $C_6H_{11}^+$, en el complejo TS (3T_TS_AlkoF) fue embebida en la estructura del modelo anular 10T. La estructura generada del empalme, al igual que en la reacción de intercambio ,

también se caracteriza como un estado de transición, el cual corresponde para este caso a la reacción de adición del protón a la doble ligadura del ciclohexeno, a esta estructura se le ha denominado 10T_TS_AlkoF, Figura 6.6 (a). La Figura 6.6 (b) presenta esquemáticamente los desplazamientos del modo normal correspondientes a la frecuencia de vibración imaginaria del estado de transición, el cual tiene un valor de $^{10T}v_{AlkoF} = 269.7i \text{ cm}^{-1}$. El modo normal se asocia al movimiento del hidrógeno ácido (Ha) hacia el átomo de carbón C1 para la formación del enlace C-H (C1-H7). Pero, en este caso el vector del átomo de carbón (C2) no apunta en la dirección del átomo de oxígeno (O7), como en el caso complejo 3T_TS_AlkoF, como puede ser visto, si se comparan la Figura 6.5 (c) y Figura 6.6 (b).

Una vez más, el complejo 10T_TS_AlkoF fue relajado a lo largo de la dirección de la coordenada de reacción para obtener los mínimos geométricos locales que conectan el TS con el estado adsorbido, 10T_Ad_AlkoF y el producto intermediario 10T_Prod_AlkoF, véase Figura 6.7 (a) y (b), respectivamente. La barrera de activación calculada, $^{10T}Ea_{AlkoF}$, es de $\sim 179 \text{ kJ/mol}$ (42.79 kcal/mol). Este valor se obtiene de la diferencia entre el complejo 10T_Ad_AlkoF y el TS (10T_TS_AlkoF). No se encontró estabilización para la molécula del ciclohexeno fisisorbido (10T_Ad_AlkoF); probablemente, como ya se había mencionado, debido a la pobre descripción del método cuando se involucran interacciones débiles en el sistema. De la misma manera, no se encontraron diferencias relevantes para la molécula del ciclohexeno en fase gas, con respecto al complejo 10T_Ad_AlkoF, como se puede observar en la Tabla 6.1.

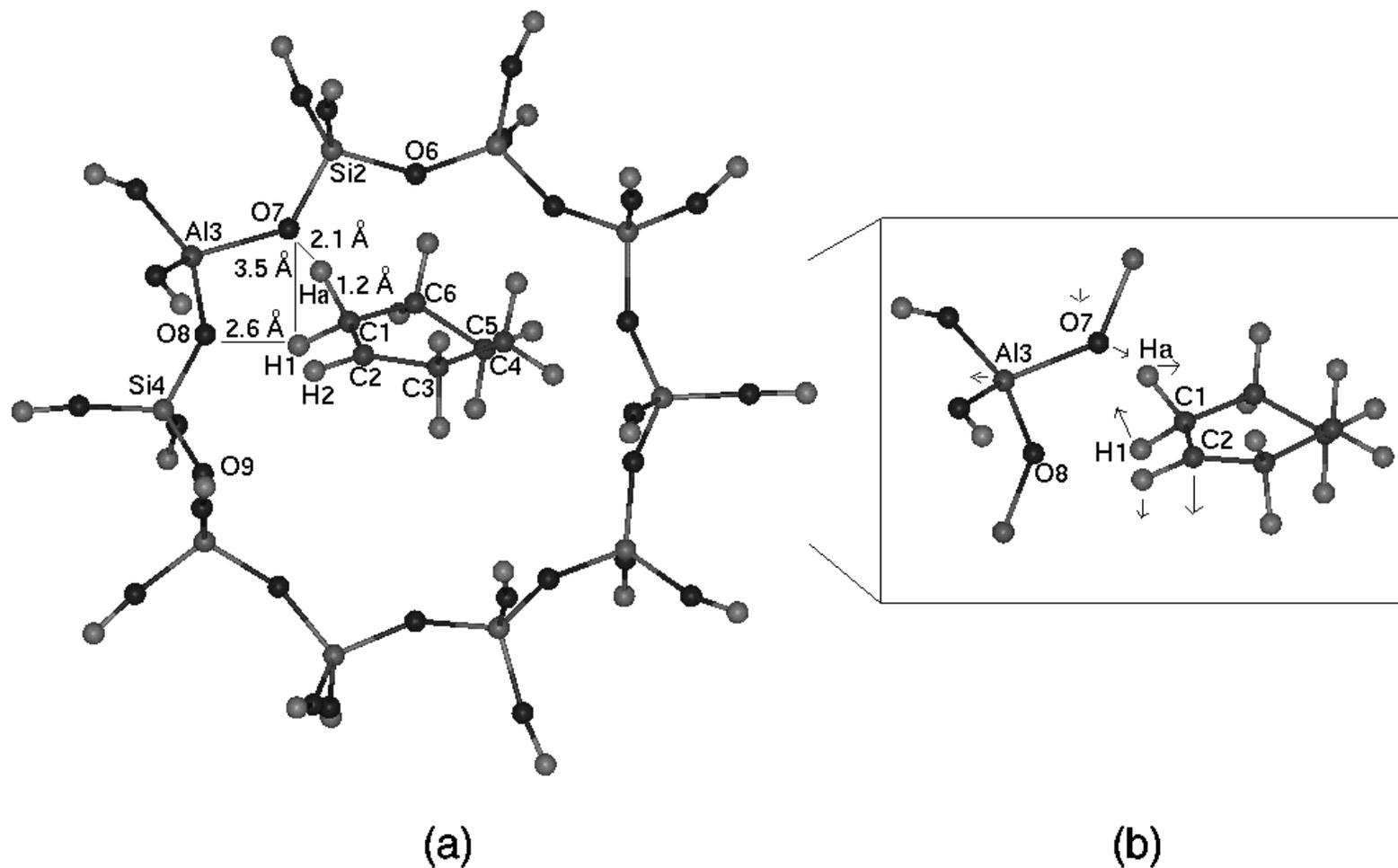


Figura 6.6. Estado de transición correspondiente a la adición del protón a la doble ligadura del ciclohexeno con el modelo de catalizador 10T. (a) Estructura geométrica del complejo 10T_TS_AlkoF y (b) desplazamientos esquemáticos asociados a la frecuencia imaginaria del sistema. El valor de la frecuencia imaginaria es de $^{10T}v_{AlkoF} = 269.7i \text{ cm}^{-1}$.

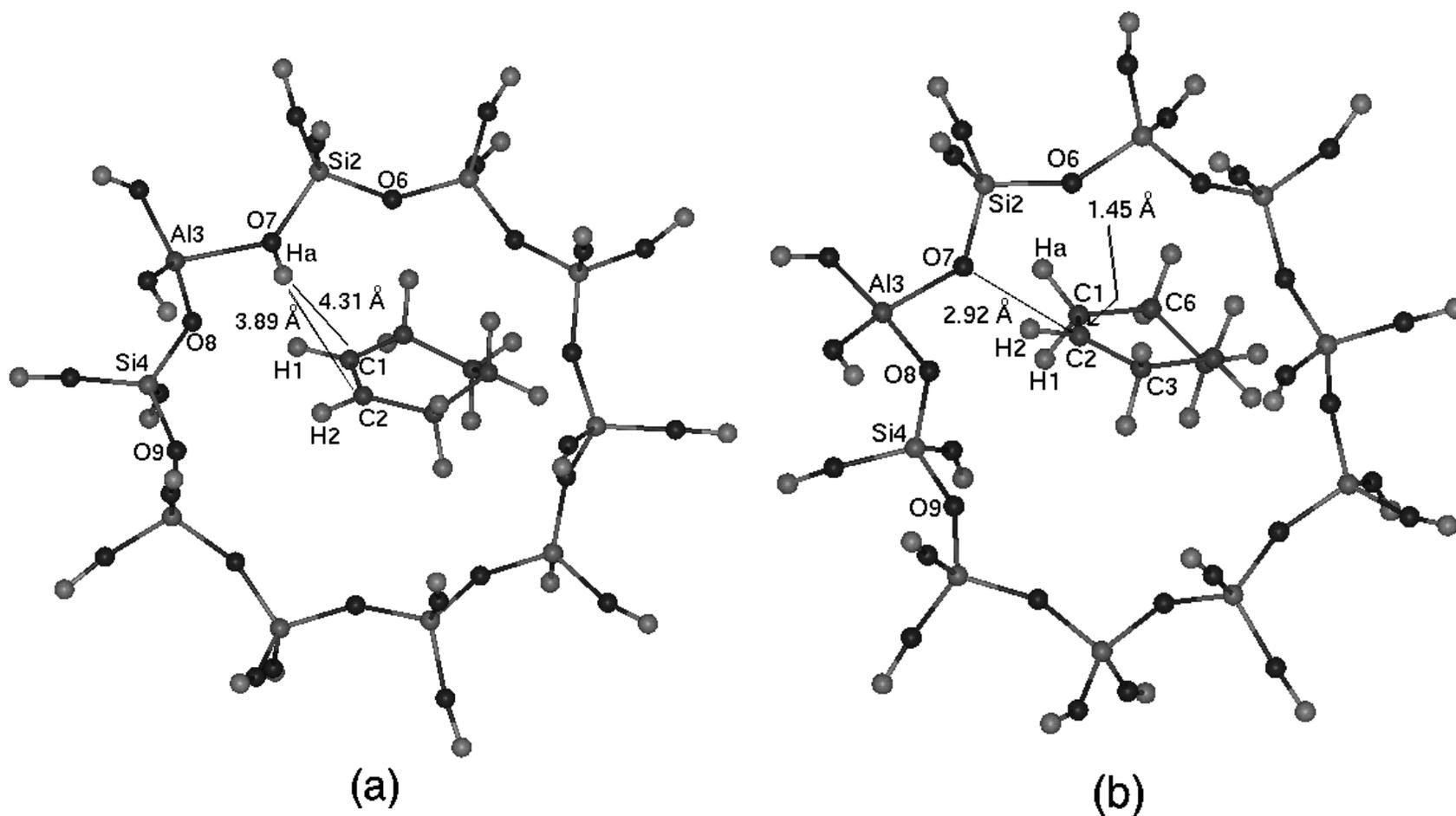


Figura 6.7. Geometrías obtenidas para los complejos adsorbidos en la reacción de la adición del protón a la doble ligadura del ciclohexeno con el modelo de catalizador 10T. (a) Complejo adsorbido 10T_Ad_AlkoF y (b) formación del ion carbenio libre como intermediario activo, 10T_Prod_AlkoF.

Para el caso del producto intermediario, 10T_Prod_AlkoF, es más estable con respecto al complejo TS (10T_TS_AlkoF) por 74.89 kJ/mol (17.89 kcal/mol). Pero nuevamente, esta especie intermediaria es desestabilizada por 107.80 kJ/mol (25.75 kcal/mol) con respecto a los FF. Las diferencias de la energía entre los diversos sistemas formados con respecto al FF, para los dos perfiles de la reacción estudiados en este trabajo, se reportan en la Tabla 6.2.

Al igual que para el intermediario tipo alcóxido formado con el modelo 3T (3T_Prod_AlkoF), también se observan cambios estructurales importantes para el intermediario activo 10T_Prod_AlkoF, producto de la interacción del modelo 10T-ciclohexeno, véase la Tabla 6.1 y la Figura 6.7 (b). Por ejemplo, la distancia del doble enlace C-C (C1-C2) cambia de 1.34 en el FF a 1.45 Å en el complejo 10T_Prod_AlkoF, y la configuración casi coplanar del ángulo diedro se pierde: el ángulo diedro C6C1C2C3 cambia de 1.4 a -14.29 grados, respectivamente. El ángulo formado entre HaC1H1 en el complejo 10T_Prod_AlkoF es de 99.9 grados, mostrando un cambio más pequeño hacia un hibridación sp^3 con respecto al modelo 3T (3T_Prod_AlkoF). La distancia entre el oxígeno y el átomo de carbón O7-C1 en el complejo 10T_Prod_AlkoF es 2.92 Å.

En contraste con el resultado de la formación de la especie tipo alcóxida en el modelo 3T (3T_Prod_AlkoF), para la especie formada en el modelo 10T (10T_Prod_AlkoF), el átomo de carbón C2 casi permanece con hibridación sp^2 . Los valores para los ángulos C1C2H2, H2C2C3 y C1C2C3 son 115.4, 120.2 y 124.4 grados, respectivamente (Tabla 6.1). Ahora, La carga en el esquema de Mulliken sobre el ciclohexeno protonado, $C_6H_{11}^+$, en el complejo 10T_Prod_AlkoF es +0.82

electrones, la cual es muy similar a la del complejo para el TS (10T_TS_AlkoF), como se reporta en la Tabla 6.3.

Los cambios estructurales entre los complejos 3T_Prod_AlkoF y 10T_Prod_AlkoF indican que el intermediario activo 10T_Prod_AlkoF, no puede ser especie tipo alcóxido, pero ciertamente corresponde a una especie más iónica con características muy similares a la de un ion carbenio libre. Aún así, en el cálculo de frecuencias, el sistema 10T_Prod_AlkoF es caracterizado como un mínimo en la superficie de energía potencial (PES). Su posición relativa del sistema 10T_Prod_AlkoF en PES, se confirmó con un cálculo MP2 empleando el conjunto base DZP; por medio del programa NWChem [134]. La diferencia encontrada entre los dos intermediarios (3T_Prod_AlkoF y 10T_Prod_AlkoF) se relaciona con los cambios estructurales en los modelos moleculares de la zeolita (3T y 10T-HZSM-5), como será discutido en la sección siguiente.

6.1.4 *Efecto del tamaño del cúmulo en el catalizador modelo*

De acuerdo con la discusión de resultados hasta ahora analizados, en el caso de la reacción de intercambio de hidrógeno, cuando el cúmulo del modelo pequeño que corresponde a la geometría del TS (3T_TS_Ex) es embebido en la geometría del modelo anular (10T_TS_Ex), da como resultado una reducción en la energía de activación. Esta reducción en la energía de activación está en acuerdo con los resultados reportados para otros sistemas, en los cuales la energía de activación también decrece cuando un sistema pequeño es embebido en un ambiente o modelo

de mayor tamaño (más representativo del material en estudio) [34,81,90]. Sin embargo, cuando se realiza el mismo procedimiento para la reacción de adición del protón a la doble ligadura del ciclohexeno (se embebe el TS del 3T_TS_AlkoF en la estructura anular 10T_TS_AlkoF) se observa un comportamiento opuesto. En este caso, no se obtiene reducción de la energía de activación para sistema embebido en el modelo anular.

Por otra parte, en el caso específico de la reacción de adición del protón; si se compara las energías de la estabilización de los productos intermedios (10T_Prod_AlkoF y 3T_Prod_AlkoF) con respecto al sistema no interactuante (FF), la energía del complejo 10T_Prod_AlkoF esta por 23.3 kJ/mol (5.57 kcal/mol) arriba del complejo 3T_Prod_AlkoF. En contraste, la estabilización del intermediario activo 10T_Prod_AlkoF es 12.6 kJ/mol (3 kcal/mol) más profundo en energía que el complejo 3T_Prod_AlkoF, ver Tabla 6.2. Este resultado, está directamente relacionado con algunas diferencias geométricas importantes para los productos intermedios activos involucrados en las dos representaciones del catalizador molecular (3T y 10T HZSM-5).

A este respecto, debido al hecho de que la relajación de la geometría, en el catalizador modelo, fue restringida al ambiente ($-\text{SiOAlOHSi}-$), la distancia entre el oxígeno O6 y el oxígeno O9 es 6.59 Å para la mayoría de los sistemas (Figura 6.1). Excepto para el complejo tipo alcóxido en el modelo 3T (3T_Prod_AlkoF), en el cual la distancia O9-O6 se ha modificado a 6.66 Å, véase la Tabla 6.1. Esto indica que la relajación geométrica en el modelo pequeño 3T, permite un ajuste mejor de la especie tipo alcóxida alrededor del sitio activo, debido a que el modelo 3T no tiene

restricción estructural, como en el caso modelo del anular 10T, el cual es restringido por el resto del esqueleto que forma el anillo. Esto significa que la estabilización de la especie tipo alcóxida es muy sensible a la geometría local del sitio activo, lo cual concuerda con lo reportado en otros trabajos [34,82,88-91]. Vale la pena mencionar que el aumento en la distancia O9-O6 implica que el modelo 3T está relacionado con un modelo con una curvatura más pequeña. Por lo tanto, la formación de la especie tipo alcóxida como un intermediario activo en el modelo 3T (3T_Prod_AlkoF), no es permitida en el modelo del anillo (10T_Prod_AlkoF), debido a la restricción estérica proporcionada por el resto del marco del esqueleto anular.

