

ESTUDIO MECANOCUÁNTICO DE LA ISOMERIZACIÓN
DEL 1-CICLOHEXILOCTANO EN ZEOLITAS H-ZSM-22 Y
H-Y

JORGE RICARDO QUINTERO SAUMETH

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA

2008

ESTUDIO MECANOCUÁNTICO DE LA ISOMERIZACIÓN
DEL 1-CICLOHEXILOCTANO EN ZEOLITAS H-ZSM-22 Y
H-Y

JORGE RICARDO QUINTERO SAUMETH

Tesis de pregrado para optar al título de
Químico

Director
CRISTIAN BLANCO TIRADO
Químico, Ph.D.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA

2008

*A lo más hermoso de mi vida,
Angela, Omaira, Amelis y Alba Luz*

AGRADECIMIENTOS

Expreso mis agradecimientos al profesor Cristian Blanco por brindarme la oportunidad de participar en este importante proyecto.

En especial, quiero dar las gracias a mi compañera Angela Susana Rodríguez (mi corita) por todo su amor, todas sus oraciones, todos sus sacrificios que realizó para que pudiera alcanzar tan anhelada meta, por su motivación y entrega y con quien puedo compartir este pequeño gran triunfo con la persona que más amo en este mundo.

Tambien tengo que agradecer a la familia Rodríguez Serrano; a la señora Carla Serrano y Jaime Rodríguez por su apoyo en el momento más importante de mi vida académica; a sus hijos Natalia y David por su acompañamiento en este proceso.

Por otra parte, quiero expresar mis más sinceros agradecimientos a mi gran amigo y compadre Nelson Enrique Quintero, mi mayor gratitud por haberlo conocido, por haberme brindado sus puertas y su apoyo en momentos, igualmente, decisivos en mi carrera.

También tengo que expresar mis agradecimientos a Andrés Yepes por su apoyo, porque siempre creyó en mí, porque me acompañó y me motivó a continuar con mi carrera; agradezco a mis compañeros de grupo Cesar Luna, Marco Blanco, Ericsson Gómez, Diana Abril, Carlos Herrera, Mario Barón por haberme escuchado y brindado aportes importantes en este proceso. Agradezco a los amigos de residencias universitaria quienes me abrieron sus puertas. También agradezco a la profesora Yajaira Combariza por su ayuda incondicional y todos sus consejos.

Por último tengo que agradecer a mi familia Omaira Saumeth, Carlos Mario y Fabian Andrés que desearon lo mejor para mí.

Indice

INTRODUCCIÓN	1
1 Marco Teórico	3
1.1 Zeolitas	3
1.1.1 Estructura	3
1.1.2 Aplicaciones de las zeolitas	4
1.1.3 Reacciones de isomerización de alcanos mediadas por zeolitas bi- funcionales	5
1.1.4 Factores de selectividad: Modelo de catálisis en la boca del poro (pore mouth catalysis)	6
1.2 Modelos Teóricos	10
1.2.1 Mecánica Cuántica	10
1.2.2 Métodos basados en la mecánica clásica	12
1.2.3 Métodos híbridos (QM/MM)	12
1.2.4 El método ONIOM	13
2 Metodología	15
2.1 Coordenada de reacción para el mecanismo de isomerización del 1- ciclohexiloctano en fase gaseosa	15
2.2 Coordenada de reacción para el mecanismo de isomerización del 1- ciclohexiloctano en fase condensada	17
2.2.1 Estructuras de las zeolitas H-SZM-22 y H-Y	17
2.2.2 Reacción en fase condensada	18

3 Resultados	20
3.1 Fase gaseosa	20
3.2 Fase condensada	28
3.2.1 Isomerización del 1-ciclohexiloctano mediada por la zeolita H-ZSM-22.	29
3.2.1.1 Configuración A	31
3.2.1.2 Configuración B	35
3.2.2 Isomerización del 1-ciclohexiloctano mediada por la zeolita H-Y.	37
3.2.2.1 Configuración A	38
3.2.2.2 Configuración B	43
3.3 Fase gaseosa Vs Fase condensada	44
3.4 Fase condensada Vs resultados experimentales	46
Conclusiones	49
Recomendaciones	51
Bibliografía	52

Índice de figuras

1.1	Unidad estructural de las zeolitas (imagen tomada de la ref. [13])	4
1.2	Ejemplo del proceso de formación de la estructura de una zeolita (imagen tomada de la ref. [13]).	4
1.3	Mecanismo de isomerización del 1-ciclohexiloctano para formar isómeros pentacíclicos y hexacíclicos (tomado de la referencia. [9]).	7
1.4	Distribución de isómeros di-alquil,ciclohexil sustituidos en zeolitas: (A)-Pt/H-Y, (B)-Pt/H-ZSM-22 (tomado de las referencias [9, 10]).	8
1.5	Isómeros di-alquil sustituidos generados en presencia de zeolitas Pt/H-Y y Pt/H-ZSM-22 a partir del 1-ciclohexiloctano (tomado de las referencias [9, 10]).	8
1.6	Esquema propuesto por Jacobs <i>et. al.</i> para las reacciones de isomerización del 1-ciclohexiloctano mediadas por zeolitas Pt/H-Y y Pt/H-ZSM-22.	9
1.7	Modelo general del fenómeno de catálisis en la boca del poro involucrado en las reacciones de isomerización del 1-ciclohexiloctano.	10
2.1	Mecanismo para la isomerización del 1-ciclohexiloctano en fase gaseosa.	16
2.2	Estructuras hexa y pentacíclicas con aductos cis y trans.	16
2.3	Estructura general de las zeolitas TON y H-Y.	17
2.4	Construcción del sitio electrodeficiente en la boca del poro para la etapa inicial.	18
2.5	Construcción del sitio activo en las zeolitas H-Y y H-ZSM-22.	19
2.6	Mecanismo de la isomerización del 1-ciclohexiloctano en fase condensada.	19
3.1	Estructuras generales de carbocationes: ión carbonio (izquierda), ión carbenio (derecha)	21

3.2	Reordenamiento triangular del estado de transición en las reacciones de isomerización de alcanos.	21
3.3	Perfil de energía de la reacción de isomerización del 1-ciclohexiloctano en fases gaseosa mediante B3LYP/6-31G.	22
3.4	Estado de transición bicíclico Ts1 (izquierda: cis, derecha:trans). Contracción del anillo hexacíclico.	23
3.5	Estado de transición Ts2 (izquierda: cis, derecha: trans).	26
3.6	Estado de transición Ts3 (izquierda: cis, derecha:trans). Etapa de expansión del anillo pentacíclico.	26
3.7	Estado de transición Ts4 (izquierda: cis, derecha:trans). Etapa de transferencia de la cadena alifática.	27
3.8	Estado de transición Ts5 (izquierda: cis, derecha:trans).	27
3.9	Estado de transición Ts6 (izquierda: cis, derecha:trans).	28
3.10	Esquema general de las configuraciones de reacción en zeolitas H-Y y H-ZSM-22.	28
3.11	Productos de partida en para la reacción de isomerización del 1-ciclohexilctano en zeolitas H-ZSM-22.	30
3.12	Perfil de energía de la isomerización en zeolitas H-ZSM-22 para la configuración A.	31
3.13	Estados de transición Ts1-cis (izquierda), Ts1-trans (derecha).	32
3.14	Estados de transición Ts2-cis (izquierda) y Ts2-trans (derecha) en zeolitas H-ZSM-22.	33
3.15	Estados de transición Ts3-cis (izquierda) y Ts3-trans (derecha) en zeolitas H-ZSM-22.	33
3.16	Estados de transición Ts4-cis (izquierda), Ts4-trans (derecha).	34
3.17	Estados de transición Ts6-cis (izquierda), Ts6-trans (derecha).	34
3.18	Perfil de energía de la isomerización del 1-ciclohexiloctano en zeolitas H-ZSM-22 para la configuración B.	36
3.19	Productos de partida en para la reacción de isomerización del 1-ciclohexilctano en zeolitas H-Y.	37
3.20	Perfil de energía de la isomerización del 1-ciclohexiloctano en zeolitas H-Y con configuración A.	38

3.21	Estados de transición Ts1-cis (izquierda) y Ts1-trans (derecha) en zeolitas H-Y.	39
3.22	Estados de transición Ts2-cis (izquierda) y Ts2-trans (derecha) en zeolitas H-Y: configuración A.	39
3.23	Estados de transición Ts3-cis (izquierda) y Ts3-trans (derecha) en zeolitas H-Y.	40
3.24	Estados de transición Ts4-cis (izquierda) y Ts4-trans (derecha) en zeolitas H-Y.	41
3.25	Estados de transición Ts6-cis (izquierda) y Ts6-trans (derecha) en zeolitas H-Y.	41
3.26	Productos finales Int7-cis (izquierda) e Int7-trans (derecha) en zeolitas H-Y.	42
3.27	Perfil de energía de la isomerización del 1-ciclohexiloctano en zeolitas H-Y para la configuración B.	43
3.28	Isómeros preferenciales en fase gas (izquierda) y condensada H-Y (derecha).	45
3.29	Esquema de posibles reacciones para obtener isómeros ciclopentil y ciclohexil dialquilsustituídos.	48
3.30	Esquema de posibles reacciones para obtener isómeros ciclopentil dialquilsustituídos.	48

Indice de tablas

3.1	Dependencia de la energía de activación y cargas de Mulliken en función de la longitud de la cadena alifática.	24
3.2	Frecuencia imaginaria para cada estado de transición en fase gas.	25
3.3	Cargas de Mulliken en fase condensada bajo la configuración A.	44
3.4	Cargas de Mulliken en fase gaseosa.	44
3.5	Distribución de productos por isomerización para las reacciones del 1-ciclohexiloctano controladas por zeolitas Pt/H-ZSM-22 y Pt/H-Y.	47

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO MECANOCUÁNTICO DE LA ISOMERIZACIÓN DEL 1-CICLOHEXILOCTANO EN ZEOLITAS H-ZSM-22 Y H-Y¹

AUTOR: JORGE RICARDO QUINTERO SAUMETH²

PALABRAS CLAVES: ZEOLITAS, QUÍMICA CUÁNTICA, FISICOQUÍMICA.

DESCRIPCIÓN: En el presente trabajo de investigación hemos desarrollado los mecanismos de isomerización del 1-ciclohexiloctano bajo la influencia de zeolitas ácidas del tipo H-ZSM-22 y H-Y; para entender el comportamiento catalítico de estos materiales ampliamente usados en la industria del petróleo. Para este fin, hemos desarrollado esta propuesta de investigación bajo dos escenarios: el primero correspondiente a la isomerización del 1-ciclohexiloctano en fase gaseosa siguiendo el esquema propuesto por Martens et.al. via carbocationes, a través de estados de transición cíclicos, empleando el método híbrido B3LYP con bases 6-31G. La segunda etapa de este trabajo corresponde a la isomerización del 1-ciclohexiloctano en presencia de zeolitas ácidas H-ZSM-22 y H-Y empleando el método ONIOM(B3LYP/6-31G:UFF). Los resultados obtenidos revelan significativas diferencias en torno a ambas etapas. En la primera etapa no se observó la formación preferencial de aductos cis o trans con energías relativas adecuadas para alcanzar rápidamente el equilibrio entre cada uno de los intermedios de reacción.

La segunda etapa claramente mostró la influencia de zeolitas ácidas para formar isómeros disustituídos específicos. para la zeolita H-ZSM-22 unicamente se observó la formación del isómero 1-metil-4-t-heptilciclohexano bajo una configuración específica del sistema zeolita-huéspd. En el caso de la zeolita H-Y se observó la formación tanto del intermedio 1-metil-4-t-heptilciclohexiloctano como el 1'-metil-heptilciclohexano. Este último con una energía considerablemente elevada indicando que su formación es mínima.

¹Tesis de pregrado (Trabajo de investigación)

²Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Industrial de Santander. Director: Cristian Blanco Tirado, Químico Ph.D.

ABSTRACT

TITLE: QUANTUM MECHANISM STUDY OF 1-CYCLOHEXYLOCTANE ISOMERIZATION REACTION UNDER H-ZSM-22 AND H-Y ZEOLITES³

AUTHOR: JORGE RICARDO QUINTERO SAUMETH⁴

KEY WORDS: ZEOLITES, QUANTUM CHEMISTRY, THERMODYNAMICS.

DESCRIPTION: In the present research work we have developed the isomerization reaction mechanisms of 1-cyclohexyloctane driven under influence by H-ZSM-22 and H-Y acids zeolites to understand the framework catalytic function that has been used greatfully in petroleum industry. For this, we have developed this work under two scenes: the first step corresponding to the isomerization mechanism reaction of the 1-cyclohexyloctane under gaseous phase following the scheme proposed by Martens et.a. via carbocations, through cyclical transition states using B3LYP hybrid method with 6-31G basis.

The second stage of this work corresponds to the isomerization reaction mechanisms of the 1-cyclohexyloctane in presence of H-ZSM-22 and H-Y acid zeolites framework around the external surface in each case, using ONIOM(B3LYP/6-31G:UFF) method. The results obtained reveal significant differences around both stages. In the first stage the preferential formation of cis/trans aducts was not observed. The second stage showed the influence of acid zeolites to obtain specific dibranched isomers. For H-ZSM-22 zeolite, the formation of the 1-heptyl-t-4-methylcyclohexane isomer under a particular configuration zeolite-guest system was observed. In the case of H-Y zeolite, 1-heptyl-t-4-methylcyclohexane formation of the interval was observed as well as the 1-heptyl-1'-methylcyclohexane. This last one with a relative energy considerably high indicating that its formation is minimum, which its experimentally observed.

³Chemical degree Thesis (Research work)

⁴Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Industrial de Santander. Adviser: Cristian Blanco Tirado, Químico Ph.D.