Ahora, analizando la molécula de ciclohexeno en el complejo anular (10T_Prod_AlkoF), se observa que tiene todas las características estructurales muy cercanas a la de un ion carbenio libre. La distancia de 2.92 Å entre el átomo del carbón y el oxígeno (C2-O7) en el 10T_Prod_AlkoF es 1.29 Å más larga que en el complejo 3T_Prod_AlkoF, lo cual sugiere que no existe un enlace tipo covalente entre C2-O7. Por otra parte, la separación de la carga para el ciclohexeno protonado, es más pronunciada en el complejo 10T_Prod_AlkoF que en el complejo 3T_Prod_AlkoF, que sigue permaneciendo casi como en el TS (10T_TS_AlkoF), alrededor +0.80 electrones en ambos complejos. Sin embargo, este complejo formado (10T_Prod_AlkoF), con características muy similares a la de ion carbenio, se caracteriza como un mínimo en PES (asumiendo de los cálculos de la frecuencia) y, entonces, puede ser considerado una especie activa intermedia. Un resultado similar ha sido reportado recientemente [89].

Por otra parte, comparando los niveles de energía entre los TS para los complejos en el modelo anular (10T_TS_AlkoF y 10T_TS_Ex) con respecto al sistema no-interactuante (FF), se puede observar que, en el caso del complejo 10T_TS_AlkoF, su formación requiere de una mayor energía de activación con respecto al complejo 10T_TS_Ex. En este caso, el TS en el complejo 10T_TS_Ex, obtenido en la reacción de intercambio del hidrógeno, es 19.1 kcal/mol mas bajo en energía que el complejo 10T_TS_AlkoF, como se reporta en la Tabla 6.2. Esta diferencia en la energía puede ser relacionada con la demandante energía requerida para la formación del ion tipo carbenio en el complejo 10T_Prod_AlkoF.

Como es de suponerse, muchas especies y mecanismos pueden estar presentes en la reacción de adición del protón a la doble ligadura de una olefina. En este trabajo se han estudiado dos de los posibles mecanismos. El intercambio de hidrógeno en la doble ligadura del ciclohexeno, no ha sido estudiado anteriormente y al menos que las especies sean deuteradas y usadas apropiadamente, la caracterización de las especies involucradas es complicada, puesto que no existe la formación de especies intermediarias y en este caso el reactivo y el producto son los mismos. Desafortunadamente, no existe información experimental para esta reacción específica. De cualquier manera, ambos mecanismos pueden estar presentes en la coordenada de reacción, aunque de acuerdo a los resultados obtenidos para el modelo anular, la reacción de adición del protón a la doble ligadura tiene un costo energético considerable con respecto a la reacción de intercambio de hidrógeno.

Por último, la discusión de esta sección sugiere la formación del compuesto tipo alcóxido, como una especie intermedia, es muy sensible a la estructura local del

sitio activo, y esto esta de acuerdo con lo reportado para otros sistemas [30,34,82,88-91]. Sin embargo, cuando la especie tipo alcóxida no puede ser estabilizada por la superficie del catalizador, entonces la formación de una especie más iónica como intermediario activo, muy cercana en naturaleza a la de un ion carbenio libre, puede ser una alternativa en el mecanismo de la reacción.

6.2 Conclusiones de este capítulo

En el caso de la interacción 3T HZSM-5-ciclohexeno, se encontró un intermediario tipo alcóxido (3T_Prod_AlkoF), el cual es más estable por ~ 66 kJ/mol (15.80 kcal/mol) con respecto al TS (3T_TS_AlkoF), pero menos estable que el sistema no- interactuante (FF), por 84.4 kJ/mol (20.18 kcal/mol).

Aunque, la reacción del intercambio del hidrógeno entre el hidrógeno ácido (Ha) y la doble ligadura de la molécula de ciclohexeno no es la forma tradicional de ser mostrada en este tipo de estudios, sin embargo, ha servido como un resultado comparativo para la reacción de adición del protón, la cual es la reacción importante. En este sentido, como era de esperarse, se obtiene una reducción en la energía de activación cuando la geometría del TS del modelo pequeño (3T_TS_Ex) es embebido en la estructura del anillo (10T_TS_Ex), para el caso específico de la reacción de intercambio del hidrógeno. Pero un comportamiento contrario se observa para la reacción de adición del protón a la doble ligadura del ciclohexeno. Esto es, cuando el TS del complejo formado en el modelo 3T (3T_TS_AlkoF) es embebido en el modelo anular (10T_TS_AlkoF) la energía de activación aumenta.

El resultado anterior es relacionado con algunas diferencias geométricas importantes, para los productos intermedios formados cuando el ciclohexeno interacciona con los dos diferentes modelos de catalizador (3T y 10T HZSM-5). La relajación geométrica de la región ($-\text{SiOAlOHSi}-$) en el modelo pequeño 3T, permite los cambios estructurales necesarios para el acoplamiento de la especie alcóxida alrededor del sitio activo. Esto llega a ser más difícil cuando el sitio activo en el catalizador modelo es restringido por el resto del marco del anillo, como es el caso del modelo 10T. Por lo tanto, la formación de la especie tipo alcóxida depende de la geometría local del sitio activo. Entonces, la correcta representación de la zeolita dentro de la aproximación de agregado molecular, por lo menos, tiene que implicar la estructura de un anillo para tomar a cuenta los efectos de la curvatura de la cavidad de la zeolita a modelar.

La formación de una especie intermediaria más iónica, cercana a la naturaleza de un ion carbenio, puede ser una alternativa para la estabilización del TS; cuando la estabilización de la especie alcóxida como reactivo intermediario, no es posible. Sin embargo, la formación y la estabilización del ion tipo carbenio, como intermediario activo (10T_Prod_AlkoF), requiere de una mayor cantidad de energía durante la reacción de la adición del protón al doble enlace de la molécula del ciclohexeno, aunque esta es comparable con la energía requerida para la formación del complejo activado TS (10T_TS_Ex) en la reacción de intercambio de hidrógeno para el modelo anular.

Capítulo VII

7.1 Conclusiones Generales

La catálisis de las zeolitas involucra muchos fenómenos complicados interrelacionados. Factores como la difusión, adsorción, selectividad de forma y la actividad de sitios catalíticos contribuyen en general en las velocidades y en los patrones de reacción observados. La completa caracterización de los procesos involucrados en este tipo de catalizadores, es una difícil tarea; de ahí que las mejoras significativas en catálisis industrial han sido a menudo difíciles de alcanzar.

Debido a la presión que sufre la industria por el impacto económico y ambiental de algunos procesos vigentes, la necesidad de desarrollar procesos más eficientes y selectivos es muy importante. El desarrollo y uso de los métodos teóricos en conjunto con otras técnicas de caracterización experimental, para predecir la estructura y la estabilidad de catalizadores, así como la energética y la dinámica de los procesos elementales que ocurren durante catálisis, proporcionan información y

los medios necesarios que pueden ser aplicados en el diseño nuevos materiales y a nuevos ciclos catalíticos. Particularmente, la química teórica es una de las técnicas importantes para el estudio de la catálisis en el nivel fundamental.

En este estudio, se ha hecho un intento por tratar de entender algunos de los factores que contribuyen en la catálisis de las zeolitas desde el punto de vista teórico en el nivel fundamental. De esta manera, haciendo uso de la química cuántica se calcularon los diferentes índices globales y locales obtenidos de la teoría de funcionales de la densidad con el fin de entender la naturaleza de la interacción, la reactividad química y la selectividad asociada con la adsorción de pequeñas moléculas tales como CH_4 , CO y NH_3 en el sitio ácido Brønsted del modelo de la zeolita HZSM-5. Obteniendo como resultado de este estudio que el átomo de nitrógeno en el NH_3 y el átomo de carbono en CH_4 y en el CO , son los más activos y serían los átomos preferenciales de interacción con el sitio ácido de Brønsted de la zeolita y por donde las moléculas se adsorben en el catalizador como ha sido presentado en el capítulo IV).

Otro hecho importante en el estudio de la catálisis de las zeolitas son los factores que contribuyen en la catálisis de la selectividad de forma. En el desarrollo de este trabajo se demostró que el efecto del tamaño y forma del modelo juegan un papel importante en la correcta representación del catalizador a estudiar. El estudio detallado de este efecto se presentó en los capítulos V y VI de esta tesis. Dos diferentes modelos para el catalizador HZSM-5 fueron seleccionados, uno que toma en cuenta todas las interacciones a corto alcance, representado por modelo anular,

constituido por 10 sitios tetraédricos y otro más pequeño constituido por 3 sitios tetraédricos. El efecto de estas diferencias fue analizado en los perfiles de energía de reacción, considerando como molécula prueba en este caso al ciclohexeno.

Uno de los primeros efectos encontrados con respecto al tamaño y forma del modelo, en la interacción catalizador-ciclohexeno, fue en la primera etapa del estudio de la interacción. En el caso del catalizador modelo anular, 10T HZSM-5, el campo electrostático proporcionado por la forma estructural anular del modelo, genera una fuerza atractiva entre la molécula de ciclohexeno y la región con mayor actividad catalítica, esto es, con el sitio ácido de Broensted. De esta forma, la presencia de la doble ligadura, rica en densidad electrónica y la presencia del sitio ácido de Broensted, proporcionan los elementos necesarios para que la interacción se lleve a cabo. El mismo fenómeno no se observa en el caso del modelo más sencillo 3T-HZSM-5, a menos que la distancia entre los dos sistemas interactuantes sea menor que en el modelo anular. Este efecto se atribuye al truncamiento del modelo en 3T.

Otro de los efectos encontrados es cuando se permite la relajación geométrica de la región ($-\text{SiOAlOHSi}-$) en los dos modelos de catalizador para la HZSM-5. En este estudio se obtuvo que el efecto de la relajación del sitio ácido de Broensted y la región cercana a él, en el modelo pequeño 3T, permite los cambios estructurales necesarios para el acoplamiento de la especie alcóxida alrededor del sitio activo. Sin embargo, este resultado puede no ser válido para el sistema interactuante ya que cuando la representación del modelo es mejorado (modelo 10T), se obtiene que el acoplamiento de la especie alcóxida alrededor del sitio activo es más difícil, debido a

la presencia y restricción del resto del marco del anillo. Entonces, la correcta representación de la zeolita dentro de la aproximación de agregado molecular, al menos tiene que implicar la estructura de un anillo para tomar en cuenta los efectos de la curvatura de la cavidad y asegurarse de que el catalizador modelo continúe correspondiendo a la representación correcta de la zeolita a modelar, sobre todo si se trata de un modelo sencillo, como en el caso del modelo 3T.

Como último punto, del estudio de la interacción del ciclohexeno con los dos modelos de catalizador para la HZSM-5, se obtiene que efectivamente la formación de la especie tipo alcóxida depende de la geometría local del sitio activo, pero cuando la formación de esta especie no se ve favorecida, por efecto estérico del substrato ó bien estructural del catalizador entonces la formación de una especie intermediaria más iónica, cercana a la naturaleza de unioncarbenio, puede ser una alternativa para la estabilización del estado de transición. Sin embargo, la formación y la estabilización del tipo carbenio, como intermediario activo, requiere de una mayor cantidad de energía para su estabilización, para este caso específico de la representación de la zeolita HZSM-5, como ha sido discutido en el capítulo VI de esta investigación. Basándonos en lo reportado en este estudio podemos decir, que la propiedad selectiva de forma (propiedades estructurales), propia de las zeolitas, es importante en la determinación de las distribuciones del producto de reacción. Finalmente podemos concluir que en este trabajo se demostró como la química teórica contribuye en el entendimiento fundamental de la catálisis de las zeolitas. Sin embargo, el progreso en la comprensión del fenómeno catalítico, para lograr catalizadores más selectivos y eficientes, podría ser más rápido si el trabajo teórico

fuese acompañado y acoplado con investigación experimental, en particular con los estudios *in situ* de reacciones catalíticas y con técnicas que permitan la caracterización de sitios catalíticos a nivel atómico; de esta manera podría alcanzarse lo que ha sido indicado por Somorjai [132]: la última meta para la ciencia de la catálisis en el siglo XXI es el “diseño” del sitio activo, para proporcionar el 100% de selectividad en los procesos químicos basados en catalizadores. Pero estos avances y mejoras en el diseño de catalizadores en la catálisis industrial para el futuro, sólo se llevarán a cabo si los sistemas catalíticos se entienden y se controlan en el nivel molecular [131].

7.2 Perspectivas del Trabajo

Este trabajo sólo es una pequeña contribución al fenómeno catalítico que presenta este tipo de materiales, pero muchas cosas faltan por hacerse. En este sentido y dándole continuación al trabajo desarrollado aquí, a continuación se enumeran algunas de las investigaciones futuras que podrían llevarse a cabo de manera sistemática:

- El cálculo de los diferentes sistemas involucrados (complejos adsorbidos y estado de transición) a lo largo de la coordenada de reacción en un ambiente más representativo de la zeolita, por ejemplo, empleando la metodología de cúmulo embebido, QM/MM (Mecánica Cuántica/Mecánica Molecular). De esta manera se tendría un esquema más preciso de los intermediarios más probables a lo largo de la trayectoria de reacción y de las selectividades hacia los posibles productos formados.

- Dentro del esquema de agregado molecular, el empleo de un modelo anular con mayor diámetro de abertura como la *zeolita Y*, podría ser empleado para determinar si efectivamente el producto alcóxido se ve favorecido en este sistema, profundizando en la causa y efecto del tamaño de curvatura en el acoplamiento de la molécula interactuante y los efectos de selectividad de forma propia de este tipo de materiales.
- Una vez obtenidos los estados estacionarios involucrados a lo largo de la trayectoria de reacción, para el catalizador propuesto (*zeolita Y*), hacer el cálculo de cúmulo embebido. De esta manera se podrían comparar los resultados para dos modelos de catalizador diferentes, determinando algunos factores que gobiernan la selectividad de este tipo de compuestos.
- Otro aspecto importante sería estudiar otros mecanismos de reacción involucrados en este proceso como la isomerización, muy importante en este en el proceso FCC. Estudios espectroscópicos para la reacción de ciclohexeno interaccionando con la *zeolita Y* y ZSM-5 [137,138] detectan la presencia y la estabilización de un ion carbenio, tipo alquenilo, el cual proviene de estructuras cíclicas como el ciclohexeno.

Estas son algunas de las investigaciones que podrían desarrollarse a futuro.

Referencias Bibliográficas

1. W. F. Holderich, M. Hesse and F. Naumann, *Angew. Chemie*, 1988,100, 232.
2. J. A. Cusumano, *CHEMTECH*, August 1992, p. 482.
3. A. T. Bell, L. E. Manzer, N. Y. Chen, V. W. Weekman, L. L. Hegedus and C. J. Pereira, *Chemical Engineering Progress*, Feb. 1995, p. 26.
4. E. M. Flanigen, J. A. Rabo, *Microporous Mesoporous Materials*, 2001, 47, 110.
5. J. A. Rabo, *Applied Catalysis A: General*, 2002, 7-10, 229.
6. B. C. Gates, J. R. Katzer and G. C. A. Schuit, *Chemistry of Catalytic Process*, McGraw-Hill, New York, 1979, p. 79.
7. A. Baiker, *11th International Congress on Catalysis – 40th Anniversary. Studies in Surface Science and Catalysis*, (Eds. J.W. Hightower; W. N. Delgass, E. Iglesia and A. T. Bell), 1996, 101, 51.
8. S.M. Csicsery, *Zeolites*, 1984, 4, 202.
9. D.S. Santilli, T. V. Harris and S.I. Zones, *Microporous Materials*, 1993, 1, 329.
10. R.A. Van Nordstrand, D.S. Santilli and S.I. Zones, in M. Occelli and H. E. Robson (Eds.), *Synthesis of Microporous Materials*; Vol. 1 Van Nostrand, New York, 1992, Chap., 25.
11. L. Lehninger, *Biochemistry*, Woth, New York, 1975, p. 217.
12. T.C. Bruice and S.J. Benkovic, *Bioorganic Mechanisms*, Vol. 1, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1966, p. 178.
13. B. C. Gates. *Catalytic Chemistry*. ed John Wiley & Sons, Inc., 1992.
14. A.N. Startsev, *J. Mol.Catal. A: Chemical*, 2000, 152, 1
15. J. B. Nicholas, A. J. Hopfinger, L. E. Iton and F. R. Trow, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 4792.
16. B. W. van Beest, G. J. Kramer and R. A. van Santen, *Phys. Rev. Lett.*, 1990, 64, 1955.

17. P. A. Cox, J. L. Casci and A. P. Stevens, *Faraday Discuss.*, 1997, 106, 473.
18. R. L. June, A. T. Bell and D. N. Theodorou, *J. Phys. Chem.*, 1990, 94, 1508.
19. A. Corma, C. R. A. Catlow, and G. Sastre, *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102, 7085.
20. J. B. Nicholas, F. R. Trow, L. E. Iton and A. J. Hopfinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 97, 4149.
21. D.H. Olson, G.T. Kokotailo, S.W. Lawton, W.M. Meier, *J. Phys. Chem.*, 1981, 85, 2238.
22. V.B. Kazansky, *Catal. Today*, 1999, 51, 419.
23. H. Jobik, A. Tuel, M. Krossner and J. Sauer, *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 19545.
24. E. Kassab, J. Fouquet, M. Allavena y E. M. Evleth. *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 9034.
25. V.B. Kazansky, M.V. Frash, and R.A. van Santen, *Stu. Surf. Sci. Catal.* 1996, 101, 1233.
26. R. J. Correa and C. J. A. Mota, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, 4, 375.
27. S. R. Blaszkowski, and R. A. van Santen, *Topics Catal.*, 1997 4, 145.
28. V. B. Kazansky, *Acc. Chem. Res.*, 1991, 24, 379.
29. J. B. Nicholas, *Topics Catal.*, 1997, 4 , 157.
30. R. J. Gorte, D. White, *Topics in Catalysis*, 1997, 4, 57.
31. L. N. Senchenya and V. B. Kazansky, *Catalysis Letters*, 1991, 8, 317.
32. S. Senger and L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 2613.
33. X. Rozanska, X. Saintigny, R. A. van Santen, S. Clémendot and F. Hutschka, *J. Catal.*, 2002, 208, 89.
34. A. M. Vos, X. Rozanska, R. A. Schoonheydt, R. A. van Santen, F. Hutschka, and J. Hafner, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 2799.
35. Z. Danhong, B. Ying, Y. Mingmei, H. Ning and Y. Gang, *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, 244, 11..
36. B. Gómez, J. M. Martínez-Magadán and P. K. Chattaraj, *THEOCHEM* 2005, 755, 99.
37. X. Zheng and P. Blowers, *J. Phys. Chem. A*, 2006, 110, 2455.
38. R. Shah and M.C. Payne, *Science*, 1997, 61, 393.
39. F. Haase and J. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 3780.
40. C.J.A. Mota, P.M. Esteves, and M.B. de Amorin, *J. Phys. Chem., Chem.*, 1996, 100, 12418.
41. R. Shah, J.D. Gale, and M.C. Payne, *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 11688.
42. J. Sauer, J. Wcitkamp, H.G. Karge, H. Pfeifer and W. Hölderich (Eds.), *Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art*, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 84, Elsevier Science B. V., 1994, p. 2039.
43. C. Pisani, and U. Birkenheuer, *Int. J. Quantum Chem.*, 1995, 29, 221.
44. I. P. Zaragoza, J. M. Martínez-Magadán, R. Santamaría, D. Dixon, M. Castro, *Int. J. Quantum Chem.*, 2000, 80, 125.
45. M. Sierka and J. Sauer, *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105, 1603.
46. C. Pisani, and U. Birkenheuer, *Int. J. Quantum Chem.*, 29 221(1995).
47. J. M. Martínez-Magadán, A. Cuán, And M. Castro, *Int. J. Quantum Chem.*, 1999, 75, 725.
48. J. M. Martínez-Magadán, A. Cuán, And M. Castro, *Int. J. Quantum Chem.*, 2002, 88, 750.

49. J. Sauer, M. Sierka and F. Haase, *ACS Symposium, Series 721*, 1998, Chap. 28, p. 358.
50. M. E. Franke, M. Sierka, U. Simon and J. Sauer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, 4, 5207.
51. X. Solans-Monfort, M. Sodupe, O. Mó, M. Yáñez and J. Elguero, *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 19301.
52. Rattanasumrit and V. Ruangpornvisuti, *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, 239, 68.
53. J.M. Seminario and P. Politzer. *Modern Density Functional Theory. A tool for Chemistry. VOL.2 .Series Editors. Elsevier 1995.*
54. W. J. Hehre, L. Radom, P. Schleyer and J. A. People, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York; 1986.
55. R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Univ. Press, Oxford, 1989.
56. <http://www.oit.doe.gov/Access/locator/444.htm>
57. <http://www.oit.doe.gov/IOF/chemicals/annual/theoysts.htm>
58. L.R. Sierra, E. Kassab and E.M. Evleth, *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 641.
59. E.M. Evleth, E. Kassab and L.R. Sierra, *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 1421.
60. E.H. Teunissen, A.P.J. Jansen and R.A. van Santen, *J. Chem. Phys.*, 1994, 101, 7.
61. S. P. Greatbanks, P. Sherwood, I.H. Hillier, R.J. Hall, N.A. Burton and .R. Gould. *Chem. Phys. Lett.*, 1995, 234, 367.
62. C.M. Zicovich-Wilson, P. Viruela and A. Corma. *J. Phys. Chem.*, 1995, 99, 13224.
63. G. M. Kramer, G. B. McVicker and J. J. Ziemiak, *J. Catal.*, 1985, 92, 355.
64. A. G. Stepanov, M. V. Luzgin, V. N. Romannikov and K. U. Zamaraev, *Catal. Lett.*, 1994, 24, 271.
65. M. T. Aronson, R. J. Gorte, W. E. Fameth and D. White, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 840.
66. R. D. Cortright; J. A. Dumesic and R. J. Madon, *Topics Catal.*, 1997, 4, 15.
67. V.B. Kazansky, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1994, 85, 251.
68. A. Corma, G. Sastre and P. Viruela, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1994, 84, 2171.
69. L. Kubvelkova, J. Novakova and K. Nedomova, *J. Catal.*, 1990, 124, 441.
70. V. Bosacek, *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 10732.
71. F. C. Jentoft and B. C. Gates, *Topics in Catalysis*, 1997, 4, 1.
72. G. Yaluris, J. E. Rekoske, L. M. Aparicio, R. J. Madon and J. A. Dumesic, *J. Catal.*, 1995, 153, 65.
73. V.B. Kazansky, M.V. Frash and R.A. van Santen, *Catal. Lett.*, 1994, 28, 211
74. S.C. Eastwood, R.D. Drew and F.D. Hartzell, *Oil Gas J.*, 1962, 60, 152
75. R. Shah, M. C. Payne, M. H. Lee and J. D. Gale, *Science*, 1996, 271, 1395.
76. R. Shah, J. D. Gale and M. C. Payne, *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101, 4787.
77. Manual del InsightII de Molecular Simulations, QuanteMM versión 95.0
78. <http://www.auburn.edu/~youngd2/topics/contents.html>
79. N. V. Dewachtere, F. Santaella and G. F. Froment, *Chemical Engineering Science*, 1999, 54, 3653.
80. A. Corma, J. Planelles and F. Tomás, *Journal of Catalysis*, 1985, 94, 445.

81. J.M. Vollmer and T. N. Truong, *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104, 6308.
82. S. A. Zygmunt, L. A. Curtiss, P. Zapol and L. E. Iton, *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104, 1944.
83. J. Sauer and M. Sierka, *J. Comp. Chem.*, 2000, 21, 1470.
84. E. A. Lombardo and W. K. Hall, *J. Catal.*, 1988, 112, 565.
85. R. A. van Santen, *Catalysis Today*, 1997, 30, 377.
86. A. M. Rigby and M. V. Frash, *J. Mol. Catal. A*, 1997, 126 61.
87. M. T. Aronson, R. J. Gorte, W. E. Fameth, *J. Catal.*, 105 (1987) 455.
88. M. Boronat, C. M. Zicovich-Wilson, P. Viruela, and A. Corma, *Chem. Eur. J.*, 2001, 7, 1295.
89. M. Boronat, P.M. Viruela and A. Corma, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 3300.
90. M. Boronat, M. C. Zicovich-Wilson, P. Viruela and A. Corma, *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105, 11169,
91. X. Rozanska, R. A. van Santen, T. Domuth, H. Hutschka and J. Hafner, *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, 1309.
92. M. Hunger, *Catal. Rev. –Sci. Eng.*, 1997, 39, 345.
93. U. A. Sedran, *Catal. Rev. –Sci. Eng.*, 1994, 36, 405.
94. Kondo, J. N.; Shao, L.; Wakabayashi, F.; Domen, K. *J. Phys. Chem., B*, 1997, 101, 9314.
95. S. Yang, J. N. Kondo, K. Domen, *Catalysis Today*, 2002, 73, 113.
96. S. Yang, J. N. Kondo, K. Domen, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2001, 135, 12.
97. N. D. Lazo, B.R. Richardson, P.D. Schettler, J. L. White, E. J. Munson, J. F. Haw, *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 9420.
98. H. Ishikawa, E. Yoda, J. N. Kondo, F. Wakabayashi, K. Domen, *J. Phys. Chem., B*, 1999, 103, 5681.
99. V. J. Rao, N. Prevost, V. Ramamurthy, M. Kojima and L. J. Johnston, *Chem. Commun.*, 1997, 2209.
100. A. Moissette, S. Marquis, I. Gener and C. Brémard, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, 4, 5690.
101. P. B. Venuto and E. L. Wu, *J. Catal.*, 1969, 15, 205.
102. H. van Bekkum, E. M. Flanigen and J.C. Jansen, *Introduction to Zeolite Science and Practice, Studies in Surface Science and Catalysis*, ed. Elsevier, Amsterdam, chs., 1991, 58 15.
103. M.A. den Hollander, M. Wissink, J. A. Moulijn, *Appl. Catal. A*, 2002, 223, 85.
104. W. E. Fameth, R. J. Gorte, *Chem. Rev.*, 1995, 95, 615.
105. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Jr. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millan, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C.; Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P.Y: Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malik, A. D.Rabuk, K. Raghavachari, J. B.Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A.; Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W.; Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-

- Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *Gaussian 98 A.7*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998.
106. DMol³ Module of Cerius2 by Accelrys Corp. San Diego, C.A.
 107. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 1988, 88, 2547:
 108. C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B.* 1988, 37, 786.
 109. F. L. Hirshfeld, *Theor. Chim. Acta B*, 1977, 44, 129.
 110. T. R. Cundari. M. T. Benson, M. L. Lutz , and S. O. Sommerer, *Reviews in Computational Chemistry*, K. B. Lipkowitz and D. B. Boyd, Editors, VCH Publishers, Inc. New York, 1996. Vol.8, P.145-202.
 111. R. G. Parr, D. A. Donnelly, M. Levy, W. E. Palke, *J. Chem. Phys.* 1978, 68, 3801.
 112. K. D. Sen, C. K. Jorgenson, *Electronegativity: Structure and Bonding*; Springer-Verlag: Berlin, 1987; Vol. 66.
 113. R. G. Parr, R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 7512.
 114. R. G. Parr, Mingos, D. M. P. *Chemical Hardness: Structure and Bonding*; Springer: Berlin; 1993; Vol. 80.
 115. R. G. Pearson, *Chemical Hardness: Application from Molecules to Solid*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 1997.
 116. (a) R. G. Parr, L. Szentpály, S. J. Liu, *Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 1922, (b) A. T. Maynard, M. Huang, W. G. Rice, D. G. Covell, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 1998, 95, 11578.
 117. R. G. Parr, W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 1976.
 118. P. W. Ayers, M. Levy, *Theor. Chem. Acc.* 2000, 103, 353.
 119. W. Yang, R. G.; Parr, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 1985, 82, 1960.
 120. P. K. Chattaraj, B. Maiti, U. Sarkar, *J. Phys. Chem. A* 2003, 107, 4973.
 121. R. C. Deka, D. Ajitha, K. Hirao, *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 8574.
 122. P. K. Chattaraj, H. Lee, R. G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 1855.
 123. J. L. Gazquez, F. Mendez, *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 4591.
 124. C. R. A. Catlow, *J. Computer-Aided Mol. Design*, 1988, 2, 255.
 125. R. G. Parr and R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 7512.
 126. S. P. Bates, J. Dwyer, *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 5897.
 127. a) R. F. Nalewajski, R. G. Parr, *Proc. Natl. Sci. USA*, 2000, 97, 8879. b) R. F. Nalewajski, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002, 4, 1710.
 128. A. Tkatchenko, N. Batina, A. Cedillo, M. Galván, *Surface Science*, 2005, 581, 58.
 129. F. de Proft, C. Van Alsenoy, A. Peeters, W. Langanacker, P. Geerlings, *J. Comput. Chem.*, 2002, 23 1198.
 130. F. de Proft, R. Vivas-Reyes, A. Peeters, C. Van Alsenoy, P. Geerlings, *J. Comput. Chem.*, 2003, 24, 463.
 131. F. Haase, J. Sauer, *Microp. Mesop. Mater.*, 2000, 35, 379.
 132. J. Datka, M. Boczar, P. Rymarowics, *J. Catal.*, 1988, 114, 368.
 133. H. Soscun, J. Hernández, O. Castellano, F. Arrieta, F. Ruetter, A. Sierralta, F. Machado, M. Rosa-Brusin, *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2003, 192, 63.
 134. High Performance Computational Chemistry Group, NWChem, *A Computational Chemistry Package for Parallel Computers*, Version 4.5; 2003,

- Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington 99352, USA. The basis set used was the internal DZP(Dunning).
135. L. J. Broadbelt, R. A. Snurr, *Appl. Catal. A: General*, 2000, 200, 23.
 136. G. A. Somorjai, *Appl. Sci. A: General*, 2001, 222, 3.
 137. A. Corma, V. Fornés, A. Martínez and J. Saenz, *ACS Symposium Series*. 1988, 375, 17.
 138. D. W. Breck and E. M. Flanigen, *Molecular Sieves*, Soc. Chem. Ind. London, 1968, p. 47.

Apéndice

Trabajos Publicados

1. DFT- Quantum Chemical Study of the HZSM-5-Cyclohexene Interaction Pathways. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, **236**,194-205.
2. A philicity based analysis of adsorption of small Molecules in Zeolites. *J. Chem. Sci.* 2005, **117**,1-8.

DFT—Quantum chemical study of the HZSM-5-cyclohexene interaction pathways

Angeles Cuán^{a,b,*}, José Manuel Martínez-Magadán^a,
Isidoro García-Cruz^a, Marcelo Galván^b

^a Programa de Ingeniería Molecular, Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Lázaro Cárdenas 152, México 07730, D.F., Mexico

^b Departamento de Química, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, A.P. 55-534, México 09340, D.F., Mexico

Received 10 August 2004; received in revised form 4 April 2005; accepted 5 April 2005

Abstract

A theoretical analysis of the interaction between cyclohexene and a HZSM-5 zeolite model system is presented. Two different models were used to represent this catalyst: a ring structure model consisting of 10 $\text{—TO}_4\text{—}$ tetrahedral sites (where T = Si, Al) and a smaller model containing 3 $\text{—TO}_4\text{—}$ tetrahedral sites. Two different reaction pathways were studied: the hydrogen exchange between the HZSM-5 cluster model and the cyclohexene molecule, and the proton addition to double bond of the cyclohexene. The alkoxy species can be stabilized/destabilized depending of the arrangement restriction between the olefin and the local geometry of the active site. When cyclohexene molecule interacts with the 3T model the reaction involves an alkoxy species formation. Due to the allowed relaxation in the ring framework around the active site, the local arrangement restriction of the alkoxy species and therefore the covalent alkoxy bond is too weak giving rise to a more ionic intermediate species (carbenium ion-like), which is characterized as a minimum in the PES. By using the non-interacting system, as a reference, and based on the calculated changes in the total energy of the different complexes, one is able to determine that both carbenium ion-like and alkoxy species are destabilized with respect to physisorbed complexes.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Density functional calculations; Catalysis; Zeolites; Cyclic olefins; Carbenium ion; Alkoxy species

1. Introduction

Many studies have been performed to identify different reaction pathways involved in the chemisorption of olefins on zeolites, but there is still some controversy on the details of the interaction. Experimental information supports the general idea that a hydrocarbon reaction on zeolites involves the formation of a carbenium ion-like transition state which is stabilized through the formation of an alkoxy covalent species as intermediate [1–3]. For example, NMR spectroscopy experiments on dehydration of *tert*-butyl alcohol [4]

suggest carbocation formation, since the characterization of an alkoxy species as stable intermediate indicates that this pathway is the most likely one; indeed, the potential energy diagram for this chemical reaction, suggests that the carbocation ion-like formation must be energetically close to the alkoxide complex species [4]. However, not all olefins have such behavior. In fact, in the case of 1-octene adsorbed on HZSM-5 zeolite, there is no evidence of the NMR frequency characteristic of alkoxy group [5]. On the other hand, IR studies for *cis*- and *trans*-2-butenes on deuterated faujasite show that the double-bond migration occurs through H/D isotope exchange reaction of the OH(OD) groups of the Brønsted acid site (BAS). These studies suggest that the protonated intermediate is essential for the reaction (alkoxy or carbenium ion-like) on a weak BAS, but not for the ZSM-5 and morden-

* Corresponding author. Tel.: +52 55 9175 8196; fax: +52 55 91 75 62 39.
E-mail addresses: angelescuan24@yahoo.com.mx,
acuan@www.imp.mx (A. Cuán).

ite (MOR), where the reaction path could not be interpreted by the conventional acid-catalyzed mechanism [6]. Most of the experimental studies showed that the carbenium ion inside the zeolite channels is not a stable species; but lately, some cyclic cations have been experimentally observed to be important long-lived intermediates in some reactions of hydrocarbons on zeolites [7,8]. This experimentally observed cyclic ions stabilization is related to the steric impediment to access the zeolite oxygens framework that induces the positive charge delocalization in the interacting molecule. In other cases, such as the adsorption and reactions of *iso*-butylene on HY and HZSM-5 [9] or H-mordenite [10], neither the *tert*-butyl carbenium ion nor the *tert*-butoxide covalent species have been experimentally observed and, consequently, the nature of the reaction intermediates in this case is not clear yet.