LISTA DE ACRÓNIMOS

6-31G	Conjunto de bases desarrollada por Pople
<i>ab-initio</i>	Abreviación referente a los métodos basados en la química cuántica
AM1	Austin Model 1. Método semi-empírico empleado para cálculos mecanocuánticos
B3LYP	Funcional híbrido que incorpora parámetros de intercambio de Becke, Lee, Yang and Parr
CNDO	Complete Neglect of Differential Overlap. Uno de los primeros métodos semi-empíricos
DFT	Teoría de los Funcionales de la Densidad
GGA	Generalized Gradient Approximations. Métodos basados en DFT que consideran en cada punto el valor de la densidad y sus gradientes
HF	Método Hartree-Fock
H-Y	Zeolitas similares a Pt/H-Y
H-ZSM-22	Zeolitas similares a Pt/H-ZSM-22
LDA	Local-Density Approximation. Basados en DFT y consiste en suponer que en cada punto, la energía de intercambio y correlación depende sólo de la densidad en ese punto
MM1, MM2, UFF	Molecular Mechanism. Métodos teóricos basados en la mecánica clásica
MNDO	Modified Neglect of Differential Overlap. Método semi-empírico empleado paracálculos mecanocuánticos
MP2, MP3, MP4	Moller-Plesset perturbation theory. Métodos <i>ab-initio</i> que incluyen terminos de correlación electrónica
ONIOM	Método teórico desarrollado por Morokuma
Pt/H-Y	Zeolitas bifuncionales pertenecientes a la familia Faujasita
Pt/H-ZSM-22	Zeolitas bifuncionales pertenecientes a la familia TON
QM/MM	Métodos híbrido que permite incorporar diferentes niveles de teoría a un sistema químico
QSTN	Quasi-Newton y Tránsito Sincrónico. Métdo empleado para localizar estados de transición
Ts-Berny	Método para localizar estados de transición

INTRODUCCIÓN

Las zeolitas son materiales nanoporosos con características interesantes y variadas. Por ejemplo, las propiedades catalíticas de las zeolitas permiten la producción de gasolinas con mayor número de octanos en la industria del petróleo [1, 2]. Estos materiales también son utilizados como intercambiadores iónicos, desecantes y como detergentes ambientalmente amigables. Los usos industriales de las zeolitas son determinados por la estructura del material, la carga del enrejado, la geometría de los canales y el área y composición de las superficies externa e interna.

Existe un área emergente de investigación relacionada con la actividad catalítica de las zeolitas, en casos en que las moléculas no alcanzan a penetrar totalmente los canales del poro, conocida como catálisis en la boca del poro [3–8]. Un caso especial de este tipo de catálisis superficial son los trabajos reportados por Jacobs *et al.* quienes estudiaron los procesos de conversión del 1-ciclohexiloctano usando zeolitas Pt/H-ZSM-22 [9] y Pt/H-Y [10]. En ambos materiales se producen preferencialmente productos por isomerización. Sin embargo, en la zeolitas Pt/H-Y, adicionalmente detectaron la formación de isómeros ciclohexil y ciclopentil dialquilsustituídos sobre la cadena alifática; mientras que en las zeolitas Pt/H-ZSM-22, únicamente observaron la formación de las últimas especies mencionadas. Estos resultados indican que la superficie externa de las zeolitas juegan un papel importante en el desarrollo de nuevas tecnologías de separación y en el diseño de nuevos catalizadores [11].

A pesar de los esfuerzos por entender detalladamente el comportamiento de las zeolitas, aun existen numerosas hipótesis para explicar su particular comportamiento físico y químico, de las cuales se destaca la capacidad que tienen estos materiales para transformar de manera selectiva numerosas sustancias de importancia industrial como hidrocarburos alifáticos, aromáticos, alcoholes, etc.

En el presente trabajo de investigación, se llevaron a cabo una serie de simulaciones para obtener los perfiles de energía correspondientes a los mecanismos de isomerización del

1-ciclohexiloctano. En este caso, se desarrollaron dos etapas de estudio: en la primera etapa se consideró la isomerización del 1-ciclohexiloctano en fase gaseosa empleando la Teoría del Funcional de Densidad. Para la segunda etapa, correspondiente a la isomerización del 1-ciclohexiloctano con zeolitas H-Y y H-ZSM-22, utilizamos una celda unitaria para cada material. Para localizar cada punto estacionario de la superficie de energía potencial en esta fase, se implementó el método ONIOM, desarrollado por Morokuma, que permite caracterizar un sistema químico particular en diferentes capas de algoritmo (o nivel de teoría). La razón por la cual se utilizó esta metodología de cálculo, para la fase condensada, radica en que permite estudiar sistemas moleculares constituidos por más de cien átomos, y la posibilidad de localizar, optimizar y analizar estados de transición.

Los resultados obtenidos revelaron diferencias significativas entre los perfiles de energía en fase gaseosa y condensada, permitiendo describir la manera cómo estos materiales catalíticos pueden afectar el curso de una reacción de diversas sustancias de uso industrial. El desarrollo de este trabajo aporta información de gran importancia desde la perspectiva científica y tecnológica la manera como estos materiales logran controlar algunos procesos químicos que hasta el momento no han sido completamente establecidos.

A continuación le ofrecemos al lector tres capítulos. En el primer capítulo se describen las características estructurales de las zeolitas incluyendo las aplicaciones más relevantes, donde comentamos acerca del fenómeno de selectividad, asociada con la participación de la superficie externa. Posteriormente comentamos los diferentes modelos teóricos y computacionales que se han desarrollado hasta el momento, incluyendo ventajas y desventajas que cada uno ofrece, y finalizamos con el método ONIOM. En el segundo capítulo se describe la metodología que se ha propuesto para estudiar las reacciones de isomerización de hidrocarburos tanto en fase gaseosa como condensada. Para finalizar, en el tercer capítulo se muestran y discuten los resultados alcanzando en cada etapa de este proyecto.

Cabe resaltar que este trabajo de investigación está enmarcado bajo la propuesta ***“Estudio molecular de la adsorción, difusión y reactividad de moléculas orgánicas sobre la superficie externa de zeolitas”***, financiado por Colciencias (Proyecto 1102-05-16922).

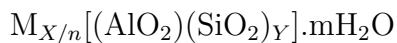
Capítulo 1

Marco Teórico

1.1 Zeolitas

1.1.1 Estructura

Formalmente las zeolitas son aluminosilicatos nanoporosos basados en enlaces covalentes TO4 tetraédricos (figura 1.1), conectados por átomos de oxígeno, creando redes tridimensionales que determinan la forma estructural de estos materiales. Dichas formas pueden poseer poros cilíndricos o morfología de jaula (caja). Adicionalmente, dependiendo del tipo de estructura de la zeolita, los poros y jaulas están conectados en forma mono-, di- o tridimensional [12]. La composición química por celda unitaria de las zeolitas se pueden escribir como:



Donde M es un catión de valencia n (i.e. Na, K, Li, Pt), m es el número de moles de agua y la suma X e Y, indica el número de tetraedros de aluminio y silicio por celda unitaria. Las diferentes formas de coordinación de los tetraedros, así como la relación silicio/aluminio originan los distintos tipos de zeolitas (figura 1.2). En este proceso, se van formando cavidades o canales de distinto tamaño, donde se alojan cationes y moléculas de agua, y que están conectados entre sí por medio de aberturas o poros de dimensiones constantes.

Cada átomo de aluminio que sustituye isomórficamente a uno de silicio proporciona una carga negativa, la cual se neutraliza con las cargas positivas que aportan los cationes que pueden ser metales o hidrógenos ácidos [12].

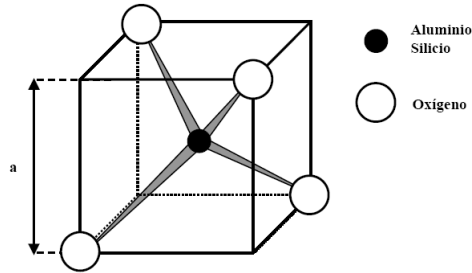


Figura 1.1: Unidad estructural de las zeolitas (imagen tomada de la ref. [13])

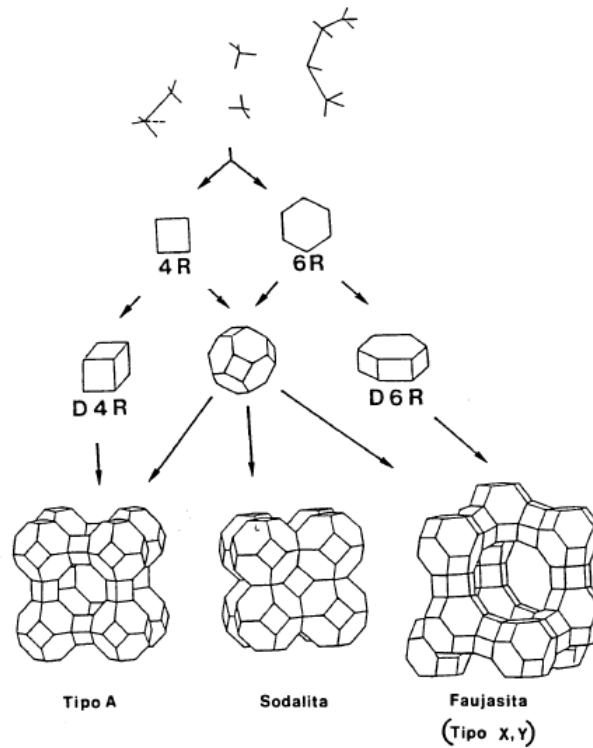


Figura 1.2: Ejemplo del proceso de formación de la estructura de una zeolita (imagen tomada de la ref. [13]).

1.1.2 Aplicaciones de las zeolitas

Las aplicaciones industriales de las zeolitas son consecuencia de sus propiedades físico-químicas. Muchas de estas propiedades resultan tan ventajosas que han motivado

la sustitución de otros productos convencionales por zeolitas en numerosos procesos industriales[14]. De estas aplicaciones podemos distinguir como más importantes la adsorción [15, 16], el intercambio iónico [17, 18] y la actividad catalítica[19–23]. Esta última, es la propiedad más sobresaliente de las zeolitas en la actualidad, sobre todo si se tiene en cuenta que representan actualmente más del 95% de los catalizadores utilizados en la industria petroquímica [24].

Otra de las características estructurales más relevante de las zeolitas es su capacidad para generar centros ácidos de Brönsted y de Lewis, que son las responsables de las reacciones de isomerización y craqueo de los hidrocarburos. Las propiedades ácidas de las zeolitas se deben a los átomos de aluminio, que generan una deficiencia de carga en la red cristalina. Normalmente, esta deficiencia es compensada por cationes y si el catión es un protón (H^+), los centros activos son ácidos de Brönsted. Los centros de Lewis corresponden a los átomos de aluminio. Cuanto mayor sea la relación Si/Al, el número de sitios ácidos en la estructura de la zeolita aumentará, originado un aumento progresivo de su actividad catalítica [25–29].

En algunos casos la compensación de los sitios electrodeficiente se lleva acabo incrustando simultáneamente hidrógenos ácidos y cationes metálicos, dando origen a un grupo de zeolitas conocidas como catalizadores bifuncionales [30–35] que poseen una elevada capacidad y funcionalidad química, permitiendo llevar a cabo numerosas reacciones, que a su vez, son controladas por diversos factores que dependen tanto de la morfología de las zeolitas, como de los sustratos que son modificados químicamente.

1.1.3 Reacciones de isomerización de alcanos mediadas por zeolitas bifuncionales

La conversión de hidrocarburos mediante reacciones de isomerización es de vital importancia en la industria del petróleo, debido a la obtención de fracciones con mejores propiedades físicas y químicas tales como viscosidad y número de octanos. Esta última esta asociada con el grado de ramificación de la cadena hidrocarbonada. Es decir, entre mayor sea el grado de isomerización de las fracciones de gasolina, mejor es su capacidad de combustión. En este caso las zeolitas cumplen una función importante, debido a su amplio uso como soportes catalíticos para llevar a cabo estas reacciones.

Numerosos estudios indican que las reacciones de isomerización se inician mediante la formación de carbocationes en los sitios ácidos de Brönsted de las zeolitas. Sin embargo,

otros autores proponen que estas reacciones consta de las siguientes etapas:

- a) Deshidrogenación mediada por los sitios metálicos. En esta etapa, los hidrocarburos interactúan con los metales dispersos en la zeolita, generando hidruros metálicos y olefinas [36].
- b) Transporte de las olefinas formadas desde los sitios metálicos originados, hasta los sitios ácidos de Brönsted. En el cual, los hidrógenos ácidos cercanos a los sitios electrodeficientes de las zeolitas, protonan los dobles enlaces de las olefinas formadas previamente. Generando carbocationes que rápidamente se estabilizan mediante la formación de enlaces C-O, entre el hidrocarburo y el oxígeno presente en la zeolita [37].
- c) Isomerización y/o de los hidrocarburos en los sitios ácidos de la zeolita. Luego que se genera el enlace C-O, los hidrocarburos sufren una serie de modificaciones estructurales, permitiendo generar especies más estables, mediante etapas de isomerización y/o craqueo, a través de carbocationes como intermedios de reacción [38].
- d) Quimiodesorción y formación de nuevas olefinas, que luego son transportadas hacia los sitios metálicos de la zeolita [39].
- e) Hidrogenación de las olefinas en los sitios metálicos [39].

Naturalmente la etapa determinante depende de la naturaleza de los sitios metálicos y ácidos, de tal forma que se define el catalizador ideal cuando las etapas en los sitios metálicos y ácidos de Brönsted, controlan la velocidad del proceso y establecen un rápido equilibrio entre olefinas y parafinas. Por tanto, se ha observado experimentalmente que la selectividad del catalizador depende de los sitios ácidos de Brönsted y los sitios metálicos [39].

1.1.4 Factores de selectividad: Modelo de catálisis en la boca del poro (pore mouth catalysis)

Ya se ha mencionado la forma cómo las zeolitas son capaces de activar múltiples reacciones químicas en las fracciones del petróleo y en la importancia que radica dichos procesos en el mejoramiento de las propiedades físicas y químicas. Pero no solamente

activan estas reacciones, sino que permiten obtener de manera selectiva productos por isomerización, craqueo, alquilación, entre otros[40].

En los procesos de isomerización existen evidencias experimentales que están relacionadas directamente con el fenómeno de selectividad. Un caso particular de estos resultados son los trabajos desarrollados por Jacobs *et. al.* [9, 10], quienes estudiaron la transformación del 1-ciclohexilctano mediada por zeolitas Pt/H-ZSM-22 y Pt/H-Y bajo condiciones de presión atmosférica y un rango de temperatura de 300-700 K.

Al cabo del 80% de conversión del 1-ciclohexilctano, y bajo la influencia de ambas zeolitas, obtuvieron únicamente productos por craqueo e isomerización, siendo este último el más abundante en ambos casos y generando una gama de isómeros mono y disustituídos tanto para anillos hexacíclicos como pentacíclicos, descritos mediante la formación de carbocationes (ver figura 1.3), que corresponden a la etapa de transferencia de olefinas y transportadas a los sitios ácidos de Brönsted [37].