Several theoretical studies have been reported for olefin chemisorption on acidic zeolites [3,11–13]. These works provide valuable information on how an olefin adsorbed on a zeolite acid Brønsted site is readily protonated; it is interesting to notice that, for stabilize the positive charge of the carbenium ion-like transition state, an alkoxy bond between the carbon atom of the olefin and one oxygen atom of the zeolite catalytic site is formed [11,13–19]. Recently, Boronat et al. [20] mentioned that in molecules like isobutylene, and depending on the different positions of the aluminum atoms within the MOR framework and on the local geometry of the acid site, the reaction intermediates of olefin protonation involve covalent alkoxides as well as carbenium ions intermediates. The carbenium ion intermediate, can be converted or not, depending on the T position at which the Al atom is located in the zeolite, into the covalent *tert*-butoxide species through a different transition state; indeed, their results [20] indicate that the carbenium ions formed are characterized as minima in the potential energy surface (PES) and that its formation requires considerable energy cost.

It is known that in the interactions between the zeolite framework and the carbocationic transition state complexes first-neighbor electrostatic effects [18] are crucial. Also, the complete zeolite crystal electrostatic contributions for the stabilization energies of carbocationic transition states are not negligible. Previous cluster calculations [13,14], in which a small cluster fragment terminated with hydrogen atoms has been used, suggest that the alkoxy species could be stable reactive intermediates. Nevertheless, it is reported elsewhere [16–18,20] that the adsorbed alkoxy species seems to become as unstable as the protonated hydrocarbons if an improved catalyst model is used. This indicates that the steric constraints provided by the zeolite framework play an important role and that the stabilization of the adsorbed complexes is very sensitive to the local site geometry. With regard to the cluster approach, Boronat et al. [21] also reported that if the cluster model is improved, the activation energies calculated are close to those obtained with the periodic approach. So, the results obtained by means of cluster approach could offer reliable thermodynamic and kinetic data, comparable

to those of periodic calculations [18,21–23], if the cluster used is large enough to include all short-range interaction between the molecule and the catalyst. Furthermore, when density functional theory (DFT) is employed, a description comparable to HF/MP2 level of theory is obtained, as has been reported [21,22].

Because our main interest is to describe the local phenomena, this study has been performed using the cluster model approach scheme. The interaction of cyclohexene molecule with the H-ZSM-5 zeolite has been modeled by 3 $-TO_4-$ and 10 $-TO_4-$ cluster models containing either 3 or 10 tetrahedral sites. The 10T-cluster model takes into account some interactions that the 3T-model ignores, and the effect of these differences in the energy profiles is analyzed. In addition, two reaction profiles (one for the hydrogen exchange and the other for the proton addition to double bond of the cyclohexene) are presented. The stability of intermediate species formed on the reaction pathways is discussed in detail for the different models employed. In particular, cyclohexene has been used as model molecule for hydrogen transfer and isomerization reactions [24,25] and it is representative of cyclic olefin compounds in the feed of the fluid catalytic cracking (FCC) process. Theoretical calculations of the reaction pathways involving cyclic olefins and a zeolite model have not been deeply studied yet. Due to the observed differences in the olefins reaction mechanisms [4–10,26–32], it is important to gain insight on the mechanism for proton addition of cyclic olefins over zeolites.

2. Methodology

The electronic structure study includes all-electrons within the Kohn–Sham implementation of density functional theory (DFT). The level of theory used in this work corresponds to the non-local functional developed by Becke, Lee–Yang–Parr (BLYP) [33] whereas the Kohn–Sham orbitals are represented by a double- ζ numerical polarized (DNP) basis set; this is a double- ζ numerical basis set augmented by polarization functions [34]. These bases sets are given as numerical values on a sufficiently large grid centered on each atom. Calculations have been carried out using the DMol³ computer program coupled to the Accelrys package [35]. The BLYP functional was selected because a non-local functional is required to get reliable energetic profile. In addition, the numerical functions reduce the basis set superposition error, which tends to jeopardize interaction energy calculations. It is known that the BLYP/DNP level of theory gives a suitable description of transition states, in agreement with experimental results, for proton exchange reaction in zeolites [36].

The 3 $-TO_4-$ and the 10 $-TO_4-$ tetrahedral sites structure models were taken from previous studies [37]. These models contain an active site region represented by a Brønsted acid site, see Fig. 1. The oxygen atoms bonded to every T atom of the $-TO_4-$ unit are in tetrahedral positions. The dangling

bonds, which would connect the cluster with the rest of the solid structure from the MFI zeolite [38], were saturated with hydrogen atoms.

The non-interacting optimized cyclohexene molecule and the free catalyst model, hereafter referred to as free-fragments (FF), were used as reference for the energy profiles. In the acid Broensted site the whole $-\text{SiO}_3\text{AlOHSi}-$ environment was fully optimized in both catalyst models. In a similar way, for the different complexes formed in the reaction pathways, the $-\text{SiOAlOHSi}-$ region and the cyclohexene molecule were fully relaxed. In the case of the TS, the full-relaxed structure has some spurious normal modes with small negative frequencies. These spurious normal modes disappear when the vibrational analysis is recalculated in a more restricted environment, $-\text{OAlOH}-$. It is important to notice that, in the restricted space, the stationary point corresponds to a TS situation and that the changes in geometry between the $-\text{SiOAlOHSi}-$ and $-\text{OAlOH}-$ saddle points environments are negligible.

3. Results and discussion

3.1. Active site representation

Boronat et al. [21] have shown that, when the cluster approach is used, the complete optimization of all the geometric parameters of the system should not be carried out since it will yield unrealistic energies and, also that if the cluster model is improved, the activation energies calculated can be very close to those obtained with those arising from a periodic approach. Based on this assumption, and in order to improve the model used, in the present work instead of using a small cluster fragment terminated with hydrogen atoms, the neighbor oxygen atoms binding to the $(-\text{SiOAlOHSi}-)$ local site of the zeolite

crystal are included. These oxygen atoms are saturated with hydrogen atoms in both models as depicted in Fig. 1. The proton affinities (PAs) calculated for the two clusters models are 337.49 kcal/mol for the small 3T HZSM-5 cluster and 334.47 kcal/mol for the 10T HZSM-5 ring structure. These values overestimate the PAs reported in experimental works by around 5%; experimental determinations are on the range of 280–320 kcal/mol [39].

Starting from the ring structure model, the $-\text{SiO}_3\text{AlOHSi}-$ region was optimized. The final structure is displayed in Fig. 1a. Due to the fact that the HZSM-5 has not a symmetric structure even for one cage-window, the acidic proton in HZSM-5 has an energetically preferential position for the oxygen which is bonded to the catalytic site. Therefore, the acidic proton prefers to be attached to the O7 oxygen atom rather than to O8 by a small difference of only 1.02 kcal/mol for the small 3T model and by 2.64 kcal/mol in the case of using the 10T-ring structure, Fig. 1. The difference between the 3T-cluster and the 10T-cluster energy values already indicates that the 3T-model ignores some interactions which are present in the larger model. Therefore, the different complexes formed along the reaction pathways were calculated by considering that the acidic hydrogen is attached to the O7 position.

On the other hand, it is well known that the curvature of the zeolite surfaces induces steric constraints that could stabilize/destabilize the adsorption of the reacting molecules [18,20,40,41]. When a small cluster model terminated with hydrogen atoms is used and only the hydrogen capping atoms are fixed; the model cannot be a representation of a particular zeolite. Therefore, the model cannot explain changes in the catalytic behavior due to structural differences. In order to improve the geometry of the 3T-cluster model, this was taken out from the optimized 10T-ring and then the $-\text{SiO}_3\text{AlOHSi}-$ region was re-optimized. With this proce-

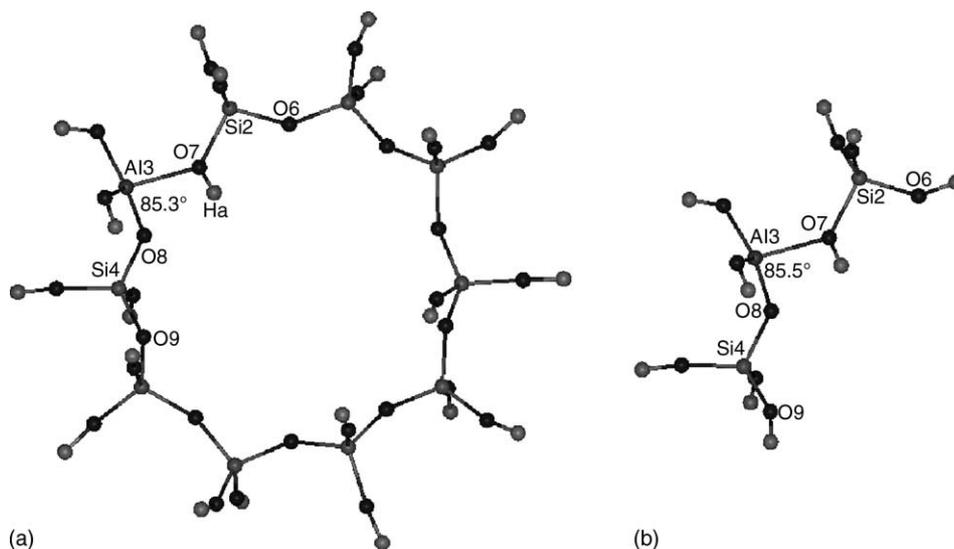


Fig. 1. (a) 10T-HZSM-5 cluster model (10T-model); and (b) 3T-HZSM-5 cluster model (3T-model) used to simulate the active site of the zeolite. These contain 10 and 3 tetrahedral units, respectively.

Table 1
Selected structural parameters, in Å and degrees, for the stationary points of the reaction profiles for hydrogen exchange (Ex) and protonation of cyclohexene (AlkoF)

Parameter	FF		Adsorbed cyclohexene				Transition state		Products			
	3T	10T	3T_Ad_Ex	10T_Ad_Ex	3T_Ad_AlkoF	10T_Ad_AlkoF	3T_TS_Ex	10T_TS_AlkoF	3T_Prod_Ex	10T_Prod_Ex	3T_Prod_AlkoF	10T_Prod_AlkoF
O7–Ha	0.98	0.98	0.98	0.99	0.99	0.99	1.47	2.07	–	–	2.71	3.11
O8–H1	–	–	–	–	–	–	–	–	0.98	0.98	–	–
C1–C2	1.34		1.34	1.35	1.35	1.34	1.36	1.42	1.34	1.34	1.55	1.45
Ha–C1			4.07	3.59	2.79	4.31	1.24	1.15	1.09	1.09	1.09	1.10
Ha–C2			4.51	3.46	2.77	3.89	1.36	1.86	2.11	2.11		2.08
C1–H1	1.09		1.09	1.09	1.09	1.09	1.21	1.10	3.78	3.52	2.18	1.12
O7–C2			5.45	4.98	3.70	4.87	3.54	2.84	5.32	4.98	1.63	2.92
O7–H1			4.49	4.21	3.70	5.14	1.56	3.49	2.17	3.51	3.39	3.87
C2–H2	1.09		1.09	1.09	1.09	1.09	1.09	1.09	1.09	1.09	1.08	1.09
Al3–O7	1.94	1.93	1.97	1.95	1.97	1.95	1.94	1.83	1.76	1.75	2.04	1.79
Al3–O8	1.75	1.75	1.75	1.74	1.74	1.74	1.81	1.79	1.95	1.93	1.73	1.79
Si2–O7	1.69	1.69	1.69	1.69	1.69	1.69	1.63	1.62	1.62	1.62	1.70	1.60
Si4–O8	1.61	1.61	1.61	1.61	1.61	1.61	1.62	1.59	1.68	1.68	1.59	1.58
Al3–C1	∞	∞	5.94	5.62	4.79	6.04	3.70	4.01	5.75	5.62	3.75	4.34
O6–O9	6.59	6.59	6.59	6.59	6.59	6.59	6.59	6.59	6.59	6.59	6.66	6.59
<HaC1H1			52.45	67.80	74.18	78.74	64.71	96.52	49.41	48.80	105.49	99.92
<O7C2H2			–	–	–	–	–	–	–	–	95.61	25.15
<O8Al3O7	85.50	85.30	84.93	84.70	85.11	84.54	88.14	89.83	85.69	85.80	87.36	89.72
<C1C2C3	123.53		123.67	123.79	123.67	123.59	124.44	124.38	123.40	123.55	117.26	124.40
<C1C2H2	119.22		118.75	119.13	118.75	119.10	118.39	115.37	119.42	119.32	107.68	115.40
<C3C2H2	117.26		117.54	117.07	117.54	117.31	117.15	120.23	117.17	117.10	106.71	120.20
<C6C1C2C3	1.4		1.50	0.90	0.09	2.22	1.14	6.26	2.72	0.60	17.10	–14.29
<H1C1C2H2	1.4		0.16	1.50	1.52	1.97	–33.06	–33.44	–	–	–	–

The labels for the structures are explained in Figs. 5 and 7.

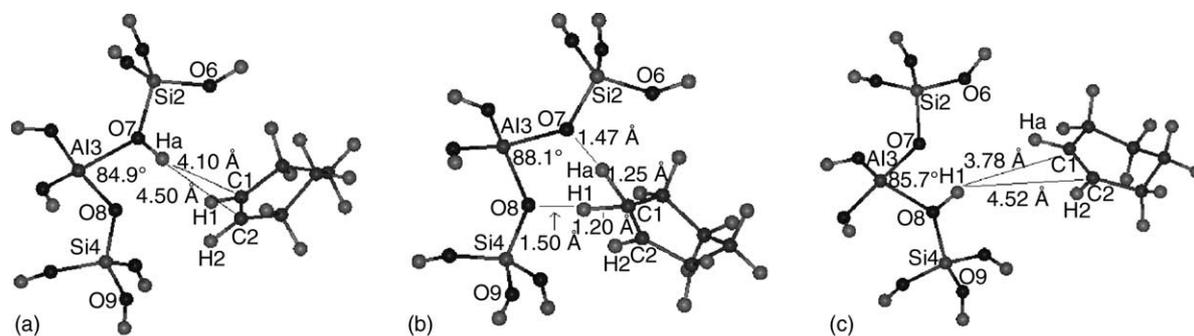


Fig. 2. Stationary points along the reaction coordinate for hydrogen exchange using the small cluster model: (a) adsorbed cyclohexene complex (3T_Ad_Ex); (b) transition state geometry (3T_TS_Ex); and (c) product of the exchange reaction (3T_Prod_Ex).

ture, the 3T-cluster, Fig. 1b, has similar structural parameters than the 10T-ring and, hence, is reminiscent of the HZSM-5 crystal. The most important structural parameters values for the 3T and 10T HZSM-5 models are shown in the first column of Table 1. In the same table, only one aluminium–oxygen distance (Al3–O7) has slightly changed (0.01 Å) in the 3T in comparison with the 10T-ring. The curvature of the cage-window remains invariable in both optimized models.

3.2. Hydrogen exchange

Fig. 2 shows the structures involved in the reaction of hydrogen exchange of cyclohexene catalyzed by the 3T HZSM-5 cluster model. In this reaction cyclohexene interacts with the zeolite model via its double bond side. In Fig. 2b, the calculated transition state, 3T_TS_Ex, for the hydrogen exchange reaction is displayed. The unique imaginary frequency, which has a value of $520.6i \text{ cm}^{-1}$, is identified as a translocation proton event between the zeolite catalyst and cyclohexene.

The 3T_TS_Ex was relaxed in the direction of the reaction coordinate to verify that it connected the adsorbed complex (3T_Ad_Ex) and the product complex (3T_Prod_Ex). The stable complexes related to this reaction pathway are shown in Fig. 2a for reactant, and Fig. 2c for product. In this case, the calculated activation barrier (E_{a1}) between the adsorbed complex (3T_Ad_Ex) and the TS complex (3T_TS_Ex) is 76.83 kcal/mol. A slightly stable physisorbed state of the cyclohexene molecule was found. However, given the difficulties of the exchange correlation functionals used in this work to deal with weak interactions, the presence of such a physisorbed state has to be regarded with caution. The cal-

culated adsorption energy, for the adsorbed (3T_Ad_Ex) and product (3T_Prod_Ex) complexes with respect to the FF reference energy, was -0.27 and -0.73 kcal/mol, respectively (see Table 2). The geometric structures for 3T_Ad_Ex and 3T_Prod_Ex correspond to a non-equidistant proton position with respect to the C–C double bond, as Table 1 shows. No important geometrical changes with respect to the FF reference were found between 3T_Ad_Ex and 3T_Prod_Ex complexes; the relevant values for these geometrical changes are shown in Table 1. On the other hand, the C–C double bond distance, and also some internal angles of the cyclohexene molecule for the transition state complex (3T_TS_Ex), have suffered important modifications, which provoked that the C1–C2 double bond distance changed from 1.34 to 1.36 Å, as well as the almost coplanar configuration of the dihedral angle was lost. The H1C1C2H2 angle changed from 1.4° to -33.06° . The new HaC1H1 angle formed in this 3T_TS_Ex complex is 64.7° showing a shift towards a sp^3 -like hybridization. In contrast to this, the C2 carbon has geometry close to a planar trigonal like a free carbenium ion. In summary, the cyclohexene environment for the transition state resembles a cyclohexene carbenium ion ($C_6H_{11}^+$). This is qualitatively supported by the Mulliken charge on the $C_6H_{11}^+$ group in the 3T_TS_Ex which is of +0.62 electrons. Table 3 displays the Mulliken charges for some atomic centers for the different complexes involved in this work.