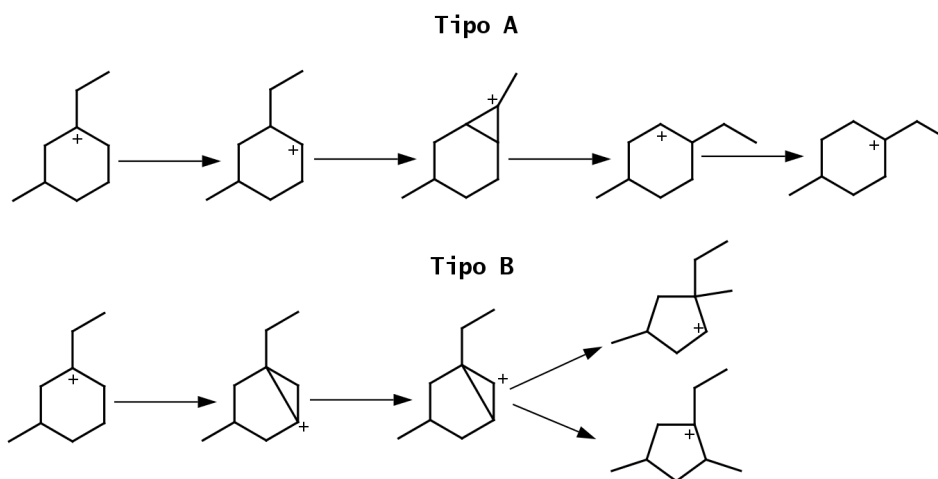


Figura 1.3: Mecanismo de isomerización del 1-ciclohexilctano para formar isómeros pentacíclicos y hexacíclicos (tomado de la referencia. [9]).

Para el conjunto de isómeros, hexacíclicos y pentacíclicos disustituídos, encontraron la formación de aductos cis y trans generados mediante etapas que involucraron necesariamente la contracción y expansión del fragmento cíclico y posteriormente el desplazamiento de la cadena alifática hacia los diferentes carbonos del anillo. Aunque detectaron múltiples especies con estas características, el 1-heptil-4-t-metilciclohexano reveló ser el isómero con mayor abundancia en ambas zeolitas (ver figura 1.4).

Para los isómeros mono-sustituídos, Jacobs *et. al.* observaron dos situaciones relevantes para el demostrar el fenómeno de selectividad:

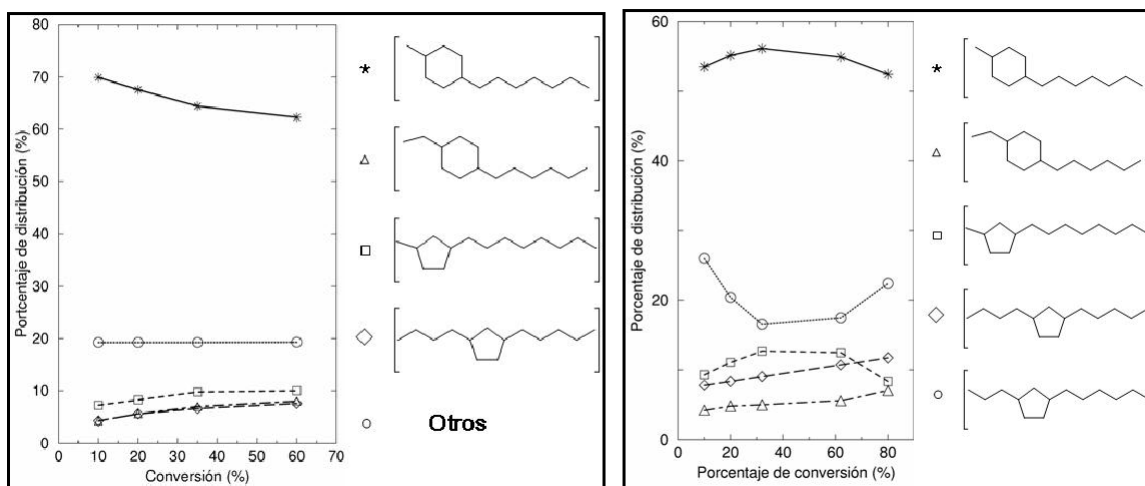


Figura 1.4: Distribución de isómeros di-alkil,ciclohexil sustituidos en zeolitas: (A)-Pt/H-Y, (B)-Pt/H-ZSM-22 (tomado de las referencias [9, 10]).

- En las zeolitas Pt/H-Y, detectaron la formación de isómeros 1-ciclohexil-m-metilheptano y 1-ciclopentil-m-metilheptano ($m=2-6$) [10].
- Bajo las zeolitas Pt/HZSM-22, únicamente encontraron la formación de isómeros 1-ciclopentil-m-metiloctanos ($m=2-7$) [9].

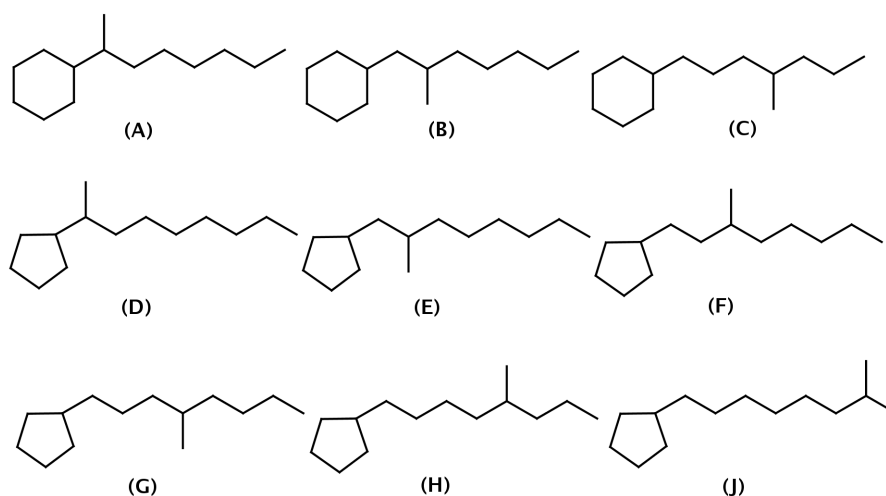


Figura 1.5: Isómeros di-alkil sustituidos generados en presencia de zeolitas Pt/H-Y y Pt/H-ZSM-22 a partir del 1-ciclohexiloctano (tomado de las referencias [9, 10]).

En la primera situación establecen que estas especies son obtenidas a partir de dos rutas: la primera ruta se logra mediante la contracción del 1-ciclohexiloctano, previamente

oxidado por los átomos de platino y consecutivamente transferidos a los sitios ácidos de Brönsted, obteniendo isómeros ciclopentil di-sustituídos que luego, la cadena alifática se transpone hacia cada posición del anillo hasta alcanzar los isómeros 1-ciclohexil-m-metilheptano ($m=2-6$). La segunda ruta consiste en la formación del intermediario clave 1,1'-heptilmetilciclohexano que posteriormente sufre la contracción del fragmento cíclico (ver figura 1.6).

En la segunda situación, la formación de los isómeros 1-ciclopentil-m-metilheptano ($m=2-6$) se obtiene de igual manera que en las zeolitas Pt/H-Y. Sin embargo, el intermediario clave 1,1'-heptilmetilciclohexano no es detectado y por lo tanto los isómeros 1-ciclohexil-m-metilheptano en ningún momento fueron obtenidos (ver figura 1.6).

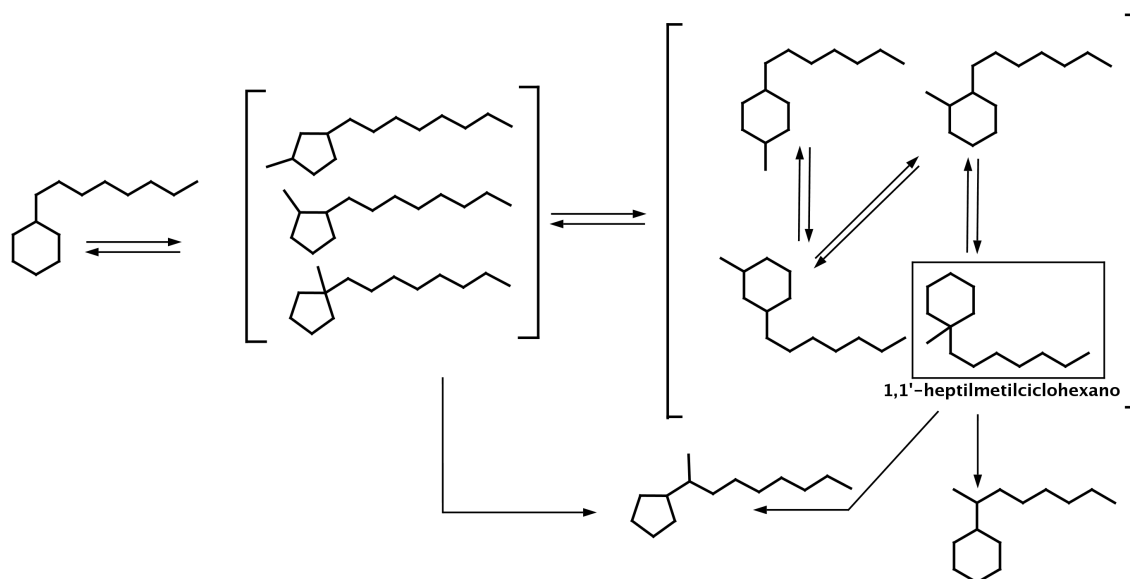


Figura 1.6: Esquema propuesto por Jacobs *et. al.* para las reacciones de isomerización del 1-ciclohexilheptano mediadas por zeolitas Pt/H-Y y Pt/H-ZSM-22.

A partir de lo anteriormente descrito, Jacobs *et. al.* proponen adicionalmente que estas reacciones se llevan a cabo en la superficie externa de las zeolitas. Este fenómeno es conocido como **“catálisis en la boca del poro”** [3-8], que se inicia cuando los hidrocarburos no son capaces de penetrar totalmente los canales de la zeolita (figura 1.7). Es decir, solo una porción de la cadena hidrocarbonada logra penetrar el material dando origen a un conjunto de interacciones intermoleculares, involucrando los sitios ácidos de Brönsted y Lewis de la zeolita, provocando las reacciones de isomerización, craqueo, entre otras. Esto sugiere, que la superficie externa de las zeolitas cumplen un papel importante en los procesos catalíticos.

A pesar que el modelo de catálisis en la boca del poro describe adecuadamente el fenómeno de selectividad, existe una controversia en torno a este planteamiento debido a que la superficie externa de las zeolitas corresponde al 0.5% de la superficie total del material [41]. Esta polémica es causada en parte por la inexistencia de una descripción microscópica y atómica detallada para explicar adecuadamente los mecanismos involucrados en los procesos catalíticos controlados por las zeolitas.

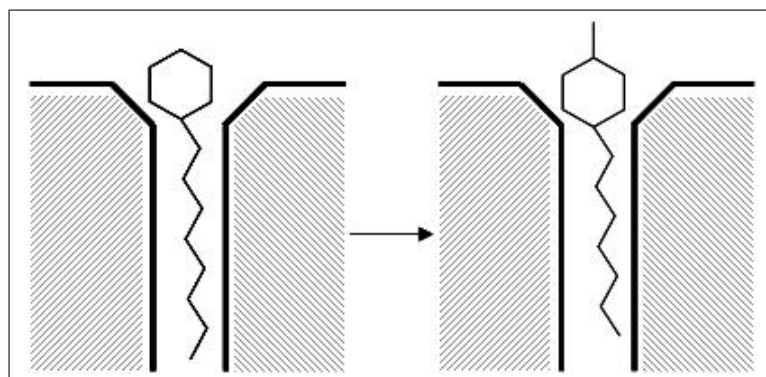


Figura 1.7: Modelo general del fenómeno de catálisis en la boca del poro involucrado en las reacciones de isomerización del 1-ciclohexiloctano.

1.2 Modelos Teóricos

1.2.1 Mecánica Cuántica

La química teórica comprende una amplia gama de metodologías que se aplican a diversas situaciones químicas de interés, mediante el uso de leyes físicas, siendo la mecánica cuántica, el aporte más importante del siglo pasado. El postulado fundamental de la mecánica cuántica establece que un sistema puede ser completamente descrito mediante una función de onda que se obtiene a partir de la resolución de la ecuación Schrödinger independiente del tiempo, es decir, encontrando las funciones propias del operador Hamiltoniano (H):

$$H\Psi = E\Psi$$

Donde H es el operador Hamiltoniano que incluye la energía cinética y potencial de núcleos y electrones, E es la energía del sistema y Ψ la función de onda.

Sin embargo, para muchos sistemas químicos de interés resulta complicado resolver de manera exacta esta ecuación, lo que hace necesaria la aplicación de diferentes alternativas de aproximaciones. La primera de ellas es la aproximación de Born-Oppenheimer [42], fundamentada en el hecho de que los electrones se mueven mucho más rápidos que los núcleos, permitiendo reducir el número de términos a resolver en la ecuación de Schrödinger y considerando la relajación de los electrones en función de la posición de los núcleos, de forma tal, que el término de energía cinética de los núcleos se puede omitir, la correlación en el potencial atractivo electrón-núcleo también se elimina y la repulsión entre núcleos se puede considerar una constante para una geometría dada.

Dependiendo de la complejidad matemática del operador hamiltoniano y el tipo de función de onda, numerosos autores han desarrollado alternativas para resolver de manera aproximada la ecuación de Schrödinger, ofreciendo un amplio espectro de posibilidades matemáticas para obtener una mejor descripción de un sistema químico en particular. Tales aproximaciones reúnen un conjunto de modelos teóricos que hasta el momento se han denominado como:

- a) **Métodos *ab-initio***: que se caracterizan por tratar la resolución del sistema de interés de la manera más rigurosa posible, sin recurrir a ninguna información adicional de tipo empírico para resolver la ecuación de Schrödinger. Entre estos métodos se destacan aquellos basados en la aplicación del principio variacional, los cuales establecen que la energía de una función de onda siempre será superior a la energía exacta del sistema. De estos métodos se encuentran el de Hartree-Fock [43–45] y los post-Hartree-Fock (que incluyen términos de correlación electrónica) de los cuales, los más empleados son los de tipo Moller y Plesset (MP2, MP3, MP4, etc) [46–50].
- b) **Métodos semi-empíricos**: Desarrollados fundamentalmente para reducir el coste computacional de los cálculos cuánticos y permitir su aplicación a sistemas químicos de mayor tamaño. Todos parten de la teoría HF e introducen diversas simplificaciones en la expresión del hamiltoniano, que son compensadas por la inclusión de parámetros ajustados para poder reproducir datos experimentales. Entre estos métodos de última generación se destacan el AM1 [51], MNDO [52] y CNDO [53].
- c) **Métodos basados en la teoría del funcional de densidad (DFT)**: se basan en la idea de calcular la energía de intercambio y correlación electrónica (que corresponden a la interacción cuántica entre electrones) a partir de los funcionales

generales de la densidad electrónica. Esta aproximación surge principalmente del modelo de Thomas, Fermi y Dirac del átomo y los trabajos de Slater [54]. Posteriormente, se popularizaron después de la publicación de los teoremas de Hohenberg-Kohn [55], que demuestran la existencia de un funcional de la densidad electrónica que permite obtener la energía del estado fundamental. Sin embargo, el teorema no determina la forma exacta del funcional, lo cual ha conllevado a la aparición de diferentes aproximaciones a los funcionales conocidos como Aproximación de Densidad Local (LDA) [56, 57] y Aproximaciones de Gradiente Generalizado (GGA) [58–61].