In order to improve the model, the $C_6H_{11}^+$ moiety from the 3T_TS_Ex was embedded in the 10T-ring structure. The merged structure also corresponds to a TS complex, namely 10T_TS_Ex. Fig. 3b displays a schematic representation of the normal mode corresponding to the imaginary frequency

Table 2

Relevant energy differences, in kcal/mol, for the different complexes involved in the hydrogen exchange and proton addition to cyclohexene, employed BLYP/DNP level of theory

Reaction type	Adsorbed cyclohexene (Ad)		Transition state (TS)		Products (Prod)	
	3T_Ad	10T_Ad	3T_TS	10T_TS	3T_Prod	10T_Prod
Hydrogen exchange	-0.27	0.03	76.56	24.55	-0.73	3.34
Cyclohexene protonation	-0.95	0.95	35.03	43.64	20.18	25.75

All the values are calculated taking the non-interacting system as a point of reference.

Table 3
Mulliken charges of some atomic centers for the structures studied in this work

Parameter	FF		Adsorbed cyclohexene				Transition states				Products			
	3T	10T	3T_Ad.Ex	10T_Ad.Ex	3T_Ad.AlkoF	10T_Ad.AlkoF	3T_TS.Ex	10T_TS.Ex	3T_TS.AlkoF	10T_TS.AlkoF	3T_Prod.Ex	10T_Prod.Ex	3T_Prod.AlkoF	10T_Prod.AlkoF
q(O7)	-0.703	-0.711	-0.717	-0.708	-0.747	-0.728	-0.923	-0.922	-0.909	-0.920	-0.895	-0.902	-0.837	-0.906
q(Ha)	0.339	0.344	0.353	0.369	0.386	0.362	0.457	0.346	0.249	0.237	0.115 ^a	0.103 ^a	0.130	0.177
q(Al3)	1.162	1.154	1.163	1.153	1.161	1.151	1.184	1.186	1.173	1.164	1.157	1.153	1.192	1.151
q(O8)	-0.888	-0.895	-0.892	-0.902	-0.894	-0.901	-0.910	-0.916	-0.911	-0.918	-0.706	-0.708	-0.880	-0.897
q(C1)	-0.064	-	-0.091	-0.107	-0.120	-0.088	-0.570	-0.342	-0.229	-0.230	-0.101	-0.090	-0.176	-0.220
q(H1)	0.055	-	0.105	0.103	0.123	0.063	0.463	0.344	0.199	0.189	0.353	0.362	0.113	0.203
q(C2)	-0.064	-	-0.075	-0.099	-0.119	-0.081	-0.055	0.062	0.128	0.133	-0.069	-0.081	0.146	0.298
q(H2)	0.055	-	0.061	0.090	0.10	0.095	0.238	0.098	0.229	0.223	0.052	0.095	0.171	0.097
q(C3)	-0.162	-	-0.162	-0.174	-0.152	-0.183	-0.445	-0.209	-0.185	-0.211	-0.161	-0.183	-0.127	-0.218
q(H3)	0.084	-	0.080	0.119	0.080	0.105	0.231	0.158	0.164	0.147	0.081	0.105	0.096	0.174
q(H3i)	0.086	-	0.083	0.084	0.085	0.096	0.231	0.107	0.137	0.165	0.079	0.096	0.087	0.179
q(C4)	-0.151	-	-0.148	-0.164	-0.149	-0.168	-0.41	-0.159	-0.152	-0.255	-0.149	-0.168	-0.124	-0.187
q(H4)	0.076	-	0.073	0.070	0.073	0.090	0.215	0.076	0.095	0.159	0.072	0.090	0.076	0.142
q(H4i)	0.076	-	0.068	0.099	0.067	0.092	0.208	0.105	0.096	0.197	0.074	0.092	0.045	0.119
q(C5)	-0.151	-	-0.150	-0.146	-0.154	-0.145	-0.412	-0.152	-0.174	-0.15	-0.150	-0.141	-0.151	-0.157
q(H5)	0.076	-	0.072	0.056	0.069	0.058	0.214	0.068	0.094	0.076	0.074	0.076	0.071	0.087
q(H5i)	0.076	-	0.075	0.063	0.076	0.062	0.208	0.068	0.081	0.070	0.070	0.063	0.067	0.074
q(C6)	-0.162	-	-0.162	-0.153	-0.151	-0.157	-0.433	-0.167	-0.137	-0.157	-0.163	-0.150	-0.118	-0.150
q(H6)	0.084	-	0.082	0.068	0.083	0.068	0.246	0.095	0.098	0.077	0.089	0.070	0.077	0.089
q(H6i)	0.086	-	-0.083	0.083	0.084	0.080	0.238	0.129	0.109	0.141	0.082	0.082	0.068	0.109
q(Org)	0.000	-	-0.006	-0.008	-0.005	-0.013	0.624	0.627	0.802	0.811	0.302	0.318	0.451	0.816

^a Now the acidic proton is binding to O8.

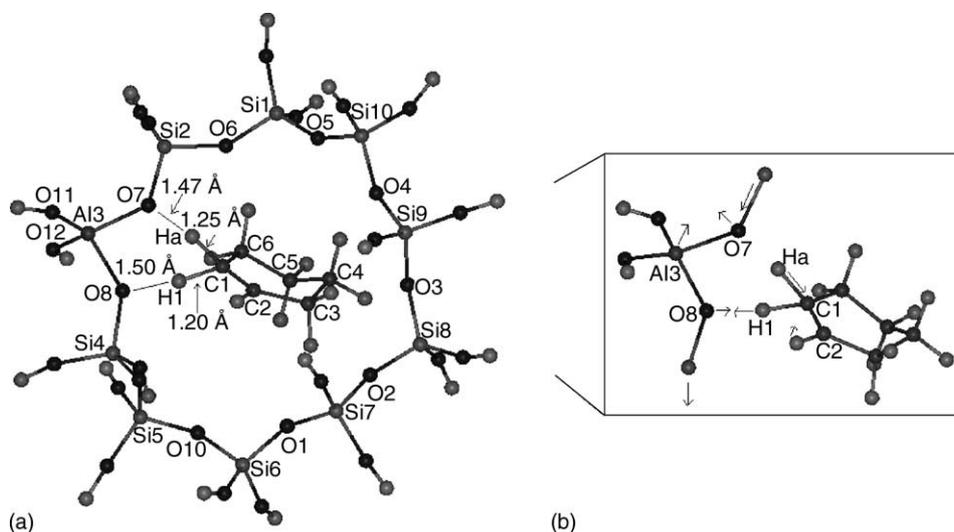


Fig. 3. Transition state geometry, in the ring structure model, involved in the hydrogen exchange reaction profile: (a) corresponds to the TS geometrical structure of 10T_TS_Ex complex and (b) schematically indicates the displacements associated to the imaginary frequency.

of vibration of the transition state, which has a value of $471.9i\text{ cm}^{-1}$. It can be observed that protonation of cyclohexene and proton back-donation to the zeolite cluster occurs in a single step. In this case, the embedding TS provokes a decrease of the activation energy of 32% with respect to the result obtained with the 3T-model, which is in the range reported elsewhere [21,41,42].

The 10T_TS_Ex complex was relaxed along the direction of the reaction coordinate to verify if there is a link of the adsorbed complex (10T_Ad.Ex) and the product complex (10T_Prod.Ex). No important differences were found with respect to the formed 3T-cyclohexene complexes. The comparison of the distances and angles for all the complexes involved in the hydrogen exchange reaction, using the two different models, are reported in Table 1. The differences between the isolated cyclohexene, the adsorbed and product

complexes (10T_Ad.Ex, 10T_Prod.Ex) are almost negligible. A comparison between Fig. 2a and c with Fig. 4a and b, leads to a difference in the final position of the cyclohexene in the 10T-model compared to the one obtained with the 3T-model. Cyclohexene is slightly closer to the zeolite model in 10T-structure (considering as reference the carbon atom C1, and the aluminum atom Al3) with respect to the 3T-structure (see Table 1).

The calculated activation barrier (E_{a2}) between the adsorbed complex (10T_Ad.Ex) and the TS complex (10T_TS.Ex) is of 24.52 kcal/mol. The calculated adsorption energies for the two structures, 10T_Ad.Ex and 10T_Prod.Ex, with respect to the FF, are 0.03 and 3.34 kcal/mol, but the poor performance of DFT for hydrocarbon adsorption energies in zeolites has been noted previously [22]. Nevertheless, the Mulliken charge on the $\text{C}_6\text{H}_{11}^+$ in the TS

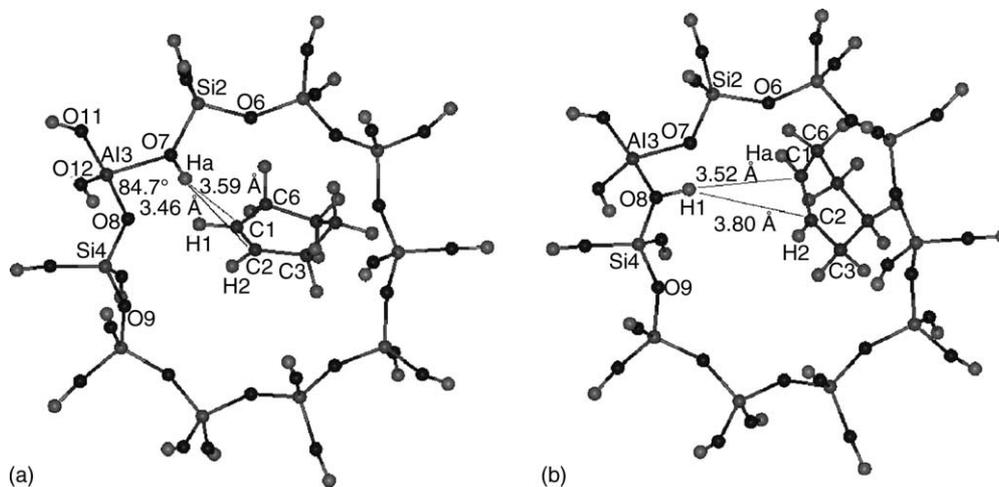


Fig. 4. Stationary points along the reaction coordinate for hydrogen exchange employed the ring structure model: (a) adsorbed cyclohexene complex (10T_Ad.Ex) and (b) exchange product of the reaction (10T_Prod.Ex).

complex (10T_TS.Ex) is +0.63 electrons, similar to the 3T-model.

3.3. Proton addition to double bond

The carbocation formed through olefin protonation has been described in literature [4]. This species is stabilized by the interactions with the catalyst surface, mainly because, upon protonation, an alkoxy bond between a carbon atom of the olefin and an oxygen atom of the zeolite catalytic site is formed. This alkoxy species has been identified as a ground state of a carbenium-ion like in zeolite systems [4,17]. Following this line, the second transition state found in this work corresponds to a proton addition reaction to the double bond in the hydrocarbon molecule and it is related to an alkoxy species formation.

The cyclohexene protonation reaction occurs through a concerted mechanism involving the transition state presented in Fig. 5b, namely, 3T_TS_AlkoF complex. The value for the unique imaginary frequency is $324.3i\text{ cm}^{-1}$, and it is identified with both, the motion of the Ha that is being transferred from the zeolite to the olefin, leading to the formation of a C–H bond (C1–Ha) and the motion of the carbon atom C2 towards to the oxygen atom O7, to form the covalent alkoxy bond, as shown in Fig. 5c. In addition, a positive charge transfer is induced to the protonated cyclohexene, $\text{C}_6\text{H}_{11}^+$, which has a value of +0.80 electrons, see

Table 3. The lost of the acidic proton Ha in the catalytic site is compensated by a negative charge on the zeolite framework.

The relaxation of the TS complex (3T_TS_AlkoF), in the direction of the reaction coordinate, connects with the adsorbed complex (3T_Ad_AlkoF) and with the product complex (3T_Prod_AlkoF), Fig. 5a and d, respectively. Such relaxation gives rise to the formation of an alkoxy bond between the zeolite and the hydrocarbon molecule, see Fig. 5d. The difference in energy of stabilization of the alkoxy species with respect to the TS complex (3T_TS_AlkoF) is 14.85 kcal/mol. Nevertheless, the alkoxy product (3T_Prod_AlkoF) is less stable than FF by 20.18 kcal/mol. Such destabilization of the alkoxy product is related to the restriction of the geometry of the cluster to simulate the HZSM-5 particular site [21,22]. The calculated activation barrier (E_{a3}), between the adsorbed complex (3T_Ad_AlkoF) and the TS complex (3T_TS_AlkoF) is 35.98 kcal/mol. As was previously pointed out, this value has to be taken with caution due to the failure of the exchange and correlation functional used in this work to describe weak interactions, the calculated adsorption energy for the 3T_Ad_AlkoF complex with respect to the FF is -0.95 kcal/mol , see Table 2. As expected for the small cluster 3T, the TS (3T_TS_AlkoF) involved in alkoxy species formation presents lower activation energy than the TS (3T_TS.Ex) for the hydrogen exchange reaction profile by 40.85 kcal/mol (see Table 2).

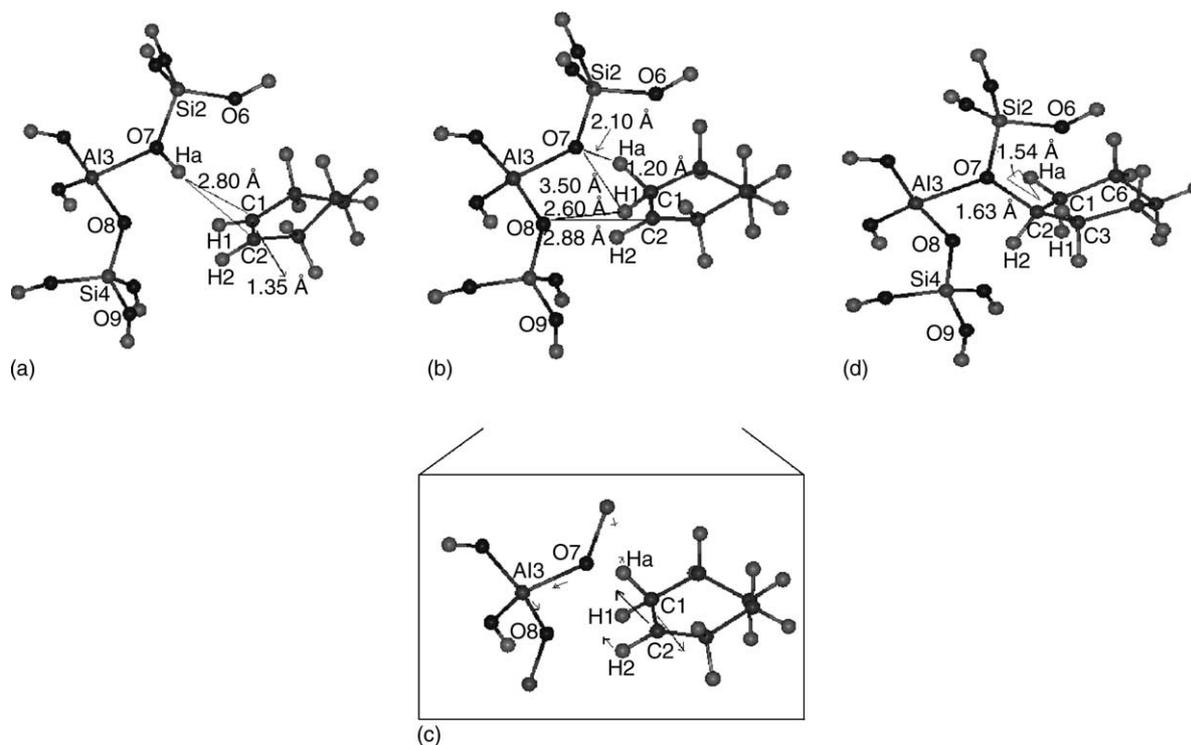


Fig. 5. Stationary points along the reaction coordinate for the alkoxy species formation using the small cluster model: (a) adsorbed cyclohexene complex (3T_Ad_AlkoF); (b) transition state geometry (3T_TS_AlkoF); (c) schematically indicates the displacements associated to the imaginary frequency of the 3T_TS_AlkoF complex and (d) alkoxy species formation as an active intermediate of the reaction (3T_Prod_AlkoF).