1.2.2 Métodos basados en la mecánica clásica

Los métodos clásicos ofrecen una alternativa adicional, en contraste con los métodos cuánticos, para abordar el estudio de sistemas químicos de gran tamaño en los que no se producen alteraciones significativas en los enlaces covalentes, ni cambios drásticos en la distribución electrónica. Dentro de las técnicas clásicas, la energía de un sistema químico se expresa como una función únicamente de las posiciones de los núcleos y se evalúa a través de expresiones analíticas clásicas y parámetros ajustados que incorporan de forma promediada la información electrónica. El conjunto de expresiones y parámetros incorporados en la función de energía potencial se denomina campo de fuerzas que en están constituidos básicamente por términos que describen interacciones de tipo enlazante (enlace, ángulo de valencia y ángulo de torsión) e interacciones no enlazantes (electrostáticas, Van der Waals o Lennard-Jones). Entre estos métodos se destacan MM1 [62], MM2 [63], Amber [64], CFF [65] y UFF [66].

1.2.3 Métodos híbridos (QM/MM)

Una de las desventajas más relevante de los métodos clásicos es que no está adaptada al estudio de las reacciones químicas, debido a la dificultad de reproducir el potencial efectivo en situaciones donde se presenta la ruptura o creación de un enlace. Por otro lado, los métodos basados en la mecánica cuántica no puede estudiar, en práctica, la totalidad de ciertos tamaños como proteínas, ácidos nucleicos o sistemas en solución que involucren la presencia de una cantidad elevada de átomos. Sin embargo, los efectos cuánticos (formación y/o ruptura de enlace, transferencia de carga, polarización, etc) son, en la mayoría de los casos, situaciones locales permitiendo estudiar el problema de

reactividad en entornos complejos mediante una aproximación mixta que combina la mecánica cuántica (QM) y la mecánica molecular (MM) [67–69].

La idea principal de estos modelos mixtos (también denominados híbridos), es dividir el sistema en dos partes: una cuántica y una clásica. la región en la cual se aplica métodos cuánticos, el conjunto de átomos donde se presenta un cambio significativo de la población electrónica; mientras que el resto del sistema se simula por técnicas clásicas.

1.2.4 El método ONIOM

ONIOM es un método híbrido, desarrollado por Morokuma *et. al.* de características similares a los métodos QM/MM, que permite la aplicación de diferentes niveles de teoría a diferentes partes de una molécula o sistema molecular [70, 71]. Según la terminología de Morokuma, en el método ONIOM a dos niveles de cálculo, la geometría del sistema molecular completo, incluyendo todos los átomos, se define como la geometría “real” y se describe a un nivel “bajo” de teoría. La geometría “modelo” se refiere a un subconjunto de átomos del sistema completo que se describe tanto a un nivel “bajo” como a un nivel “alto” de teoría. Los átomos de unión entre las dos particiones se acostumbra a sustituir por átomos de hidrógeno en la geometría del sistema modelo para representar enlaces covalentes, por ejemplo enlaces de tipo C–C. De esta forma, la energía queda definida mediante la expresión:

$$E^{ONIOM} = E_{modelo}^{alto} + E_{real}^{bajo} - E_{modelo}^{bajo}$$

Y el gradiente se obtiene mediante la siguiente expresión:

$$\frac{\partial E^{ONIOM}}{\partial q} = \frac{\partial E_{modelo}^{alto}}{\partial q} \cdot J + \frac{\partial E_{real}^{bajo}}{\partial q} \cdot J - \frac{\partial E_{modelo}^{bajo}}{\partial q} \cdot J$$

Donde J es el Jacobiano, que es necesario para convertir el sistema de coordenadas del sistema modelo en el sistema de coordenadas del sistema real. El Hessiano y otras propiedades se expresan a su vez de forma similar. Esto permite llevar a cabo optimizaciones y cálculo de frecuencias vibracionales. El método ONIOM puede ser considerado como un esquema de extrapolación. Comenzando a partir de la expresión E_{real}^{bajo} , la

extrapolación del algoritmo de alto nivel ($E_{\text{modelo}}^{\text{alto}} - E_{\text{modelo}}^{\text{bajo}}$); y la del sistema real ($E^{\text{real}} - E_{\text{modelo}}^{\text{bajo}}$), se asume son términos aditivos, obteniendo una estimación para el término $E_{\text{real}}^{\text{alto}}$.

Aunque la implementación del híbrido ONIOM en el programa Gaussian es restringido hasta tres capas (ONIOM3), en principio, se puede aplicar un número N de métodos, el cual, requiere de $2N-1$ sub-cálculos. La precisión del método ONIOM depende significativamente en la elección del nivel de cálculo para las regiones de alto y bajo nivel, que procede a través de varios tipos de métodos tales como: mecano-cuánticos, semiempíricos y mecánica molecular. La forma más habitual en que se utiliza esta técnica consiste en combinar un método de mecánica cuántica (QM, Quantum Mechanics) con un método de mecánica molecular (MM, Molecular Mechanics).

Capítulo 2

Metodología

Considerando la información presentada en el capítulo anterior, la metodología que desarrollamos en este trabajo de investigación fue diseñada para abordar un estudio teórico computacional de sistemas zeolita-huésped, que permitiera comprender mejor el papel de la superficie externa de las zeolitas y la capacidad de generar selectivamente productos obtenidos en las reacciones de isomerización de hidrocarburos cíclicos. En este caso, se estudió la reacción de isomerización de 1-ciclohexiloctano para producir los isómeros 1-heptil-trans-4-metilciclohexano y 1,1'-heptil metilciclohexano en fase gaseosa y catalizadas por las zeolitas H-ZSM-22 [9] y H-Y [10].

2.1 Coordenada de reacción para el mecanismo de isomerización del 1-ciclohexiloctano en fase gaseosa

Esta etapa se desarrolló con base en los artículos de las referencias [72–75], donde llevaron a cabo estudios teóricos y experimentales acerca de los mecanismos de isomerización de alcanos, vía intermedios catiónicos y estados de transición cíclicos, demostrando que este modelo de reactividad favorece dichas reacciones. Por lo tanto, se construyó el mecanismo de isomerización en fase gaseosa del 1-ciclohexiloctano para producir 1-heptil-trans-4-metilciclohexano y el 1,1'-heptil metilciclohexano como se indica en la figura 2.1. Adicionalmente, partimos de la formación de un carbocatión clásico localizado en el anillo hexacíclico, omitiendo la etapa de deshidrogenación del 1-ciclohexiloctano y la

hidrogenación de cada una de las especies involucradas los mecanismos propuestos. Otro factor importante, son las posiciones relativas de los sustituyentes que se obtienen en cada una de las etapas de la coordenadas. Es decir, al cabo de la formación del primer intermedio se pueden generar conformaciones tanto cis como trans. Dando lugar a dos caminos de reacción (ver figura 2.2).

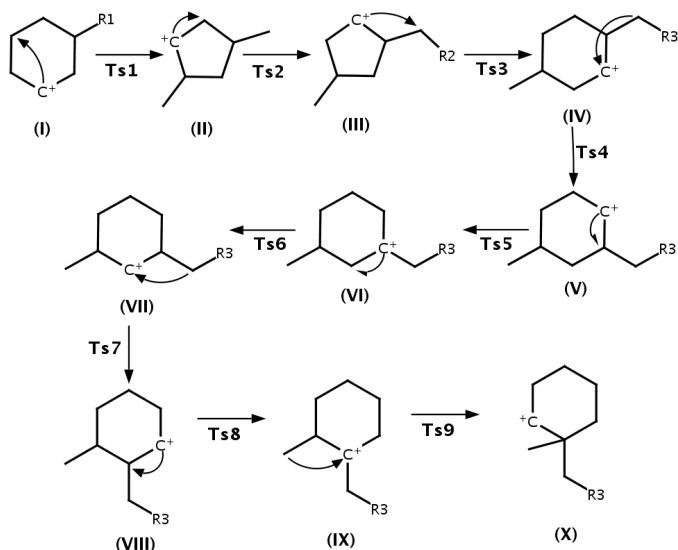


Figura 2.1: Mecanismo para la isomerización del 1-ciclohexiloctano en fase gaseosa.

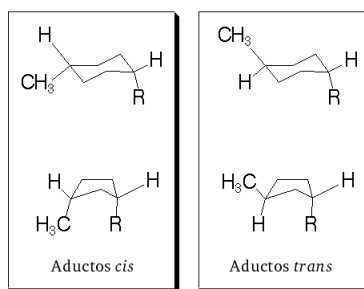


Figura 2.2: Estructuras hexa y pentacíclicas con aductos cis y trans.

Los parámetros geométricos tanto para reactivos como productos se optimizaron empleando el método de gradiente corregido del funcional de intercambio de parámetro 3 de Becke 1993 y con el funcional de correlación de Lee, Yang y Parr (B3LYP) [76] con la base 6-31G [77], para localizar los puntos críticos dentro de la superficie de energía potencial. Para encontrar cada estado de transición que conectara reactivos y productos de cada etapa, se empleó el método Quasi-Newton y Transito sincrónico (QSTN)

[78, 79], combinado con el método IRC [80]. Además, para cada estado de transición se obtuvieron los modos vibracionales teniendo en cuenta la aparición de una frecuencia negativa.

2.2 Coordenada de reacción para el mecanismo de isomerización del 1-ciclohexiloctano en fase condensada

2.2.1 Estructuras de las zeolitas H-SZM-22 y H-Y

La zeolita H-ZSM-22 (perteneciente a la familia TON) posee un grupo espacial C_{2m} cubica, constituidas por 24 átomos T (T puede ser silicio, aluminio) [81]. Además contiene canales unidimensionales generados por anillos de 10 miembros en dirección [001], con dimensiones de 5.5 x 4.5 Å. Los parámetros de celda son $a=13.86$ Å, $b=17.41$ Å y $c=5.04$ Å. En este trabajo se trabajó con un sistema de fórmula molecular $Si_{138}AlO_{330}H_{104}$.

La zeolita H-Y pertenece a la familia de la Faujasita constituida por cajas sodalíticas cubo-octaédricas [82]. Estas estructuras contienen grandes cavidades denominadas **supercajas**, las cuales se conectan tetrahédricamente por canales de 12 miembros. Posee una celda unitaria cubica de grupo espacial $Fd\bar{3}m$ con parámetros de celda: $a=b=c=24.76$ Å. En este caso se utilizó un sistema de fórmula molecular $Si_{147}Al_{45}O_{440}H_{160}$.

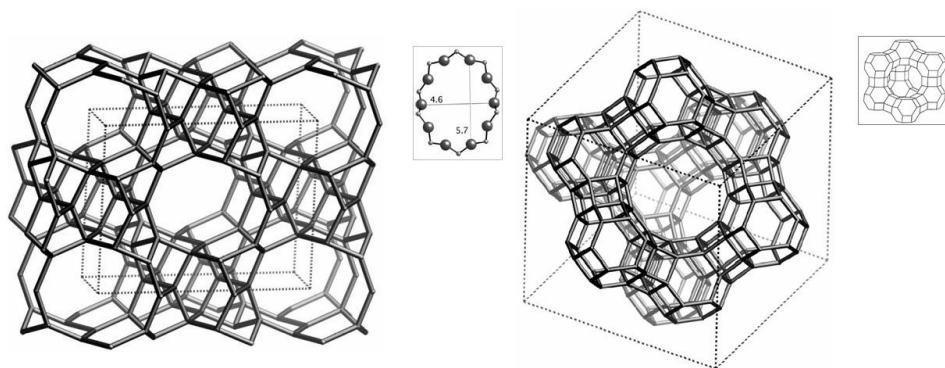


Figura 2.3: Estructura general de las zeolitas TON y H-Y.

2.2.2 Reacción en fase condensada

Numerosos estudios experimentales [83, 84] y teóricos [85–87] indican que la etapa correspondiente a la isomerización de hidrocarburos se logra a partir de la formación de grupos alcóxidos, generados por el transporte de olefinas previamente formadas en los sitios metálicos de la zeolita. En este caso las simulaciones se iniciaron localizando un sitio ácido de Brønsted en la boca de la superficie externa de la zeolita y construir el enlace C–O del sistema zeolita-huésped, donde el anillo hidrocarbonado fue ubicado sobre la boca del poro y la cadena alifática fue orientada dentro del canal de la zeolita.

Adicionalmente se consideró que el sitio activo de la zeolita posee dos átomos de oxígenos adyacentes donde se puede formar el enlace oxígeno-carbono. Por lo tanto se construyeron dos perfiles de energía para encontrar la configuración más favorable (ver figura 2.4).

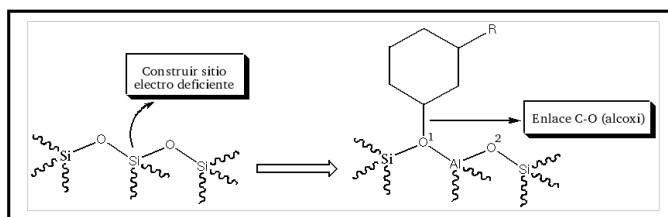


Figura 2.4: Construcción del sitio electrodeficiente en la boca del poro para la etapa inicial.

Para asignar las capas de niveles de teoría en el método ONIOM [70, 71], cada estructura fue editada mediante el programa GaussView. Para la región de alto nivel se asignó toda la estructura del hidrocarburo y el sitio activo de la zeolita como se observa en la figura 2.5.