None notable geometrical differences have been found between the cyclohexene in the adsorbed complex (3T_Ad_AlkoF) and the cyclohexene as FF, as it is shown in Table 1. But, as expected, the geometry of the transition state complex, 3T_TS_AlkoF, and the alkoxy species, 3T_Prod_AlkoF, have suffered important changes. The values corresponding to the geometrical differences among the FF, 3T_Ad_AlkoF, 3T_Prod_AlkoF and 3T_TS_AlkoF configurations are shown in Table 1. The double bond distance C1–C2 changes from 1.34 Å in the FF to 1.42 Å in the TS complex (3T_TS_AlkoF) and to 1.55 Å in the alkoxy intermediate (3T_Prod_AlkoF). In addition, the almost coplanar configuration of the dihedral angle has been lost: the C6C1C2C3 dihedral angle changes from 1.4° to 6.26° and 17.1°. The HaC1H1 angle formed for the 3T_TS_AlkoF and the 3T_Prod_AlkoF is 96.5° and 105.5°, respectively, showing a larger shift towards a sp^3 -like hybridization with respect to the TS complexes (3T_TS_Ex and 10T_TS_Ex) for the hydrogen exchange profile. The bond distance between the oxygen and carbon atom, O7–C1, formed in the alkoxy species complex (3T_Prod_AlkoF) is 1.63 Å. This distance is in the range of the values reported for *sec*-2-butoxide [18], ethoxide [20,21], *n*-butoxide [18] and *tert*-butoxide [14,21] complexes. Similar change in the hybridization of the carbon atom C2 like C1 is observed for the alkoxy intermediate complex. The new O7C2H2 angle formed is 95.61°, as it is depicted in Fig. 5d. The alkoxy species formation (3T_Prod_AlkoF) stabilizes the charge separation from the TS complex (3T_TS_AlkoF) which is +0.45 electrons for the 3T_Prod_AlkoF. Such a value suggests that the nature of the alkoxy–zeolite bond is predominantly covalent, in agreement with literature [14,18,19,21,22].

Next, the $C_6H_{11}^+$ moiety from the TS complex (3T_TS_AlkoF) was embedded in the 10T-ring structure model, namely 10T_TS_AlkoF. The vibrational frequency of the embedded $C_6H_{11}^+$ in the 10T HZSM-5 ring structure also

corresponds to a TS complex. Fig. 6b schematically displays the normal mode displacements corresponding to the imaginary frequency of vibration of the transition state, which is $269.7i\text{ cm}^{-1}$. The imaginary mode is associated with the motion of the acidic hydrogen Ha towards carbon atom C1 for the C–H bond (C1–Ha) formation. But, in this case the vector of the carbon atom C2 does not point towards the direction of the oxygen atom O7, as in the 3T_TS_AlkoF complex case, as can be seen by comparing Figs. 5c and 6b.

The TS complex (10T_TS_AlkoF) was relaxed along the direction of the reaction coordinate to verify if there is a connection between the adsorbed complex (10T_Ad_AlkoF) and the product complex (10T_Prod_AlkoF), see Fig. 7. The calculated activation barrier (E_{a4}), between the 10T_Ad_AlkoF and 10T_TS_AlkoF structures is 42.79 kcal/mol. Again, a poor performance for hydrocarbon physisorption energies is obtained for the 10T_Ad_AlkoF complex and non-relevant differences between the isolated cyclohexene and the 10T_Ad_AlkoF have been found (see Table 1). Nevertheless, the intermediate species as a product (10T_Prod_AlkoF) is 17.89 kcal/mol more stable than the TS complex (10T_TS_AlkoF). Although, that intermediate species is destabilized in relation to the FF by 25.75 kcal/mol. The energy differences for the reaction profiles among the different complexes with respect to the FF are shown in Table 2.

As in the case of the 3T-model (3T_Prod_AlkoF), the intermediate species in the 10T-model (10T_Prod_AlkoF) suffer important changes, see Table 1 and Fig. 7b. The double bond distance C1–C2 changes from 1.34 in the FF to 1.45 Å in the alkoxy species (10T_Prod_AlkoF), and the almost coplanar configuration of the dihedral angle is lost: the C6C1C2C3 dihedral angle changes from 1.4° to -14.29° . The HaC1H1 angle formed for this intermediate (10T_Prod_AlkoF) is 99.9° , showing a smaller shift towards a sp^3 -like hybridization with respect to the 3T-model (3T_Prod_AlkoF). The dis-

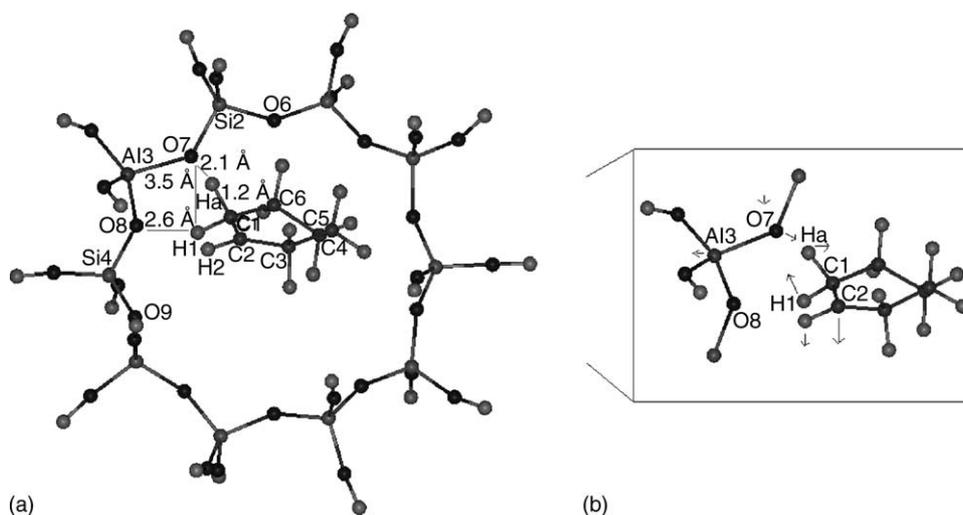


Fig. 6. Transition state geometry, for the protonation of cyclohexene in the ring structure model: (a) corresponds to geometrical structure of 10T_TS_AlkoF complex and (b) schematically indicates the displacements associated to the imaginary frequency.

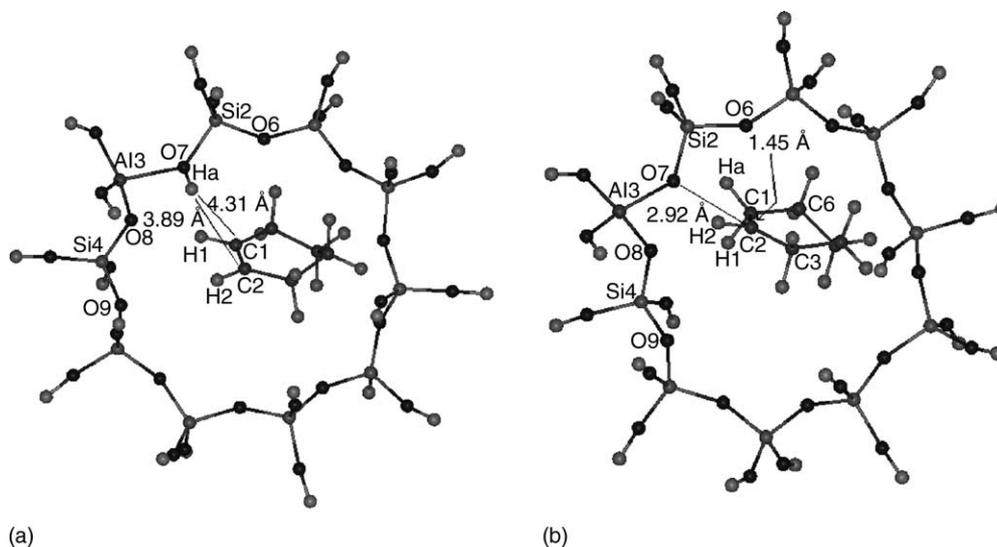


Fig. 7. Stationary points along the reaction, for the protonation of cyclohexene in the ring structure model: (a) adsorbed cyclohexene complex (10T_Ad_AlkoF) and (b) carbenium ion-like formation as an active intermediate (10T_Prod_AlkoF).

tance between the oxygen and carbon atom O7–C2 in the 10T_Prod_AlkoF complex is 2.92 Å.

In contrast to the result of the alkoxy species formation in the 3T-model (3T_Prod_AlkoF), for the formed species in the 10T-model (10T_Prod_AlkoF), the carbon atom C2 almost remains with sp^2 hybridization. The values for the C1C2H2, H2C2C3 and C1C2C3 angles are 115.4°, 120.2° and 124.4°, respectively (Table 1). On its part, the Mulliken charge on $C_6H_{11}^+$ for the 10T_Prod_AlkoF complex is +0.82 electrons, which is rather the same as in the TS complex (10T_TS_AlkoF).

All the structural changes between 3T_Prod_AlkoF and 10T_Prod_AlkoF complexes indicate that the 10T_Prod_AlkoF complex cannot be an alkoxy intermediary product, but it certainly is a more ionic intermediate species (carbenium ion-like), close to a carbenium ion nature. But in this case, the carbenium ion-like is characterized as a minimum in the PES by means of the frequency calculations and its relative position in the PES was confirmed by MP2/DZP(Dunning) single point calculations performed within the NWChem code [43]. The difference found between the two intermediates (alkoxy and carbenium ion-like) is related to the structural changes in the zeolite cluster models (3T and 10T-HZSM-5), as will be discussed in the next section.

3.4. Cluster model size effects

A reduction in the activation energy has been obtained for the hydrogen exchange by embedding of the TS geometry from the small cluster (3T_TS_Ex) into the ring structure (10T_TS_Ex). This reduction is in agreement with the observed results from other systems, in which the activation energy also decreases when the system is embedded in a bigger environment [21,41,42]. Nevertheless,

when the 3T_TS_AlkoF is embedded into the ring structure 10T_TS_AlkoF (for the proton addition reaction), the opposite behavior is observed, there is no activation energy reduction for the (3T_TS_AlkoF in 10T_TS_AlkoF) embedded system. On the other hand, comparing the stabilization energies for the active intermediaries (10T_Prod_AlkoF, 3T_Prod_AlkoF) with respect to the non-interacting systems, the energy for the 10T_Prod_AlkoF is 5.57 kcal/mol above of 3T_Prod_AlkoF. In contrast, the active intermediary stabilization in 10T_Prod_AlkoF is approximately 3 kcal deeper in energy than the 3T_Prod_AlkoF (see Table 2). This result is closely related to some important geometrical differences for the intermediates species involved in the two different cluster models (3T and 10T-HZSM-5).

In this respect, due to the fact that geometry relaxation is restricted to the (–SiOAlOHSi–) environment, the distance between the oxygen O6 and the oxygen O9 is 6.59 Å in most of the systems (Fig. 1). On its part, for the alkoxy product complex (3T_Prod_AlkoF) such a distance has been modified to 6.66 Å, see Table 1. Then, the geometrical relaxation of the small model allows a better fit of the covalent alkoxy species around the active site, due to the fact that the 3T does not have structural restriction like the 10T ring model, which is restricted by the rest of the zeolite framework. This indicates that the stabilization of the alkoxy species is very sensitive to the local geometry of the active site, as it has been reported elsewhere [18,20–23,41]. It is worthy noticing that the increase in the O9–O6 distance implies that the 3T-model is related to a model with a smaller curvature. Hence, the formation of alkoxy species as intermediary (as the case of 3T-model) is not allowed in the ring model, due to the steric constriction provided by the rest of the framework.

Now, by analyzing the cyclohexene in the 10T_Prod_AlkoF complex, it is found that it is closely related to the structural characteristics like the free car-

benium ion. The distance of 2.92 Å between the atom of carbon and oxygen (C2–O7) in the 10T_Prod_AlkoF is 1.29 Å longer than in 3T_Prod_AlkoF complex, what suggests that covalent binding between them is not achieved. Moreover, the charge separation is not stabilized by the carbenium ion-like in the ring structure (10T_Prod_AlkoF), and it remains like in the TS (10T_TS_AlkoF), around +0.80 electrons in both complexes. Nevertheless, the formation of the carbenium ion-like is characterized as a minimum on the PES and, thus, it can be considered a reactive intermediary, similar result has been reported recently [20]. On the other hand, a considerable energy cost, comparing the energy levels between the 10T_TS_AlkoF and 10T_TS_Ex complexes with respect to the non-interacting systems (FF), is obtained; the corresponding hydrogen exchange TS is lower by 19.1 kcal/mol than the one obtained from the TS for 10T_TS_AlkoF, as can be seen in Table 2. The energy difference can be related for the demanding energy to carbenium ion-like formation. It is expected that many species and mechanisms can be present in the addition of the proton to the olefinic double bond. In this work two of them have been studied. The proton exchange in the double bond of the cyclohexene molecule has not been studied before, and, unless appropriate deuterated species are used, the product and the reactive are the same. Moreover, in this reaction there is no formation of intermediate species to help in the characterization of this mechanism. Unfortunately, there is not experimental data for this specific reaction. Nevertheless, both mechanisms can be present in the reaction pathway, although according to the results in the ring model, the proton addition reaction has a considerable energy cost with respect to the proton exchange reaction.

To close this section we point out that the discussion of this section suggests the formation of the alkoxy compound as an active intermediary sensitive to the local structure of the active site, as it has been reported for other systems [4,18,20–23,41]. Nevertheless, when the alkoxy cannot be stabilized then the formation of a more ionic intermediate species (carbenium ion-like), close to a free carbenium ion nature could be an alternative in the reaction mechanism.

4. Conclusions

In the case of the 3T-HZSM-5-cyclohexene interaction, an alkoxy species (3T_Prod_AlkoF) was found to be more stable by 15.80 kcal/mol than the TS (3T_TS_AlkoF) complex, but less stable by 20.18 kcal/mol than the non-interacting system. The hydrogen exchange reaction between the Ha and the cyclohexene molecule currently presented has been dealt in a non-traditional sense. This has been taken as a comparative result in the study of proton addition to the double bond, which is also important. In this concern, as expected, by embedding the TS geometry from the small cluster (3T_TS_Ex) into the ring structure (10T_TS_Ex), a reduction in the activation energy for the hydrogen exchange has been obtained.

When the 3T_TS_AlkoF from the protonation of the cyclohexene is embedded into the ring structure 10T_TS_AlkoF a contrary behavior is observed. This result was related to some geometrical differences for the intermediate products when the cyclohexene interacts with the two different cluster models (3T and 10T-HZSM-5). The geometrical relaxation of the small model (–SiOAlOHSi–) environment, allows the necessary structural changes to accommodate the covalent alkoxy species around the active site. This becomes more difficult when the active site in the catalyst is restricted by the rest of the framework, like in the ring model; hence, the sensibility of the alkoxy product stabilization depends on the local geometry of the active site. Then, the correct representation of the zeolite within the cluster model approach, at least, has to involve one ring structure to take account the curvature effects.

Formation of a more ionic intermediate species, close to a free carbenium ion in nature, is an alternative for the TS stabilization, when the alkoxy species, as a stable reactive intermediate, is not possible. However, one must also notice that, the carbenium ion-like formation and stabilization is the most demanding energy process during the proton addition reaction to the double bond of cyclohexene molecule although it is comparable to the proton exchange reaction for the ring model.

Acknowledgements

A. Cuán acknowledges the Mexican Institute of Petroleum and CONACYT-México for the Ph.D. scholarship. NWChem Version 4.5 as developed and distributed by Pacific Northwest National Laboratory, Richland, WA, USA, and funded by the U.S. Department of Energy, was used to obtain some of the results in this work.

References

- [1] J. Scherzer, Catal. Rev.-Sci. Eng. 31 (1989) 215.
- [2] W. Wojcechowski, A. Corma, Catalytic Cracking: Catalysts, Chemistry and Kinetics, Dekken, New York, 1986.
- [3] V.B. Kazansky, Catal. Today 51 (1999) 419.
- [4] R.J. Gorte, D. White, Top. Catal. 4 (1997) 57.
- [5] A.G. Stepanov, M.V. Luzgin, V.N. Romannikov, K.U. Zamaraev, Catal. Lett. 24 (1994) 271.
- [6] J.N. Kondo, L. Shao, F. Wakabayashi, K. Domen, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 9314.
- [7] S. Yang, J.N. Kondo, K. Domen, Catal. Today 73 (2002) 113.
- [8] S. Yang, J.N. Kondo, K. Domen, Stud. Surf. Sci. Catal. 135 (2001) 12.
- [9] N.D. Lazo, B.R. Richardson, P.D. Schettler, J.L. White, E.J. Munson, J.F. Haw, J. Phys. Chem. 95 (1991) 9420.
- [10] H. Ishikawa, E. Yoda, J.N. Kondo, F. Wakabayashi, K. Domen, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 5681.
- [11] A.M. Rigby, G.J. Kramer, R.A. van Santen, J. Catal. 170 (1997) 1.
- [12] J.M. Martínez-Magadán, A. Cuán, M. Castro, Int. J. Quant. Chem. 88 (2002) 750.
- [13] R.A. van Santen, Catal. Today 30 (1997) 377.

- [14] R.J. Correa, C.J.A. Mota, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 375.
- [15] J. Sauer, M. Sierka, F. Haase, ACS Symposium Series 721, American Chemical Society, Washington, 1999, 358 pp.
- [16] A.M. Rigby, M.V. Frash, *J. Mol. Catal. A* 126 (1997) 61.
- [17] M.T. Aronson, R.J. Gorte, W.E. Fameth, *J. Catal.* 105 (1987) 455.
- [18] M. Boronat, C.M. Zicovich-Wilson, P. Viruela, A. Corma, *Chem. Eur. J.* 7 (2001) 1295.
- [19] H. Soscun, J. Hernández, O. Castellano, F. Arrieta, F. Ruetter, A. Sierralta, F. Machado, M. Rosa-Brusin, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 192 (2003) 63.
- [20] M. Boronat, P.M. Viruela, A. Corma, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 3300.
- [21] M. Boronat, M.C. Zicovich-Wilson, P. Viruela, A. Corma, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 11169.
- [22] S.A. Zygmunt, L.A. Curtiss, P. Zapol, L.E. Iton, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 1944.
- [23] X. Rozanska, R.A. van Santen, T. Domuth, H. Hutschka, J. Hafner, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 1309.
- [24] M. Hunger, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 39 (1997) 345.
- [25] U.A. Sedran, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 36 (1994) 405.
- [26] V.J. Rao, N. Prevost, V. Ramamurthy, M. Kojima, L.J. Johnston, *Chem. Commun.* (1997) 2209.
- [27] A. Moissette, S. Marquis, I. Gener, C. Brémard, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 5690.
- [28] M.T. Aronson, R.J. Gorte, W.E. Fameth, D. White, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 840.
- [29] P.B. Venuto, E.L. Wu, *J. Catal.* 15 (1969) 205.
- [30] H. van Bekkum, E.M. Flanigen, J.C. Jansen, *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 58, Elsevier, Amsterdam, 1991, p. 15.
- [31] M.A. den Hollander, M. Wissink, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. A* 223 (2002) 85.
- [32] W.E. Fameth, R.J. Gorte, *Chem. Rev.* 95 (1995) 615.
- [33] (a) A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 2547;
(b) C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 786.
- [34] B. Delley, D.E. Ellis, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 1949.
- [35] DMol³ Module of Cerius2, Accelrys Corp., San Diego, CA, 2003.
- [36] J.B. Nicholas, *Top. Catal.* 4 (1997) 157.
- [37] J.M. Martínez-Magadán, S. Meléndez-Mercado, R. Santamaría, *Chem. Phys. Chem.* 11 (2001) 694.
- [38] D.H. Olson, G.T. Kokotailo, S.L. Lawton, W.M. Meier, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 2238.
- [39] J. Datka, M. Boczar, P. Rymarowics, *J. Catal.* 114 (1988) 368.
- [40] F. Haase, J. Sauer, *Micropor. Mesopor. Mater.* 35 (2000) 379.
- [41] A.M. Vos, X. Rozanska, R.A. Shchoonheydt, R.A. van Santen, H. Hutschka, J. Hafner, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 2797.
- [42] J.M. Vollmer, T.N. Truong, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 6308.
- [43] High Performance Computational Chemistry Group, NWChem, A Computational Chemistry Package for Parallel Computers, Version 4.5, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, WA, USA, The basis set used was the internal DZP(Dunning).

A philicity based analysis of adsorption of small molecules in zeolites

ANGELES CUÁN^{1,2}, MARCELO GALVÁN^{1,3,*}, PRATIM KUMAR CHATTARAJ^{1,4,*}

¹Departamento de Química, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, AP 55-534, México DF, 09340, México

²Present address: Programa de Ingeniería Molecular, Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Lázaro Cárdenas 152, México DF, 07730, México

³Theory of Condensed Matter Group, Cavendish Laboratory, University of Cambridge, Cambridge CB3 0HE, UK

⁴Department of Chemistry, Indian Institute of Technology, Kharagpur 721302, India

Abstract. Adsorption of small molecules like CH₄, CO and NH₃ into the acid sites of zeolites is analysed as an interaction between an electrophile and a nucleophile. Global reactivity descriptors like softness and electrophilicity, and local reactivity descriptors like the Fukui function, local softness and local philicity are calculated within density functional as well as Hartree–Fock frameworks using both Mulliken and Hirshfeld population analysis schemes. The HSAB principle and the best electrophile–nucleophile combination suggest that the reaction between the NH₃ and Brønsted acid site of the zeolite is the strongest. Interaction between the zeolite and a small probe molecule takes place through the most electrophilic atom of one with the most nucleophilic atom of the other. This result is in conformity with those provided by the frontier orbital theory and the local HSAB principle.

Keywords. Density functional theory; Hartree–Fock calculations; Global and local reactivity descriptors; HSAB principle; electrophile; nucleophile.

1. Introduction

There has been an upsurge of interest in recent years in understanding the catalysis phenomenon using zeolites. Most of these studies^{1–8} highlight the creation of Brønsted acid sites owing to the substitution of silicon by aluminum in the tetrahedral units of the zeolite framework. It is important to know the variation of reactivity and selectivity in those acid sites when small molecules like CH₄, CO and NH₃ get adsorbed there, in order to have a better understanding of the associated catalytic activity. Recently, Deka *et al*⁸ have studied this aspect using local softness.

Density functional theory^{9,10} (DFT) has been found to be quite successful in analysing chemical reactivity and selectivity. While global quantities like electronegativity^{11,12} (\mathbf{c}), hardness^{13–15} (\mathbf{h}), and electrophilicity index¹⁶ (\mathbf{w}) take care of the reactivity, the selectivity of each atomic site in a molecule is characterized by local quantities like the Fukui function^{17,18} ($f(\mathbf{r})$), local softness¹⁹ ($s(\mathbf{r})$) and philicity²⁰ ($\mathbf{w}(\mathbf{r})$).

Various electronic structure principles involving the global reactivity descriptors exist. The important one for the present study is the hard-soft acid-

base^{13,21} (HSAB) principle which states that “hard acids like to coordinate with hard bases and soft acids with soft bases for both their kinetic and thermodynamic properties”. A local version of this principle is also available²² through the matching of local softness values. An electrophile–nucleophile interaction can become favorable between two molecules with high and low electrophilicity indices respectively so that the former is a better electrophile and the latter may be considered as a better nucleophile.¹⁶ Corresponding philicities²⁰ may be used in analysing the specific site-site interactions.

In the present work, we study the nature of adsorption of small molecules like CH₄, CO and NH₃ inside the zeolite framework especially into the Brønsted acidic hydrogen atomic sites. We use the global electrophilicity and local philicity for this purpose. Theoretical background is provided in §2 and in §3 we present the computational details. Results are discussed in §4 and §5 contains some concluding remarks.

2. Theoretical background

Electronegativity¹¹ (\mathbf{c}), and hardness¹³ (\mathbf{h}), for an N -electron system with total energy E , are defined as follows:

*For correspondence

$$\mathbf{c} = -\mathbf{m} = -(\partial E/\partial N)_{v(\mathbf{r})}, \quad (1)$$

$$\mathbf{h} = (1/2)(\partial^2 E/\partial N^2)_{v(\mathbf{r})} = (1/2)(\partial \mathbf{m}/\partial N)_{v(\mathbf{r})} \quad (2)$$

where \mathbf{m} and $v(\mathbf{r})$ are chemical and external potentials, respectively. The global softness (S) is the following inverse of hardness,⁹

$$S = 1/2\mathbf{h} = (\partial N/\partial \mathbf{m})_{v(\mathbf{r})}. \quad (3)$$

The electrophilicity index (\mathbf{w}) is introduced by Parr *et al*¹⁶ as follows:

$$\mathbf{w} = \mathbf{m}^2/2\mathbf{h}. \quad (4)$$

Local quantities are important in gaining insights into the reactivity and selectivity of a specific site in a molecule.

The Fukui function¹⁷ or the frontier function captures the essence of Fukui's frontier orbital theory²³ and is defined as

$$f(\mathbf{r}) = (\partial \mathbf{r}(\mathbf{r})/\partial N)_{v(\mathbf{r})} = (d\mathbf{m}/d_v(\mathbf{r}))_N. \quad (5)$$

Owing to the discontinuities in the plot of $\mathbf{r}(\mathbf{r})$ versus N there exists three different types of Fukui functions,¹⁷ namely,

$$f^+(\mathbf{r}) = \mathbf{r}_{N+1}(\mathbf{r}) - \mathbf{r}_N(\mathbf{r}), \quad \text{for nucleophilic attack} \quad (6a)$$

$$f^-(\mathbf{r}) = \mathbf{r}_N(\mathbf{r}) - \mathbf{r}_{N-1}(\mathbf{r}), \quad \text{for electrophilic attack} \quad (6b)$$

$$f^0(\mathbf{r}) = \mathbf{r}_{N+1}(\mathbf{r}) - \mathbf{r}_{N-1}(\mathbf{r})/2, \quad \text{for radical attack} \quad (6c)$$

where $f_N(\mathbf{r})$ is the electron density of the N -electron ($N \equiv N-1, N, N+1$) species. Substituting these electron densities by respective electron populations (q_k) on the atomic site k of the molecule one can define the corresponding condensed-to-atom variants as,

$$f_k^a; \mathbf{a} = +, -, \text{ and } 0 \quad (7)$$

where $\mathbf{a} = +, -, \text{ and } 0$ represent nucleophilic, electrophilic, and radical attacks respectively.

The local softness is given by⁹

$$s(\mathbf{r}) = (\partial \mathbf{r}(\mathbf{r})/\partial \mathbf{m})_{v(\mathbf{r})} = (\partial \mathbf{r}(\mathbf{r})/\partial N)_{v(\mathbf{r})}$$

$$(\partial N/\partial \mathbf{m})_{v(\mathbf{r})} = f(\mathbf{r})S, \quad (8a)$$

$$S^a(\mathbf{r}) = f^a(\mathbf{r})S, \quad (8b)$$

$$s_k^a = f_k^a S. \quad (8c)$$

The philicity is defined as²⁰

$$\mathbf{w}(\mathbf{r}) = \mathbf{w}f(\mathbf{r}), \quad (9a)$$

and hence

$$\mathbf{w}^a(\mathbf{r}) = \mathbf{w}f^a(\mathbf{r}) \quad (9b)$$

and

$$\mathbf{w}_k^a = \mathbf{w}f_k^a. \quad (9c)$$

Since these quantities are products of one local and one global reactivity descriptors, they are supposed to explain the intermolecular interactions as well.

“Recently Roy and coworkers^{24,25} have tried to check the reliability of the philicity index along with its global counterpart (claimed to be the negative of chemical potential). He has shown²⁴ that the philicity properly explains the intermolecular reactivity in most cases for a series of carbonyl compounds although the global electrophilicity fails in many cases. He claims that the relative electrophilicity, originally introduced to avoid negative values of condensed softness,²⁶ is the most reliable intramolecular reactivity index. His claim is based on the results on the same set of molecules considered in their old paper.²⁷ Recently relative electrophilicity has been criticized by several authors²⁸ including the manipulation mentioned by Roy himself.²⁹ Moreover, counter to the claim of Roy *et al*²⁵, in the Ref. 11 of his paper²⁴ and in many other papers by Contreras, Perez, Fuentealba, Chatterjee, Toro-Labbe and others³⁰⁻³³ it has been pointed out that the relative electrophilicity^{24,27} is less universal than the local electrophilicity and also unlike the latter, the former does not provide the proper normalization apart from the fact that it is not trustworthy in interpreting intermolecular interactions. Obviously philicity (like local softness) cannot provide more reliable intramolecular reactivity (when only one molecule is considered) than that is obtainable from the Fukui function but for the cases where the

molecule is undergoing an intramolecular process like vibration, rotation, rearrangement and/or interaction with a solvent or an external field where both the local and the global descriptors change during the physico-chemical process. The constancy of the external potential is generally tacitly assumed in all such cases. The philicity is, however, not less reliable than the Fukui function and the local softness. In addition philicity and local softness contain information about global electrophilicity and global softness respectively. As shown rather trivially their relative electro(nucleo)philicity^{24,27} is also identical with the corresponding relative Fukui function³⁰ for the same molecule even for the various intramolecular physico-chemical processes described above and hence does not warrant any additional significance when intramolecular reactivity is analyzed.³⁴

His analytical proof based on his (15), does not contain any extra information than the (13) (see also the lines surrounding it) of the original paper of Chattaraj *et al.*²⁰ and his confusion is the result of the improper perusal of that paper (see the point 5 towards the end of ref. 20). The relative electro(nucleo)philicity treats the anions and the cations at par but the anions are known to require a more sophisticated technique than the cations to produce the same quality wavefunctions. The argument²⁵ of its being less sensitive to basis set and correlation effects is handwaving. Also the analysis of the radical reactions using these descriptors is not straightforward. Philicity and local softness respectively would be better intermolecular reactivity indices (since a product of a global and a local indices) than the Fukui function to analyze electrophile–nucleophile interactions and hard–soft interactions. It may be noted that the numerical results should be taken with care because, as it is well known to the experts in the field of chemical reactivity, the calculation of the Fukui function involves the inherent inadequacies associated with different population analysis schemes/frozen core approximation/finite difference approximation, etc. and the approximations involved in the calculation of the global quantities like relaxation/symmetry/basis set/Koopmans' theorem etc. to provide wrong trends in both intramolecular and intermolecular reactivity studies not necessarily originating from the improper definitions of the various global and local reactivity parameters. Incidentally their claim^{24,35} of guaranty of non-negative Fukui functions from Hirshfeld population analysis scheme has been provided with a counterexample recently.³⁶ Moreover, a given reac-

tivity descriptor may provide better result in comparison to other for a specific set of molecules and may give worse result for the other set. Incidentally the types of molecules on which the relative electro(nucleo)philicity are calculated so far (see refs 24, 25, 27, 29, 35 and other related references) are very limited and are by no means representative of the wide variety of organic molecules and hence it is premature to claim their descriptor to be the most reliable.²⁴ Since philicity and local softness are defined through a decomposition of the corresponding global quantities, local descriptors will definitely reflect the corresponding global reactivity, as opposed to the conclusion drawn by Roy,²⁴ if one takes care of all the atomic sites. Of course the major contribution will come from the most reactive site(s). Similar analysis on the connection between local and global properties has been carried out by Legon³⁷ as discussed in reference 30 in the context of electrophilicity supporting our argument. During an electrophile–nucleophile interaction process, when two reactants approach each other from a large distance they see each other's global electrophilicities without any idea about their local counterparts. One with the larger electrophilicity will behave as an electrophile and the other as a nucleophile. The most electrophilic site of the electrophile will prefer to interact with the most nucleophilic site of the nucleophile. It may be noted that the atom with the maximum value of the local electrophilicity in the electrophile may not necessarily have larger local electrophilicity value than that of the most electrophilic atom in the nucleophile. A similar situation will arise during hard–soft interaction and will show that the local HSAB principle may not be always in conformity with its global counterpart. If two molecules with different electronegativities (first order effect) approach each other there will be electron transfer between them even if their hardness (second order effect) values are far removed and it is not a violation of the HSAB principle. The Fukui function and all other related descriptors like local softness and philicity may not provide reasonable trends for the hard–hard reactions where charge based descriptors are known to be more appropriate.³⁸ Counter to what is claimed by Roy,²⁴ philicity has been shown³⁹ to be a reliable descriptor of intramolecular reactivity as well. Menezes *et al.*³⁹ have shown that the philicity model is better than the Li-Evans⁴⁰ model and is as reliable as the newly proposed empirical local hardness³⁹ in explaining the orientation of the electrophilic aromatic

substitution, addition reaction, alkylation and acylation of lithium enolates. The reliability of philicity and related descriptors *vis-à-vis* that of relative electrophilicity has been analyzed in some more recent papers^{21,30,32,41,42} where the superiority of the former has been highlighted.

In order to avoid misconceptions^{24,25} the relative electro(nucleo)philicity is compared⁴³ with philicity for all the molecules considered in references 24 and 25 using same population analysis schemes, same global and local reactivity descriptors, by grouping the molecules as they did, and by analysing in the same line as they did to show that philicity is better than relative electro(nucleo)philicity when the intermolecular reactivity trends are considered and there is hardly any preference of one above the other as far as the intramolecular reactivities are concerned. On the contrary philicity concept has got some advantages over the other concept.”⁴³

3 Computational details

Zeolite is modeled as a trimer cluster (3T) which has been shown^{1,8,44} to be sufficient in representing the Brønsted acid sites of the zeolites and the adsorption of small probe molecules therein. The geometries of the cluster as well as CH₄, CO and NH₃ are optimized using DFT method with Becke,⁴⁵ Lee–Yang–Parr (BLYP)⁴⁶ functional and a double- ζ numerical polarized (DNP) basis set⁴⁷ from DMol³ computer program coupled in the Accelrys package.⁴⁸ The population analysis is performed under the Hirshfeld⁴⁹ scheme.