Para el desarrollo de la coordenada de reacción para la isomerización del 1-ciclohexiloctano en fase condensada se localizaron cada uno de los intermedios y estados de transición representados en la figura 2.6 empleando el método ONIOM2 [70, 71], caracterizando nuestros sistemas de interés en dos capas de cálculos. En la capa de bajo nivel de teoría se utilizó el método UFF [66] y la capa alto nivel de teoría se utilizó el método de gradiente corregido del funcional de intercambio de parametro 3 de Becke 1993 y con el funcional de correlación de Lee, Yang y Parr (B3LYP) [76], implementados en el programa Gaussian 03 [88]. Para ambos sistemas en fase condensada la capa alta se construyó teniendo en cuenta la cadena hidrocarbonada y un fragmento de la zeolita

(OH)-AlO₂Si₂ como se indica en la figura 2.5.

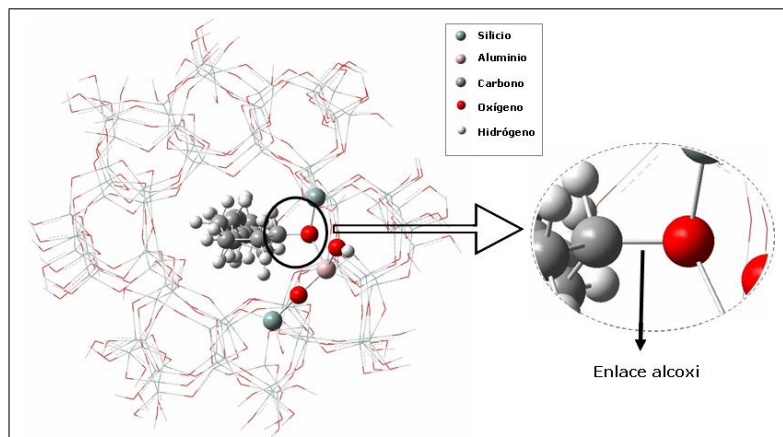


Figura 2.5: Construcción del sitio activo en las zeolitas H-Y y H-ZSM-22.

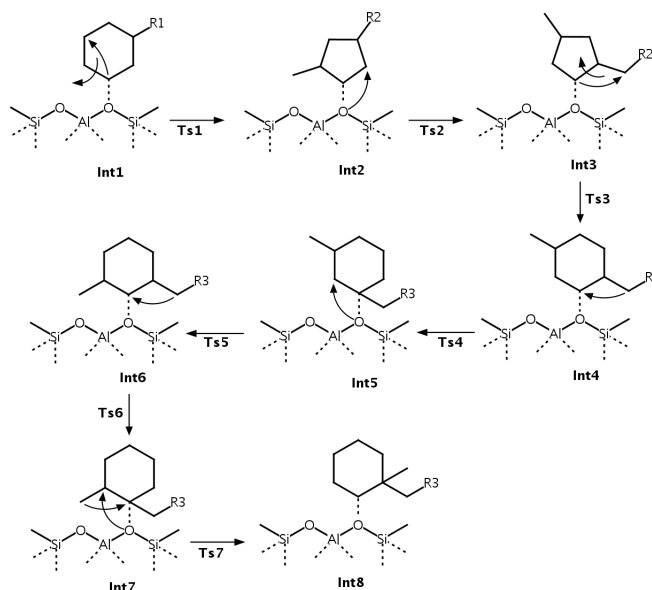


Figura 2.6: Mecanismo de la isomerización del 1-ciclohexiloxano en fase condensada.

Finalmente cada uno de los estados de transición fueron optimizados construyendo diferentes configuraciones, que conectaran a reactivos y productos, en cada etapa de la coordenada de reacción empleando el método de gradiente analítico de Berny [89]. Posteriormente se analizaron los modos vibracionales via diagonalización de la matriz Hessiana teniendo en cuenta la aparición de una frecuencia negativa.

Capítulo 3

Resultados

El estudio teórico que se ha llevado a cabo en este trabajo de investigación, ofrece una descripción detallada del comportamiento químico de las zeolitas involucradas en los procesos de isomerización de hidrocarburos, que son de vital importancia en la industria del petróleo. Por esta razón, se ejecutaron dos etapas para el estudio de estos materiales. La primera, se basó en la construcción del perfil de energía correspondiente a la reacción de isomerización del 1-ciclohexiloctano en fase gaseosa. En la segunda etapa, se desarrolló dicho mecanismo bajo la influencia de zeolitas ácidas. En este estudio se utilizaron las zeolitas H-ZSM-22 y H-Y.

3.1 Fase gaseosa

El concepto de carbocatión se remonta a los trabajos desarrollados por Whitmore [90] para describir el reordenamiento intramolecular en reacciones de adición de alquenos y alcoholes. Posteriormente, esta idea fue satisfactoriamente empleada para describir las reacciones de isomerización de hidrocarburos catalizados por haluros de aluminio y ácido sulfúrico. Sin embargo, dada la dificultad para detectar estas especies por su bajo tiempo de vida media, hasta los años 60's, su existencia era solo una hipótesis. Gracias al desarrollo de superácidos y técnicas espectroscópicas, tales como NMR (^1H y ^{13}C), fue posible determinar las estructuras, estabilidad relativa y constantes cinéticas de reordenamiento de algunos carbocationes [72].

Actualmente se conocen dos tipos de carbocationes denominados carbonio (carbocatión no-clásico) y carbenio (carbocatión clásico) (ver figura 3.1). En el primero, el átomo de

carbono cargado se encuentra enlazado a cinco átomos (penta coordinado); mientras que el ion carbenio, el átomo de carbono cargado posee una geometría plana tri-coordinada con orden de estabilidad terciario > secundario > primario [72]. Sin embargo, las reacciones de isomerización de alcanos se originan principalmente a través de iones carbenios ya que los iones carbonios son muy inestables y rápidamente se descomponen en iones carbenios [73].

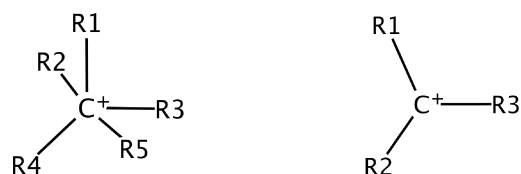


Figura 3.1: Estructuras generales de carbocationes: ión carbonio (izquierda), ión carbenio (derecha)

Adicionalmente, numerosas evidencias experimentales y teóricas demuestran que las etapas involucradas en los procesos de isomerización de hidrocarburos, se logran a través de estados de transición cíclicos, constituidos por el reordenamiento triangular por tres átomos de carbono seguida de la apertura del anillo. En algunos casos, se mantiene el grado de ramificación de la estructura hidrocarbonada, en otros casos, ocurre un aumento del grado de ramificación (ver figura 3.2).

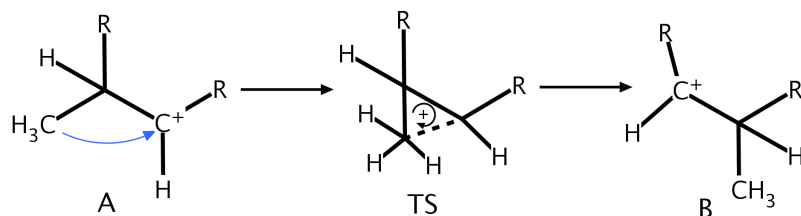


Figura 3.2: Reordenamiento triangular del estado de transición en las reacciones de isomerización de alcanos.

Numerosos procesos de isomerización de hidrocarburos se han llevado a cabo con la participación de soportes catalíticos ácidos. Sin embargo, resulta interesante la manera como se llevaría a cabo estas reacciones en fase gas. En el caso de sistemas cíclicos, existen reportes experimentales que describen el reordenamiento intramolecular del ciclohexiloctano, estableciendo un equilibrio entre el metilciclopentano en fase gaseosa, los cuales reportan una energía de activación de 82.84 kJ/mol [74]. Además, Yogesh *et. al.* [75] realizó un estudio teórico para la ciclación del hexadieno, el cual involucra la

formación del ciclohexano que igualmente establece un equilibrio con el metilciclohexano y cuya energía de activación fue de 86.73 kJ/mol. A partir de estos reportes, decidimos realizar una serie de simulaciones para poder describir la manera como el 1-ciclohexiloctano puede isomerizarse en fase gaseosa partiendo del carbocatión **I** según se muestra en la figura 2.1.

Para la etapa en fase gaseosa se determinaron cada uno de los intermedios de la reacción de isomerización del 1-ciclohexiloctano mediante técnicas de optimización de la geometría para los puntos críticos de la superficie de energía potencia de cada especie. Luego, cada estado de transición que conectara tanto a reactivo como productos, fueron localizados mediante el método de Quasi-Newton y transito sincronizado que posteriormente se obtuvieron los modos vibracionales con la aparición de una frecuencia negativa. En la figura 3.3 se muestran el perfil de energía correspondiente a la reacción en fase gaseosa.

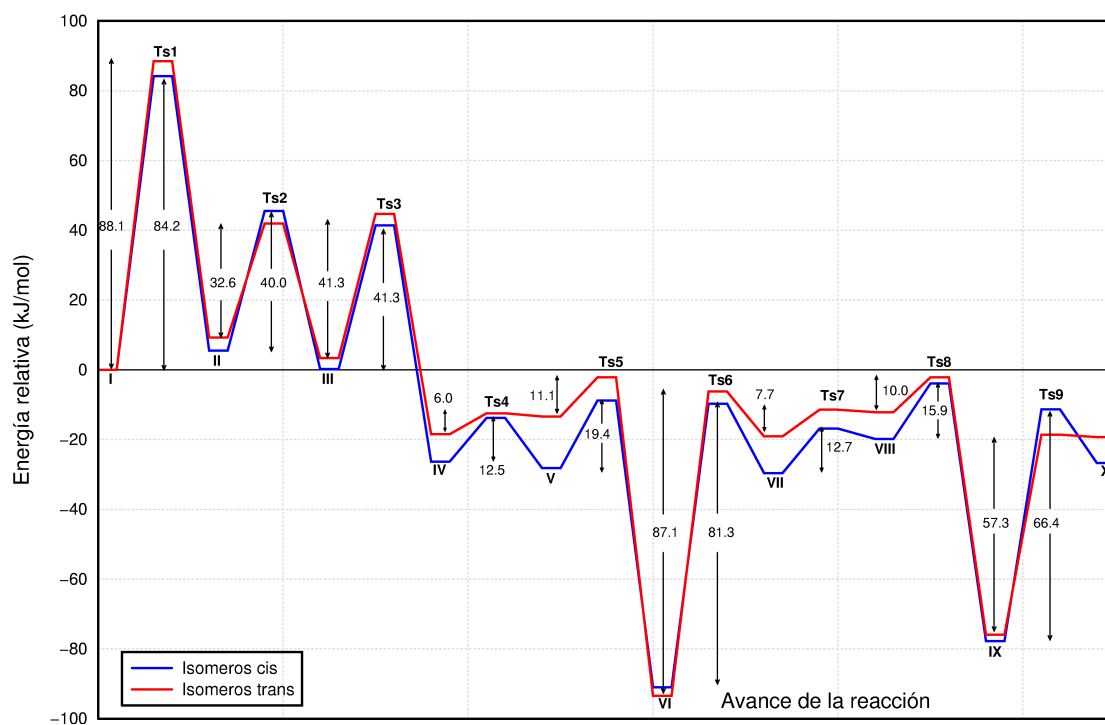


Figura 3.3: Perfil de energía de la reacción de isomerización del 1-ciclohexiloctano en fases gaseosa mediante B3LYP/6-31G.

La primera etapa de la reacción de isomerización, corresponde al cation 1-ciclohexiloctano con deficiencia de carga localizada sobre el tercer átomo de carbono del anillo hexacíclico (**I**) y geometría triangular plana, característico de una hibridación sp^2 .

gaseosa.

Tabla 3.1: Dependencia de la energía de activación y cargas de Mulliken en función de la longitud de la cadena alifática.

No Carbonos	Cargas Mulliken			Ea (kJ/mol)	Diferencia energética (kJ/mol)	
	C2	C3	C4		Exp ^a	Teórico ^b
Isómeros Cis						
1	-0.342	-0.091	0.370	85.14	2.30	1.59
2	-0.346	-0.090	-0.369	84.50	1.66	2.23
3	-0.346	-0.090	-0.369	84.46	1.62	2.27
4	-0.346	-0.090	-0.368	84.43	1.59	2.30
5	-0.346	-0.090	-0.369	84.40	1.56	2.33
6	-0.347	-0.090	-0.368	84.23	1.39	2.50
7	-0.347	-0.090	-0.368	84.19	1.35	2.54
8	-0.347	-0.090	-0.368	84.22	1.38	2.51
Isómeros Trans						
1	-0.342	-0.091	0.370	85.14	2.30	1.59
2	-0.346	-0.090	-0.369	84.50	1.66	2.23
3	-0.346	-0.090	-0.369	84.46	1.62	2.27
4	-0.346	-0.090	-0.368	84.43	1.59	2.30
5	-0.346	-0.090	-0.369	84.40	1.56	2.33
6	-0.347	-0.090	-0.368	84.23	1.39	2.50
7	-0.347	-0.090	-0.368	84.19	1.35	2.54
8	-0.347	-0.090	-0.368	84.22	1.38	2.51

^aRef. [74]

^bRef. [75]

Recordando la metodología planteada en el capítulo anterior, para la reacción en fase gaseosa, establecimos optimizar cada uno de los estados de transición y posteriormente obtener los modos vibracionales teniendo en cuenta la aparición de una frecuencia negativa.

Aunque inicialmente se planteó usar únicamente el método Quasi-Newton y tránsito sincronizado para localizar estados de transición, en algunos casos este método no fue suficiente, por lo cual recurrimos a otros algoritmos, como optimización mediante z-matrix, que permitiera localizar puntos críticos dentro de la superficie de energía potencial, independientemente que se trate de un intermedio o estado de transición. En la tabla 3.2 presentamos los valores de frecuencia vibracional negativa y la descripción al

movimiento que la provoca correspondiente a cada estado de transición en fase gaseosa.

Tabla 3.2: Frecuencia imaginaria para cada estado de transición en fase gas.

Estructura	Frecuencia (cm^{-1})		Vibración
	cis	trans	
Ts1	688.188i	696.506i	Reordenamiento concertado debido a la ruptura del enlace C2-C4, formación del enlace C2-C3 y movimiento relativo del hidruro H4 entre C2 y C4.
Ts2	645.695i	657.501i	Movimiento relativo del hidruro H3 entre C2 y C3.
Ts3	362.347i	630.786i	Reordenamiento concertado debido a la ruptura del enlace C2-C3, formación del enlace C2-C4 y movimiento relativo del hidruro H4 entre C2 y C4.
Ts4	495.708i	512.880i	Ruptura del enlace C3-C4 y formación del enlace C4-C2.
Ts5	426.136i	419.677i	Movimiento relativo del hidruro H4 entre C2 y C3.
Ts6	642.000i	630.781i	Movimiento relativo del hidruro H3 entre C2 y C3.
Ts7	639.197i	640.991i	Ruptura del enlace C2-C4 y formación del enlace C3-C4.
Ts8	182.116i	185.246i	Movimiento relativo del hidruro H4 entre C2 y C3.
Ts9	689.669i	680.776i	Ruptura del enlace C1-C2 y formación del enlace C1-C3.

Continuando con la etapa en fase gaseosa, Los intermedios catiónicos **II** (cis, trans) son rápidamente modificados mediante la transferencia del hidruro H3 desde C3 hacia el C2, a través de estados de transición **Ts2** (cis, trans), para obtener los intermedios catiónicos **III** (cis, trans).

Posteriormente, los intermedios **III** (cis, trans) sufren una etapa de expansión del anillo ciclopentilo a través de los estados de transición **Ts3** (cis, trans), dirigidos por el reordenamiento concertado de la ruptura del enlace C2-C3, transferencia del hidruro H4 desde el C4 hacia el C2 y la formación del enlace entre C2 y C4, observándose nuevamente el

re-arreglo bicíclico quasi-triángulo entre el anillo ciclopentil y la cadena alifática que se dirige hacia el carbono C2. Las energías de activación fueron 41.27 kJ/mol para el **Ts3-cis** y 41.34 kJ/mol para el **Ts3-trans** hasta obtener los intermedios catiónicos **IV-cis** y **IV-trans** con energías relativas -26.32 kJ/mol y -18.54 kJ/mol menores que el intermedio de partida. Esta estabilidad es favorecida por la proximidad del carbocatión secundario con los grupos metilo y n-heptilo.

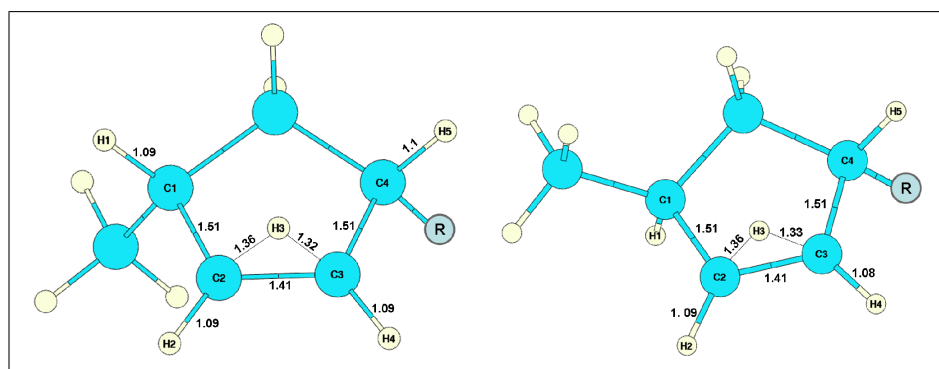


Figura 3.5: Estado de transición Ts2 (izquierda: cis, derecha: trans).

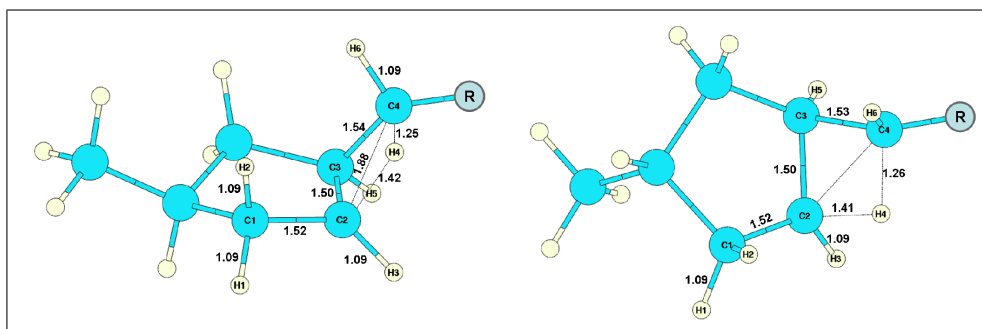


Figura 3.6: Estado de transición Ts3 (izquierda: cis, derecha: trans). Etapa de expansión del anillo pentacíclico.

En general, el perfil de energía muestra dos intermedios catiónicos mucho más estables energéticamente, es el caso de los isómeros **VI** (cis, trans) y **IX** (cis, trans). Los isómeros **VI** (cis, trans) son formados mediante etapas de transferencia del grupo n-heptilo debido a la ruptura del enlace C4-C3 y la formación del enlace C4-C2 con energía de activación de 12.55 kJ/mol para el **Ts4-cis** y 6.0 kJ/mol para el **Ts4-trans**, formando los intermedios **V** (cis, trans), los cuales consecutivamente transfieren un hidruro H4 desde el C3 hacia el C2, obteniendo los intermedios catiónicos **VI** (cis, trans) a través de los estados de transición **Ts5-cis** y **Ts5-trans**. Para el **Ts5-cis** la energía de activación fue de 19.41 kJ/mol y para el **Ts5-trans**, la energía de activación fue de 11.13 kJ/mol.

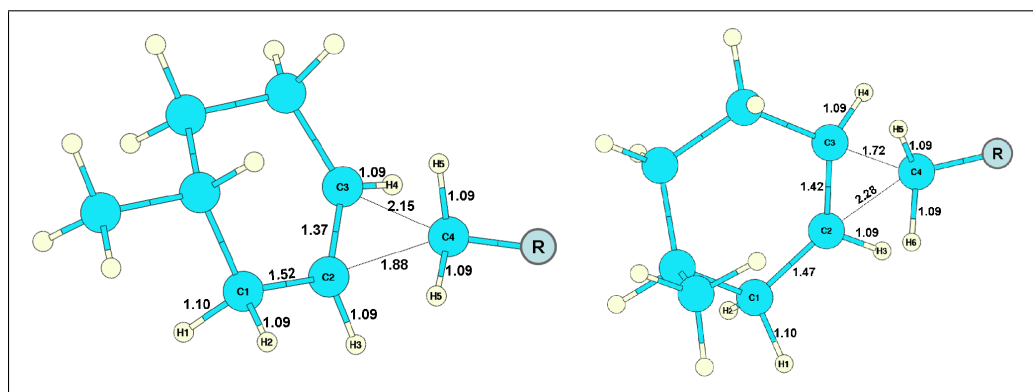


Figura 3.7: Estado de transición Ts4 (izquierda: cis, derecha:trans). Etapa de transferencia de la cadena alifática.

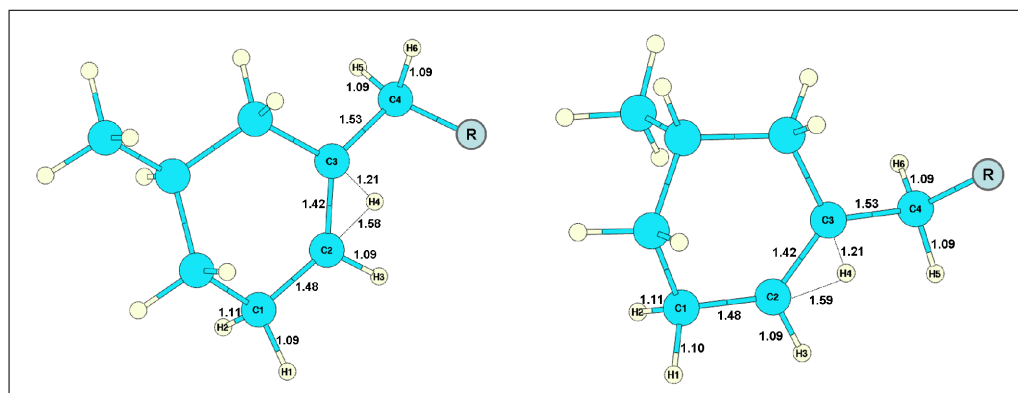


Figura 3.8: Estado de transición Ts5 (izquierda: cis, derecha:trans).

Los intermedios **IX** (cis, trans) también son formados a partir de la transferencia de la cadena alifática n-heptil ($\text{VI} \rightleftharpoons \text{Ts6} \rightleftharpoons \text{VII}$) y posterior transferencia del hidruro H3 ($\text{VII} \rightleftharpoons \text{Ts7} \rightleftharpoons \text{VIII}$). Otra etapa que se genera es nuevamente la transferencia de la cadena alifática n-heptil ($\text{VIII} \rightleftharpoons \text{Ts8} \rightleftharpoons \text{IX}$) formando los intermedios **IX-cis** y **IX-trans** con energías relativas de -77.82 kJ/mol y -75.98 kJ/mol consecutivamente. Las energías de activación para los estados de transición **Ts6-cis** y **Ts6-trans** fueron 81.31 kJ/mol y 87.18 kJ/mol, corresponden a la segunda etapa lenta de la reacción global.

Finalmente obtuvimos los intermedios **X** (cis, trans) a partir de la migración del grupo metilo hacia el carbono electrodeficiente del fragmento cíclico ($\text{IX} \rightleftharpoons \text{Ts9} \rightleftharpoons \text{X}$) a través de estados de transición **Ts9** (cis, trans) cuyas energías de activación fueron 66.45 kJ/mol y 57.37 kJ/mol asociado a la tercera etapa lenta de la reacción global. Estos últimos intermedios, corresponden al isómero clave 1,1'-heptilmetilciclohexano para la formación de especies dialquil sustituidas con fragmentos ciclopentil y ciclohexil (ver figura 1.6).

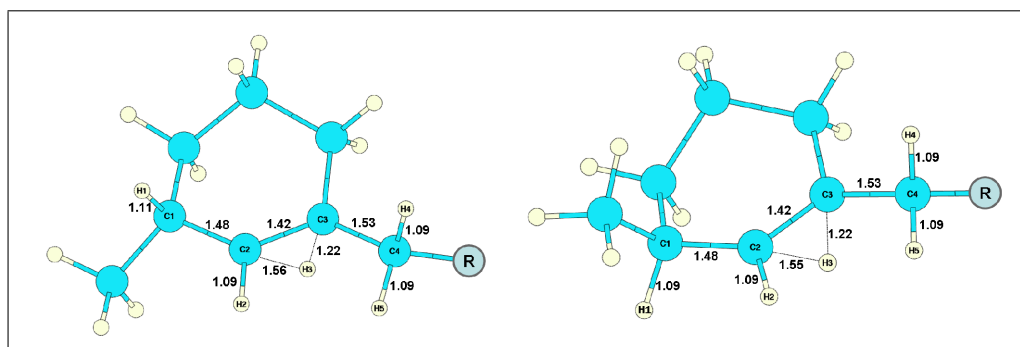


Figura 3.9: Estado de transición Ts6 (izquierda: cis, derecha:trans).

3.2 Fase condensada

En esta etapa del proyecto, se utilizaron dos tipos zeolitas ampliamente usadas en la industria petroquímica. La zeolita H-ZSM-22 se caracteriza por tener canales unidimensionales y una relación silicio/aluminio de 30 presentando un sitio ácido de Brönsted por celda unitaria, que fue localizada en la boca del poro de la superficie externa de la zeolita.

Para la zeolita H-Y, la celda unitaria contiene múltiples canales ubicados en regiones específicas que se interceptan para formar la supercavidad. Además, la relación silicio/aluminio es de 1.8, indicando que posee múltiples sitios ácidos de Brönsted, de los cuales se escogió un sitio activo localizado, igualmente, en la boca del poro de la superficie externa del material. Ambos materiales contienen oxígenos adyacentes al aluminio, que se consideran como elementos importantes para iniciar la coordenada de reacción para la isomerización del 1-ciclohexil octano. Para ambos materiales se desarrolló dicho esquema de reacción con dos configuraciones, denominadas A y B, teniendo en cuenta los oxígenos adyacentes al átomo de aluminio.

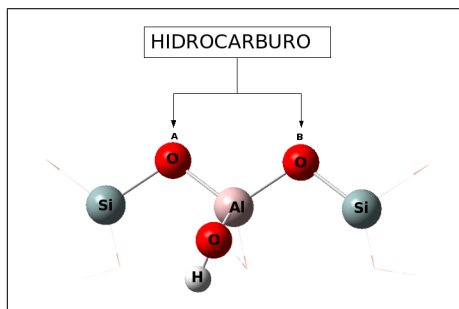


Figura 3.10: Esquema general de las configuraciones de reacción en zeolitas H-Y y H-ZSM-22.

Para todas las configuraciones desarrolladas en fase condensada, la coordenada de reacción se inició con la formación del alcóxido, que corresponde a la segunda etapa determinante de las reacciones de isomerización de hidrocarburos catalizadas por zeolitas bifuncionales. Cada uno de los intermedios y estados de transición fueron optimizados mediante el método ONIOM con niveles de cálculo B3LYP/6-311G:UFF implementado en Gaussian.

Los estados de transición fueron localizados mediante el método TS-BERNY construyendo diferentes espacios configuracionales que conectan tanto a reactivos como a productos y posteriormente se obtuvieron los modos vibracionales teniendo en cuenta la aparición de una frecuencia imaginaria. Los perfiles de energía correspondientes a la reacción en fase condensada, para cada configuración, se reportaron en energías relativas (kJ/mol), tomando como referencia el primer intermedio de la reacción. Las distancias se determinaron en unidades de Angstrom (\AA), los ángulos de tres y cuatro cuerpos en radianes ($^{\circ}$) y las frecuencias vibracionales imaginarias para los estados de transición en cm^{-1} .

En general las reacciones de isomerización del 1-ciclohexiloctano, catalizadas por zeolitas H-ZSM-22 y H-Y, se desarrollaron teniendo en cuenta en el esquema de reacción representado en la figura 2.6. Por otra parte, la morfología de la zeolita H-ZSM-22 es totalmente diferente a la zeolita H-Y, permitiendo obtener diferentes espacios configuracionales. Bajo esta influencia, las interacciones del sistema zeolita-huésped, dependerá de las conformaciones que adquiera el 1-ciclohexiloctano, de la disposición de los sitios activos de la zeolita, del tamaño y forma del poro de la superficie externa.

Cabe resaltar que para todos los casos en fase condensada, el estado de transición **Ts7-(cis,trans)** no pudo ser optimizado por dificultades computacionales. Sin embargo, logramos encontrar la configuración de menor energía para los intermedios **Int8-(cis,trans)**, que corresponde al intermediario clave, comentado en la sección 1.1.4.