Using finite difference approximation for the small change in the number of the particles, we can approximate the \mathbf{m} , \mathbf{h} , S and \mathbf{w} as

$$\mathbf{m} = -((IP + EA)/2), \quad (10)$$

$$\mathbf{h} = (IP - EA)/2, \quad (11)$$

$$S = 1/(IP - EA), \quad (12)$$

$$\mathbf{w} = \mathbf{m}^2/2\mathbf{h}. \quad (13)$$

Equations (6a)–(6c) have been condensed to an atom-in-molecule (AIM) resolution by Yang and Mortier.³⁵

$$f^+ = q_{N^0} - q_{N^{0+1}} \quad (14a)$$

$$f^- = q_{N^{0-1}} - q_{N^0} \quad (14b)$$

$$f^0 = (q_{N^{0-1}} - q_{N^{0+1}})/2, \quad (14c)$$

where q is the atomic charge in the molecule. But in our case instead of ± 1 electron, ± 0.1 electron was used by the DMol³ program.⁴⁸ Equations (8c) and (9c) for the local softness and local philicity can be approximate under this scheme employing (14a)–(14c). Then, we can write

$$s^+ = f^+S, \quad (15a)$$

$$s^- = f^-S, \quad (15b)$$

$$s^0 = f^0S, \quad (15c)$$

and

$$\mathbf{w}^+ = \mathbf{w}f^+, \quad (16a)$$

$$\mathbf{w}^- = \mathbf{w}f^-, \quad (16b)$$

$$\mathbf{w}^0 = \mathbf{w}f^0. \quad (16c)$$

For completeness, the supporting information includes results obtained at the Hartree–Fock level using the 6-31G** basis set within the Gaussian 98 program.⁵¹

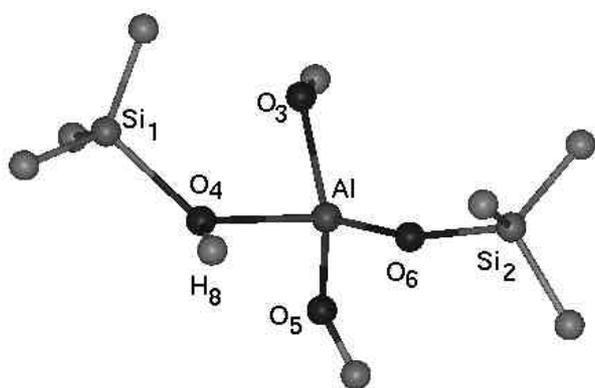
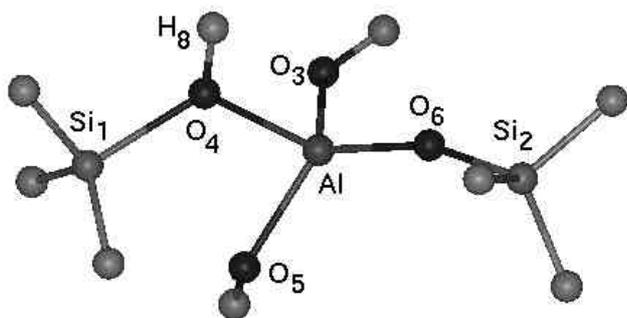
4. Results and discussion

Two different minimum energy structures are obtained for the 3T cluster at BLYP/DNP level of theory as shown in the figures 1 and 2. Pertinent geometrical parameters of these clusters are provided in table 1. Bond lengths and bond angles of one of them compare very well with those reported by Deka *et al.*⁸

Table 2 contains the global reactivity parameters; chemical potential, global softness and global electrophilicity for 3T clusters, CH₄, CO and NH₃. The strongest interaction is between the zeolite and NH₃ according to the HSAB principle since they are the two softest species considered here as per their global softness values. It is important to note that the zeolite is a better electrophile and NH₃ is a better nucleophile (poorer electrophile) and hence will have strong interaction. Since CO is a better electrophile than the zeolite its nucleophilic character may not be properly ascertained during its reaction with the zeolite as hinted by others.⁵

Table 1. Pertinent geometrical parameters of 3T cluster calculated using DFT method at BLYP/DNP level of theory.

Parameter	3T cluster-1(*)	3T cluster2 (*)	3T (**)
<i>Bond lengths (Å)</i>			
O ₄ -H ₈	0.975	0.973	0.973
Si-O ₄	1.740	1.746	1.745
Al-O ₄	1.990	1.979	1.976
Al-O ₃	1.738	1.739	1.739
Al-O ₅	1.750	1.756	1.756
Al-O ₆	1.744	1.738	1.738
<i>Bond angles (deg)</i>			
Si-O ₄ -Al	122.7	121.2	122
Si-O ₄ -H ₈	116.8	117.3	117
Al-O ₄ -H ₈	113.8	121.2	121

*Present work; **From Deka *et al*⁸**Figure 1.** 3T H-ZSM-5 cluster model (3T cluster-1) used to simulate the active site of the H-ZSM-5 zeolite. It contains three tetrahedral units.**Figure 2.** 3T cluster model (3T cluster-2) used to simulate the active site of the zeolite. It contains three tetrahedral units. Bond lengths and bond angles compare well with that reported by Deka *et al*.⁸

Various local quantities like the Fukui function, local softness and local philicity are presented in table 3. Apart from the silicon-1 site, the acidic hydrogen (H₈) site in the zeolite is the most reactive, the soft-

Table 2. Global reactivity descriptors for the zeolite cluster and molecules (in atomic units), using finite difference approximation for the small change in the number of particles (± 0.1 electron), at BLYP/DNP level of theory.

System	Chemical potential	Global softness	Global electrophilicity
3T cluster-1	-0.14759	4.99226	0.10874
3T cluster-2	-0.14855	4.96396	0.10954
CH ₄	-0.15472	2.43032	0.05818
CO	-0.19570	3.30739	0.12667
NH ₃	-0.11594	3.89747	0.05239

est and the most apt for nucleophilic attack. The philicity values of N in NH₃ and of C in CH₄ and CO are the largest and these sites are preferable for adsorption into the H₈-site of the zeolite, through favorable electrophile-nucleophile interactions, complementing a local HSAB result²² reported by Deka *et al*⁸ who have shown through the calculations of interaction energy that the local HSAB principle should be realized via a softness-matching criterion rather than a Fukui function matching criterion as the confusion was there before.⁵ It is important to note that the Fukui function and local softness provide different trends⁸ as will be the case with philicity.²⁰ Respective criteria are based on three different chemical theories of reactivity and selectivity, viz., preferred interactions are through maximum Fukui function sites (frontier electron theory), hard-hard or soft-soft sites (local HSAB principle) and maximum electrophilic site of the electrophile-maximum nucleophilic site of the nucleophile (best electrophile-nucleophile interactions). Philicity based study is somewhat better in the sense that it can account for most of the cases studied here as opposed to several

Table 3. Condensed Fukui function, local softness and local philicity values for the zeolite cluster and molecules (in atomic units). The quantities are calculated by means of a finite-difference approximation (± 0.1 electron) calculated using DFT Method (BLYP/DNP) and Hirshfeld population scheme.

System	Fukui function	Local softness	Local philicity
<i>3T cluster-1</i>	f^+	s^+	w^+
H ₈	0.14500	0.72388	0.01577
Al	0.06800	0.33947	0.00739
O ₃	0.01400	0.06989	0.00152
O ₄	0.07700	0.38440	0.00837
O ₅	0.02400	0.11981	0.00261
O ₆	0.00400	0.01997	0.00043
Si ₁	0.30300	1.51265	0.03295
Si ₂	0.04100	0.20468	0.00446
<i>3T cluster-2</i>	f^+	s^+	w^+
H ₈	0.16900	0.83891	0.01851
Al	0.07800	0.38719	0.00854
O ₃	0.02400	0.11914	0.00263
O ₄	0.07700	0.38222	0.00843
O ₅	0.02000	0.09928	0.00219
O ₆	0.00400	0.01986	0.00044
Si ₁	0.27500	1.36509	0.03012
Si ₂	0.03700	0.18367	0.00405
<i>CH₄</i>	f^-	s^-	w^-
C	0.30800	0.74854	0.01792
H	0.17300	0.42045	0.01007
<i>CO</i>	f^-	s^-	w^-
C	0.69700	2.30525	0.08829
O	0.30300	1.00214	0.03838
<i>NH₃</i>	f^-	s^-	w^-
N	0.52500	2.04617	0.02750
H	0.15800	0.61580	0.00828

violations in the proper softness matching (on local HSAB) criterion as seen in the present work as well as that of Deka *et al.*⁸ Philicity results are in conformity with frontier orbital theory since the interactions between sites of maximum Fukui function values (hence the most reactive) are most favorable according to their philicity values also although with different w values, but counter to that claimed by Deka *et al.*⁸ regarding the Fukui function. Similar analysis on adsorption of CO, NH₃ and H₂O in faujasite x -type zeolite was made by Krishnamurty *et al.*⁵ using local HSAB principle which provided similar quantitative results on a qualitative basis. Before the related work by Deka *et al.*⁸ a quantitative extension of that study⁵ to calculate interaction energies between zeolite and N₂, CO₂ and CO was also reported⁶. These results are interesting although the minimization of a local grand potential²² and use of an adjustable parameter made this analysis weak⁵².

The quantities calculated with the HF/6-31G**//BLYP/DNP procedure by using both finite-difference and Koopmans' approximations with Mulliken as well as Hirshfeld charges are provided as supporting information. In most of the cases the active sites of the zeolite (H₈), CH₄ (C), CO (C) and NH₃ (N) are properly accounted for. In the present work, mainly Hirshfeld population is used because Mulliken population provides negative values for the local quantities like the Fukui function, local softness and local philicity in many cases as in ref. [8].

5. Concluding remarks

Different global and local density functional theory based descriptors are calculated for understanding the nature of interaction, reactivity and selectivity associated with the adsorption of small molecules such as CH₄, CO and NH₃ to the Brønsted acidic

sites of zeolites. Interaction between the zeolite and NH_3 is the strongest because it results from the combination of two softest species as well as between the best electrophile and the nucleophile. The N atom in NH_3 and the C atoms in CH_4 and CO are most active towards adsorption to the acid sites of the zeolite. Philicity concept, frontier orbital theory and local HSAB principle provide identical inferences based on local philicities, Fukui functions and local softnesses.

Acknowledgements

Authors thank the Mexican Institute of Petroleum for facilities, M G thanks CONACYT-México for financial support and A C acknowledges the Mexican Institute of Petroleum and CONACYT-México for the Ph D scholarship. We would like to thank the reviewers for making very constructive criticisms especially for suggesting us to compare the relative merits and demerits of philicity in comparison to those of relative electrophilicity. Thanks are also due to Mr U Sarkar and Mr D R Roy for their help in the manuscript preparation.

References

- (a) van Santen R A and Kramer G J 1995 *Chem. Rev.* **95** 637; (b) Kramer G J van Santen R A, Emeis C A and Nowak A K 1993 *Nature (London)* **363** 529
- Sauer J, Ugliengo P, Garrone E and Saunders V R 1994 *Chem. Rev.* **94** 2095
- Vetrivel R and Catlow C R A 1992 In *Modelling of structure and reactivity of zeolites* (ed.) C R A Catlow (London Academic Press) p. 217
- Stave M S and Nicholas J B 1995 *J. Phys. Chem.* **99** 15046; Bates S P and Dwyer J 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 5897; Langenaeker W, Goussement N, De Proft F and Geerlings P 1994 *J. Phys. Chem.* **98** 3010
- Krishnamurti S M, Roy R K, Vetrivel R, Iwata S and Pal S 1997 *J. Phys. Chem.* **101** 7253
- Pal S and Chandrakumar K R S 2000 *J. Am. Chem. Soc.* **122** 4145
- Deka R C, Vetrivel R and Pal S 1999 *J. Phys. Chem.* **A103** 5978
- Deka R C, Ajitha D and Hirao K 2003 *J. Phys. Chem.* **B107** 8574
- Parr R G and Yang W *Density functional theory of atoms and molecules* (New York: Oxford University Press)
- Geerlings P, De Proft F and Langenaeker W 2003 *Chem. Rev.* **103** 1793
- Parr R G, Donnelly D A, Levy M and Palke W E 1978 *J. Chem. Phys.* **68** 3801
- Sen K D and Jorgenson C K 1987 *Electronegativity: Structure and bonding* (Berlin: Springer-Verlag) vol 66
- Parr R G and Pearson R G 1983 *J. Am. Chem. Soc.* **105** 7512
- Parr R G and Mingos D M P 1993 *Chemical hardness: Structure and bonding* (Berlin: Springer) vol 80
- Pearson R G 1997 *Chemical hardness: Application from molecules to solid* (Germany: Wiley-VCH)
- (a) Parr R G, Szentpály L and Liu S 1999 *J. Am. Chem. Soc.* **121** 1922; (b) Maynard A T, Huang M, Rice W G and Covell D G 1998 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **95** 11578
- Parr R G and Yang W 1984 *J. Am. Chem. Soc.* **106** 1976
- Ayers P W and Levy M 2000 *Theor. Chem. Acc.* **103** 353
- Yang W and Parr R G 1985 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **82** 1960
- Chattaraj P K, Maiti B and Sarkar U 2003 *J. Phys. Chem.* **A107** 4973
- Chattaraj P K, Lee H and Parr R G 1991 *J. Am. Chem. Soc.* **113** 1855
- Gazquez J L and Mendez F 1994 *J. Phys. Chem.* **98** 4591 and references therein
- Fukui K 1982 *Science* **218** 747
- Roy R K 2004 *J. Phys. Chem.* **A108** 4934
- Roy R K, Usha V, Paulovi J and Hirao K 2005 *J. Phys. Chem.* **A109** 4601
- Page 1812: Geerlings P, De Proft F and Langenaeker W 2003 *Chem. Rev.* **103** 1793
- Roy R K, Krishnamurti S, Geerlings P and Pal S 1998 *J. Phys. Chem.* **A102** 3746
- Olah J, van Alsenoy C and Sannigrahi A B 2002 *J. Phys. Chem.* **A106** 3885; Tishchenko O, Pham-Tran N, Kryachko E S and Nguyen T M 2001 *J. Phys. Chem.* **A105** 8709; Fuentealba P and Contreras R R In *Reviews of modern quantum chemistry* (ed.) K D Sen (Singapore: World Scientific) pp 1013–1052
- Roy R K 2003 *J. Phys. Chem.* **A107** 397; Roy R K 2003 *J. Phys. Chem.* **A107** 10428
- Pérez P, Toro-Labbé A, Aizman A and Contreras R 2002 *J. Org. Chem.* **67** 4747; Domingo L R, Aurell M J, Pérez, P and Contreras R 2003 *J. Org. Chem.* **68** 3884; Domingo L R, Aurell M J, Pérez P and Contreras R 2002 *J. Phys. Chem.* **A106** 6871; In the abstract of the last paper the major problems associated with relative electrophilicity over local electrophilicity are highlighted
- Meneses L, Tiznado W, Contreras R and Fuentealba P 2004 *Chem. Phys. Lett.* **383** 181. See also, Domingo L R, Pérez P and Contreras R 2004 *Tetrahedron* **60** 6585, where it has been argued that the local electrophilicity can elucidate the intramolecular selectivity properly
- Morrell C, Grand A and Toro-Labbe A 2005 *J. Phys. Chem.* **A109** 205
- Chatterjee A, Ebina T and Iwasaki T 2001 *J. Phys. Chem.* **A105** 10694
- Chattaraj P K and Sarkar U 2003 *Proceedings of IECMD* (This paper was withdrawn due to delay in publication). Portions of this work were presented in TTC 2002 in IACS, Kolkata and TCS 2004 in BARC, Mumbai

35. Roy R K, Pal S and Hirao K 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 8236; Roy R K, Hirao K and Pal S 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 1372; Roy R K, Tajima N and Hirao K 2001 *J. Phys. Chem.* **A105** 2117; Roy R K 2003 *J. Phys. Chem.* **A107** 397; Roy R K 2003 *J. Phys. Chem.* **A107** 10428
36. Mañanes A, Duque F, Méndez F, López M J and Alonso J A 2003 *J. Chem., Phys.* **119** 5128
37. Legon A C 1999 *Angew. Chem., Int. Ed.* **38** 2686; Legon A C and Millen D J 1987 *J. Am. Chem. Soc.* **109** 356
38. Chattaraj P K, 2001 *J. Phys. Chem.* **A105** 511; Melin, J, Aparicio F, Subramanian V, Galvan M and Chattaraj P K 2004 *J. Phys. Chem.* **A108** 2487; Hocquet A, Toro-Labbé A and Chermette H 2004 *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **686** 213
39. Meneses L, Tiznado W, Contreras R and Fuentealba P 2004 *Chem. Phys. Lett.* **383** 181
40. Li Y and Evans J N S 1995 *J. Am. Chem. Soc.* **117** 7756
41. Chattaraj P K, Sarkar U, Parthasarathi R and Subramanian V 2005 *Int. J. Quantum Chem.* (DFT Special Issue) **101** 690
42. Parthasarathi R, Padmanabhan J, Elango M, Subramanian V and Chattaraj P K 2004 *Chem. Phys. Lett.* **394** 225
43. Elango M, Parthasarathi R, Subramanian V and Chattaraj P K *Int. J. Quantum Chem.* (in press); Roy D R, Parthasarathi R, Padmanabhan J, Sarkar U, Subramanian V and Chattaraj P K (unpublished work)
44. Deka R C, Roy R K and Hirao K 2000 *Chem. Phys. Lett.* **332** 576
45. Becke A D 1988 *J. Chem. Phys.* **88** 2547
46. Lee C, Yang W and Parr R G 1988 *Phys. Rev.* **B37** 786
47. Delley B and Ellis D E 1982 *J. Chem. Phys.* **76** 1949
48. DMol³ Module of Cerius2 by Accelrys Corp. San Diego, CA
49. Hirshfeld F L 1977 *Theor. Chim. Acta* **B44** 129
50. Yang W and Mortier W J 1986 *J. Am. Chem. Soc.* **108** 5708
51. Frisch M *et al* 1998 Gaussian 98 A.7, Gaussian, Inc, Pittsburgh, PA
52. Chattaraj P K 2001 *J. Phys. Chem.* **A105** 511; Ayers P W 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 141102