3.2.1 Isomerización del 1-ciclohexiloctano mediada por la zeolita H-ZSM-22.

Antes de iniciar las coordenadas de reacción en fase condensada con zeolitas H-ZSM-22, la construcción de la celda unitaria para este material se realizó a partir de la unidad asimétrica. Datos experimentales revelan que estos materiales básicamente están constituidos por silicio, oxígeno e hidrógeno. Por otro lado, se ha comentado que la reactividad

de estas zeolitas se alcanza cuando se crean centros electrodeficientes mediante el intercambio de silicios por aluminios, creando una deficiencia de carga que es compensada por cationes metálicos y/o protones. Adicionalmente, si tenemos en cuenta que la superficie externa y la boca del poro de estas zeolitas están directamente involucrada con estos procesos de conversión, fue importante localizar que zona dentro de la zeolita H-ZSM-22 era adecuada para para generar el sitio activo y desarrollar la coordenada de reacción.

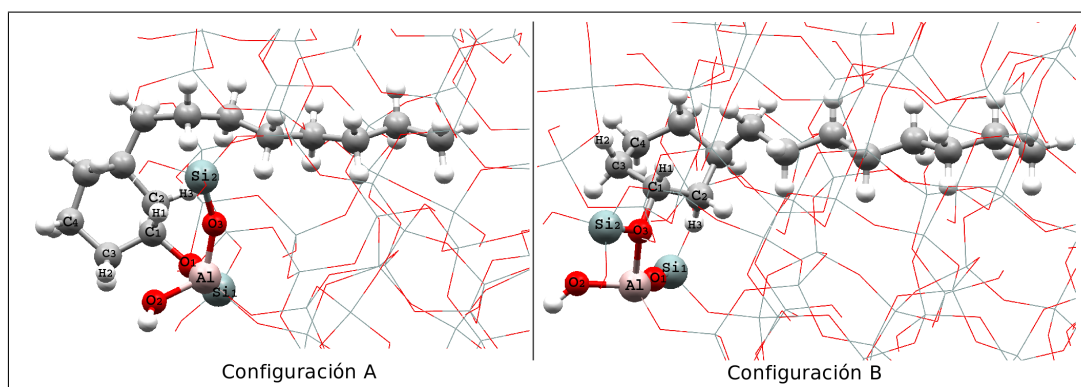


Figura 3.11: Productos de partida en para la reacción de isomerización del 1-ciclohexilctano en zeolitas H-ZSM-22.

En comparación con los perfiles de energías, obtenidos en esta etapa, observamos un aumento progresivo de la energía relativa durante el avance de la reacción. Sin embargo, para la configuración A se podría lograr la reacción hasta obtener los intermedios **Int4-cis** e **Int4-trans**. Para la configuración B, la primera etapa que corresponde a la formación de los intermedios **Int2-cis** e **Int2-trans**, obtuvimos energías relativas significativamente elevadas, indicándonos que esta ruta energética es menos favorable para la isomerización del 1-ciclohexilctano.

En la configuración A, el alcóxido inicial (**Int1**) es formado entre los átomos C1 y O1; mientras que en la configuración B, es formado entre los átomos C1 y O3. El avance de la reacción mostró diferentes modos de reordenamiento estructural del 1-ciclohexilctano: contracción y expansión de anillo hidrocarbonado, transposición de hidruro y de la cadena alifática. Otro factor importante es que todos los intermedios de reacción, para ambas configuraciones, corresponden a un alcóxido formado entre el carbono electrodeficiente y el oxígeno adyacente al aluminio, dispuesto de tal manera que pueda compensar la deficiencia de carga de la cadena hidrocarbonada.

3.2.1.1 Configuración A

Las energías relativas para los intermedios y estados de transición en función del avance de reacción revela algunas etapas determinante del proceso de isomerización del 1-ciclohexiloctano. Los resultados se muestran en la figura 3.12.

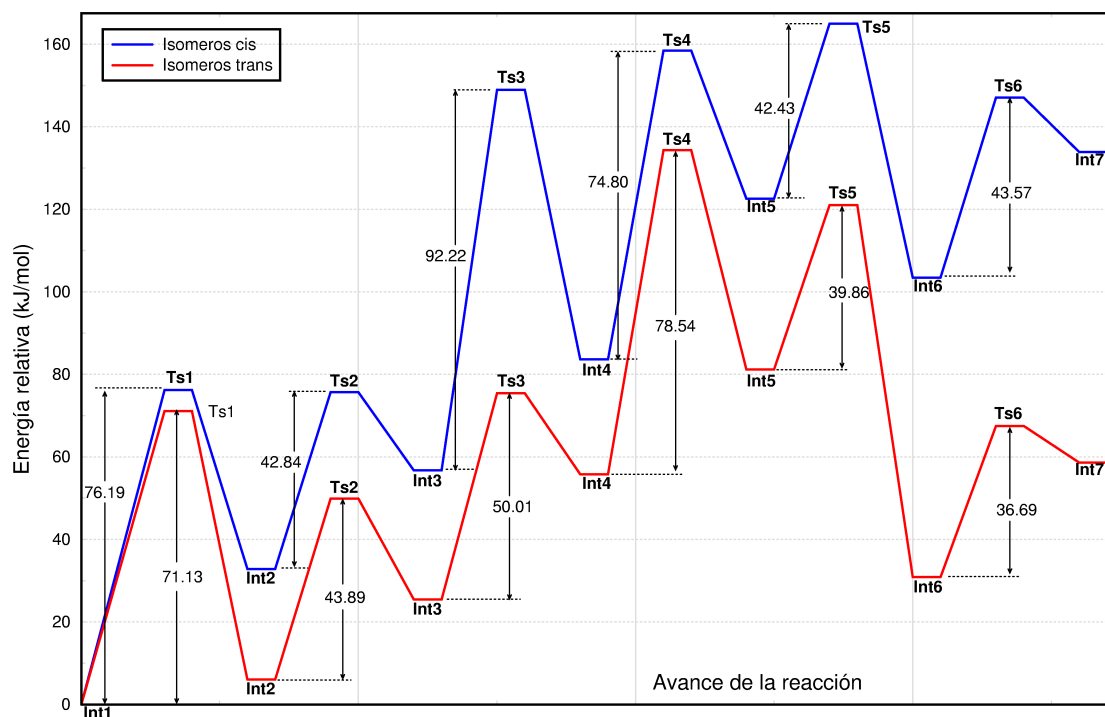


Figura 3.12: Perfil de energía de la isomerización en zeolitas H-ZSM-22 para la configuración A.

La primera etapa determinante corresponde a la contracción del anillo hexacíclico obteniendo dos estados de transición bicíclicos quasi-trianguulares de tres átomos de carbonos según se muestra en la figura 3.13. En los estados de transición **Ts1-cis** y **Ts1-trans**, el enlace C1-O1 se rompe hasta alcanzar una distancia de 1.660 Å, tanto para el **Ts1-cis** como el **Ts1-trans** que fue necesario para que el anillo pentacíclico se reordenara de tal manera que se pueda alcanzar los intermedios **Int2-cis** e **Int2-trans**.

Simultáneamente ocurre la ruptura del enlace C1-C3, formación de un nuevo enlace C1-C4 y transposición de un hidruro H2 desde el carbono C4 hasta el carbono C3. Para el estado de transición **Ts1-cis**, cuya energía de activación fue de 76.19 kJ/mol, el carbono C3 se orientó por encima del plano del anillo pentacíclico. Para el **Ts1-trans**, cuya energía de activación fue de 71.13 kJ/mol, el carbono C3 se orientó por debajo del plano del anillo pentacíclico.

En los intermedios **Int2-cis** e **Int2-trans**, tanto el anillo pentacíclico como la cadena alifática, sufren rotaciones para orientar el carbono electrodeficiente de tal manera que puedan ser estabilizados por el oxígeno de la zeolita.

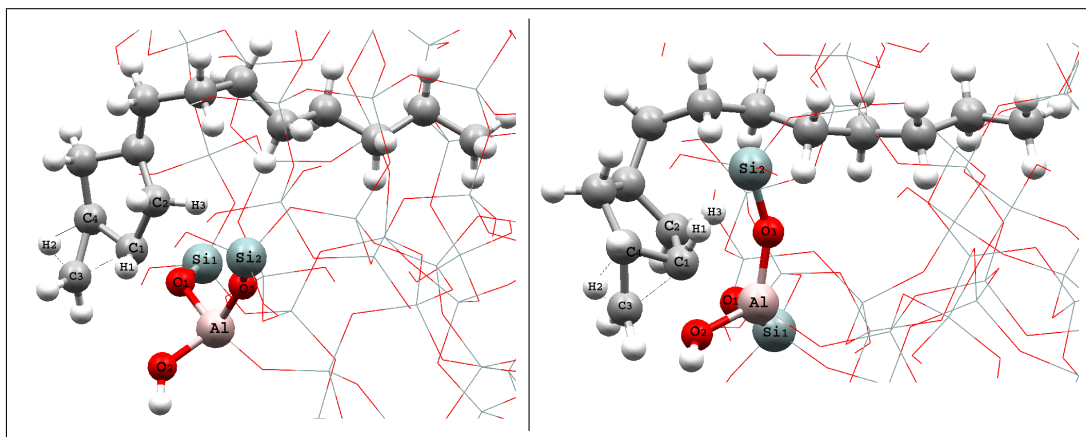


Figura 3.13: Estados de transición Ts1-cis (izquierda), Ts1-trans (derecha).

Otras reacciones que se presentaron fueron generadas entre los intermedios **Int2(cis,trans)** e **Int3(cis,trans)**, a través de los estados de transición **Ts2-cis** y **Ts2-trans** (ver figura 3.14). El hidruro H3 es transferido desde el carbono C1 hacia el carbono C2. Adicionalmente, en el C1-O1 se rompe y se forma nuevamente entre C2-O1. Tanto para aductos cis y trans, la configuración de las estructuras se caracterizó por la cercanía de los átomos C1 y C2 hacia el átomo O1.

Parte del anillo es desplazado hacia el exterior de la boca de poro y orientado de tal manera que ambos carbonos electrodeficiente interaccionen fuertemente con el oxígeno de la zeolita para ser estabilizados. La energía de los estados de transición **Ts2-cis** y **Ts2-trans** fueron de 42.84 y 43.89 kJ/mol consecutivamente. Esta energía es mucho menor, comparable con los estados de transición **Ts1-cis** y **Ts1-trans**, indicando que no es una etapa determinante de la reacción. Además, luego de alcanzar dichos estados de transición, se obtienen los intermedios **Int3-cis** e **Int3-trans** cuyas energías son mayores que los **Int2-(cis,trans)**.

Luego de la transposición del hidruro H3 en los intermedios **Int2-(cis,trans)**, el anillo pentacíclico se expande nuevamente para obtener los aductos cis y trans hexacíclico a través de los estados de transición **Ts3-cis** y **Ts3-trans** con energías relativas de 92.22 y 50.01 kJ/mol consecutivamente. El enlace C1-O1 se rompe temporalmente permitiendo la formación de un nuevo enlace entre los átomos C1-C3 (ver figura 3.15).

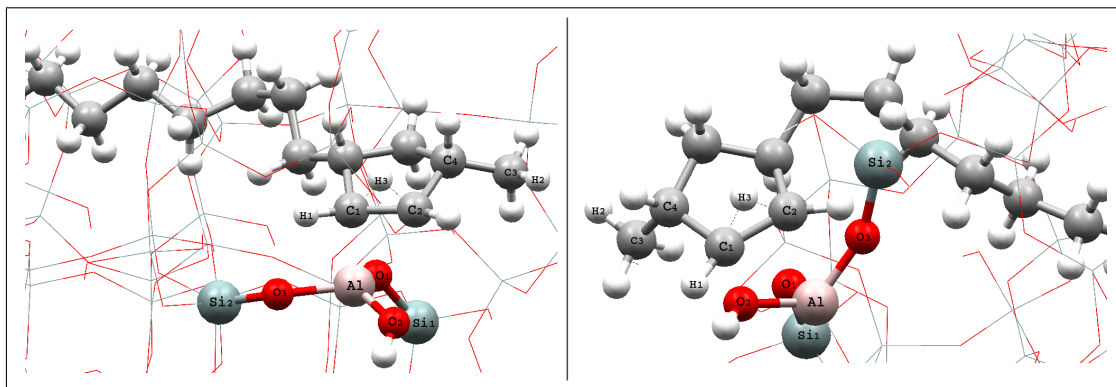


Figura 3.14: Estados de transición Ts2-cis (izquierda) y Ts2-trans (derecha) en zeolitas H-ZSM-22.

La segunda etapa determinante es la transposición de la cadena alifática entre los intermedios **Int4(cis,trans)** e **Int5(cis,trans)**. El átomo C3 que inicialmente estaba enlazado al carbono C4 con una distancia de enlace de 1.541 Å para el **Int4-cis** y 1.540 Å para el **Int4-trans**, se rompe y se dirige simultáneamente hacia el carbono C1 alcanzando los estados de transición **Ts4-cis** y **Ts4-trans** (ver figura 3.16), cuyas energías relativas fueron 74.80 y 78.54 kJ/mol. En los estados de transición, nuevamente se observó el reordenamiento bicíclico quasi-triangular formado entre los carbonos C1-C4-C3 y la transposición del hidruro H11 desde el átomo C1 hacia el átomo C4. Tanto para el **Ts4-cis** como el **Ts4-trans** fue necesario que el anillo pentacíclico se reordenara de tal manera que se lograra alcanzar los intermedios **Int5-cis** e **Int5-trans**.

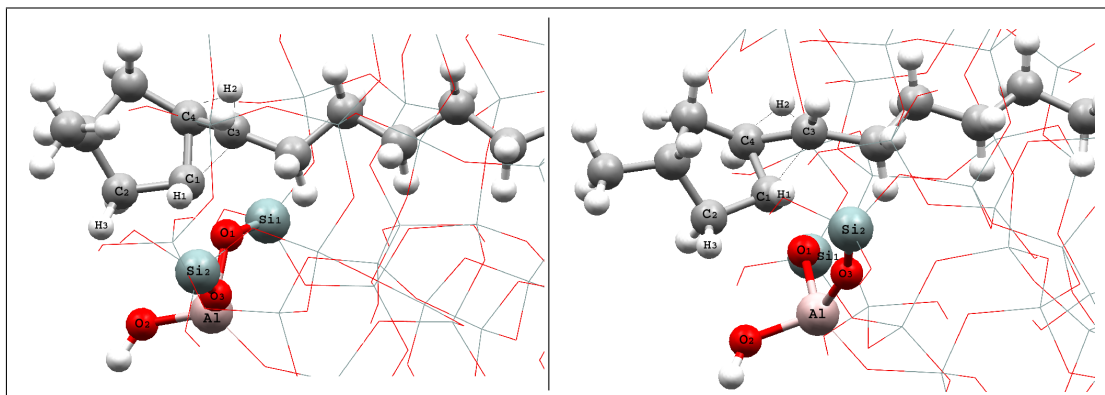


Figura 3.15: Estados de transición Ts3-cis (izquierda) y Ts3-trans (derecha) en zeolitas H-ZSM-22.

La etapa final de la reacción corresponde nuevamente a la transposición de la cadena alifática desde el carbono C4 hacia el carbono C1, con ruptura de los enlaces C4-C3 y C1-

O1, y la formación de un nuevo enlace C3-C1. Simultáneamente se transpone el hidruro H1 desde el átomo C1 hacia el átomo C3, obteniéndose un alcóxido terciario. Esto ocurre mediante estados de transición bicíclicos quasi-triangular **Ts6-cis** y **Ts6-trans** (ver figura 3.17), entre los átomos C1-C4-C3. Según el perfil de energía, se observó claramente una diferencia de energía de 75.23 kJ/mol entre los productos **Int7-cis** e **Int7-trans**, indicando la formación preferencial del **Int7-trans**.

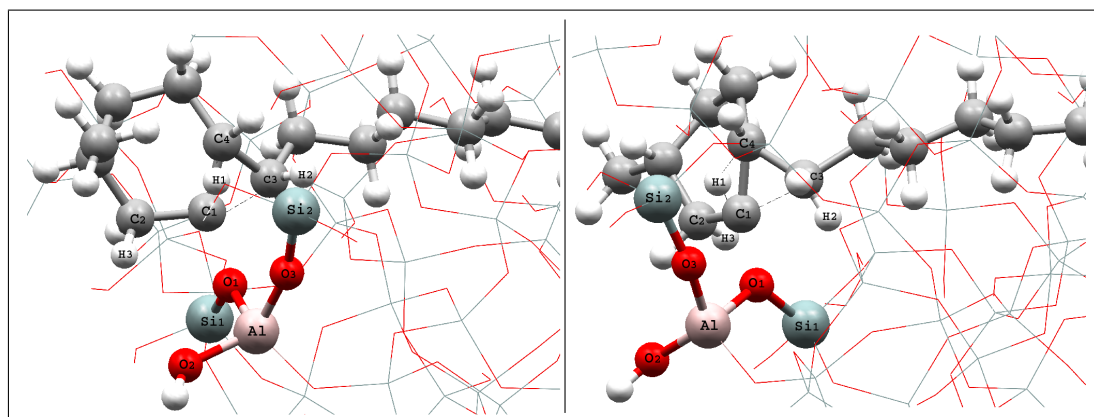


Figura 3.16: Estados de transición Ts4-cis (izquierda), Ts4-trans (derecha).

Como se comentó anteriormente, tuvimos dificultades para terminar la coordenada de reacción de la etapa $\text{Int7} \rightleftharpoons \text{Ts7} \rightleftharpoons \text{Int8}$. La formación de **Int8-(cis,trans)** se logró con una energía relativa de 119.13 kJ/mol (cis) y 86.24 kJ/mol (trans) y caracterizado por el desplazamiento del grupo metilo y el desplazamiento del enlace alcóxido hacia el carbono C2. En este caso es posible que no se logra la formación bajo esta configuración.

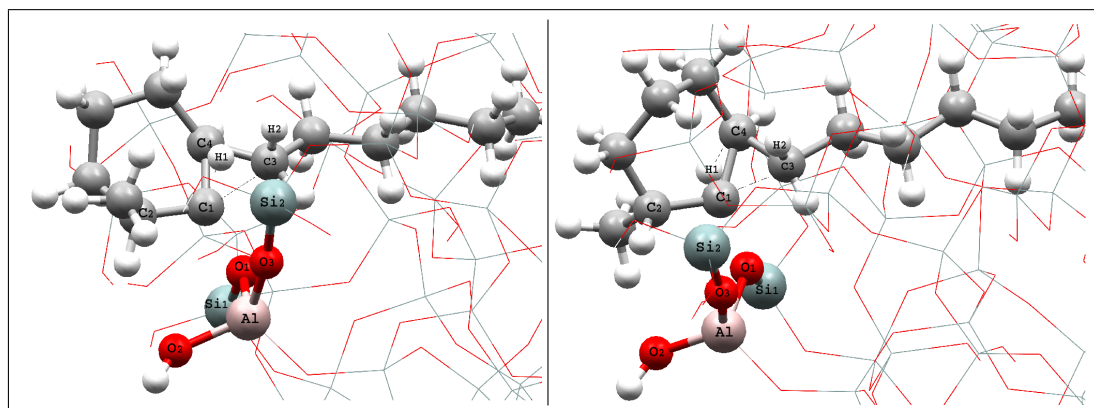


Figura 3.17: Estados de transición Ts6-cis (izquierda), Ts6-trans (derecha).

3.2.1.2 Configuración B

La configuración B es descrita de manera similar en la configuración A en cuanto a la forma de cada uno de los intermedios y estados de transición. Sin embargo, se diferenció en la disposición del oxígeno ubicado en la boca del poro de la zeolita permitiendo obtener diferentes configuraciones del sistema zeolita-huesped, donde las interacciones por repulsión afectaron sustancialmente las energías relativas en función del avance de la reacción. Esta situación también fue asociada a varios factores tales como:

- a) Disposición espacial del oxígeno de la zeolita para crear el enlace C–O de cada uno de los intermedios.
- b) Disposición del anillo hidrocarbonado teniendo en cuenta el carbono electro deficiente que formó los alcóxidos en cada intermedio de reacción.
- c) Reordenamiento y disposición espacial de la cadena alifática para poder localizar las conformaciones donde la repulsión fuera menor, debido a que las zeolitas H-ZSM-22 posee únicamente canales unidimensionales.

Las energías relativas para los intermedios y estados de transición fueron representadas mediante un perfil de energía como lo muestra la figura 3.18. Los detalles acerca para todos los intermedios y estados de transición son omitidos. A medida que avanza la reacción, las energías relativas de los aductos cis y trans en cada intermedio fueron muy cercanas y aumentaron drásticamente. Es el caso de los intermedios **Int2-(cis,trans)** e **Int5-(cis,trans)**. Este último, correspondió a la formación de un alcóxido terciario generado a partir de la transposición de la cadena alifática.

En los intermedios **Int2-cis** e **Int2-trans**, parte del anillo pentacíclico sale de la boca del poro de la zeolita, y una porción de la cadena alifática rota en torno a los cuatro primeros átomos de carbonos cercano al anillo pentacíclico. Además, ocurre un ligero alargamiento del enlace O1-Al debido a la interacción de los átomos C1-O3. Otro factor, es la cercanía entre el grupo metil, localizado en el anillo pentacíclico, y el oxígeno O1 de la zeolita provocando un significativo aumento de su energía relativa.

Sin embargo, los intermedios **Int6-(cis,trans)** decaen significativamente su energía relativa. Estas especies como ya ha mencionado son generadas a través de estados de transición **Ts5-(cis,trans)** mediante transferencia de hidruro para formar alcóxidos secundarios. En dicho estados de transición los átomos de carbonos C2 y C1 forman

un reordenamiento triangular con el oxígeno de la zeolita debido a la electrodeficiencia causada por la transferencia del hidruro.

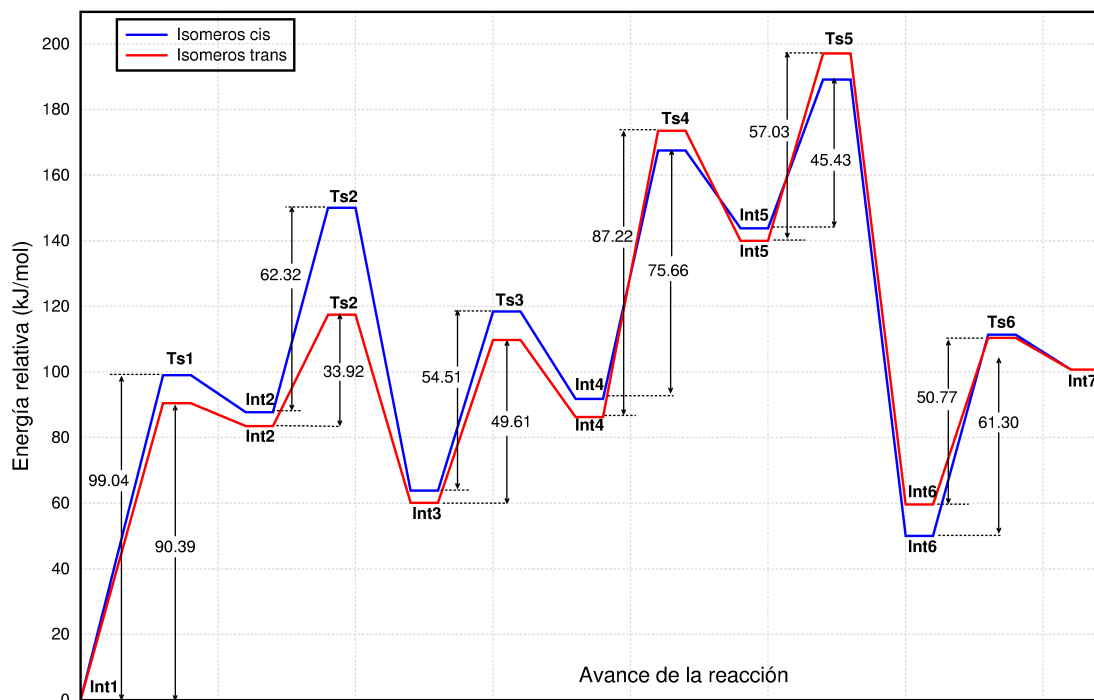


Figura 3.18: Perfil de energía de la isomerización del 1-ciclohexiloctano en zeolitas H-ZSM-22 para la configuración B.

Finalmente, la reacción de isomerización termina con la formación de los productos **Int7-cis** e **Int7-trans** y cuyas energías relativas fueron 100.71 y 100.75 kJ/mol consecutivamente. En ambos productos se observaron energías relativas elevadas (en comparación con **Int1** provocadas por la orientación de la cadena alifática y la alta interacción de repulsión del sistema zeolita-huésped. Además, los alcóxidos formados presentan alto impedimento estérico provocado tanto por el anillo hexacíclico como la cadena alifática.

Al igual que en la configuración A, la formación de los intermedios **Int8-(cis,trans)** es completamente suprimida debido a la alta energía relativa para cada aducto (101.78 kJ/mol para cis y 68.54 kJ/mol para trans).

3.2.2 Isomerización del 1-ciclohexilctano mediada por la zeolita H-Y.

A diferencia de la zeolita H-ZSM-22, la zeolita H-Y presentó una relación Si/Al de aproximadamente 1.8. Esto implica que por celda unitaria se obtienen múltiples sitios ácidos debido a la presencia de aluminio en el material. Bajo esta situación, encontrar un sitio activo que favorezca realizar las reacciones de isomerización es una tarea complicada.

Por tal motivo, únicamente elegimos un átomo de aluminio que nos permitiera desarrollar las coordenada de reacción del 1-ciclohexilctano. Esta condición necesariamente estuvo sujeta a la calidad de nuestros resultados, o de lo contrario no se observaría un avance significativo de la reacción.

Al igual que en la zeolita H-ZSM-22, se construyeron dos configuraciones de reacción, denominadas A y B, teniendo en cuenta la formación de los alcóxidos en torno a los átomos de oxígenos localizados en un sitio activo de la zeolita en la boca del poro de la superficie externa de la zeolita (ver figura 3.19).

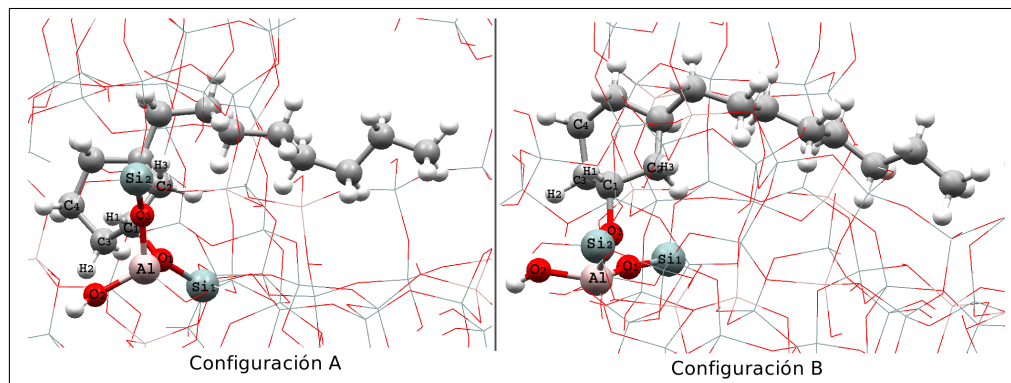


Figura 3.19: Productos de partida en para la reacción de isomerización del 1-ciclohexilctano en zeolitas H-Y.

Para las zeolitas H-Y, la configuración A favoreció la formación de los intermedios **Int4-trans** e **Int7-trans**, con energías relativas de -91.76 y -19.75 kJ/mol, respectivamente. El alcóxido inicial (**Int1**) es formado entre los átomos C1 y O1; mientras que en la configuración B, es formado entre los átomos C1 y O3.

El avance de la reacción también presentó diferentes modos de reordenamiento estructural de cada uno de los intermedios de reacción: contracción y expansión de anillo hidrocarbonado, transposición de hidruro y de la cadena alifática. En cada caso, se

localizaron los respectivos puntos críticos dentro de la coordenada de reacción caracterizados a partir de sus modos vibracionales; en el caso de los estados de transición, se verificó con la aparición de una frecuencia imaginaria.

3.2.2.1 Configuración A

Las energías relativas fueron representadas mediante un perfil de energía presentado en la figura 3.20 donde se observó dos puntos críticos con la mayor energía de activación, correspondientes a etapas determinante de la reacción. La primera se localizó entre los intermedios **Int1** e **Int2-(cis,trans)** a través de dos estados de transición cuyas energías relativas fueron 77.80 kJ/mol para el **Ts1-cis** y 72.09 kJ/mol para el **Ts1-trans**.

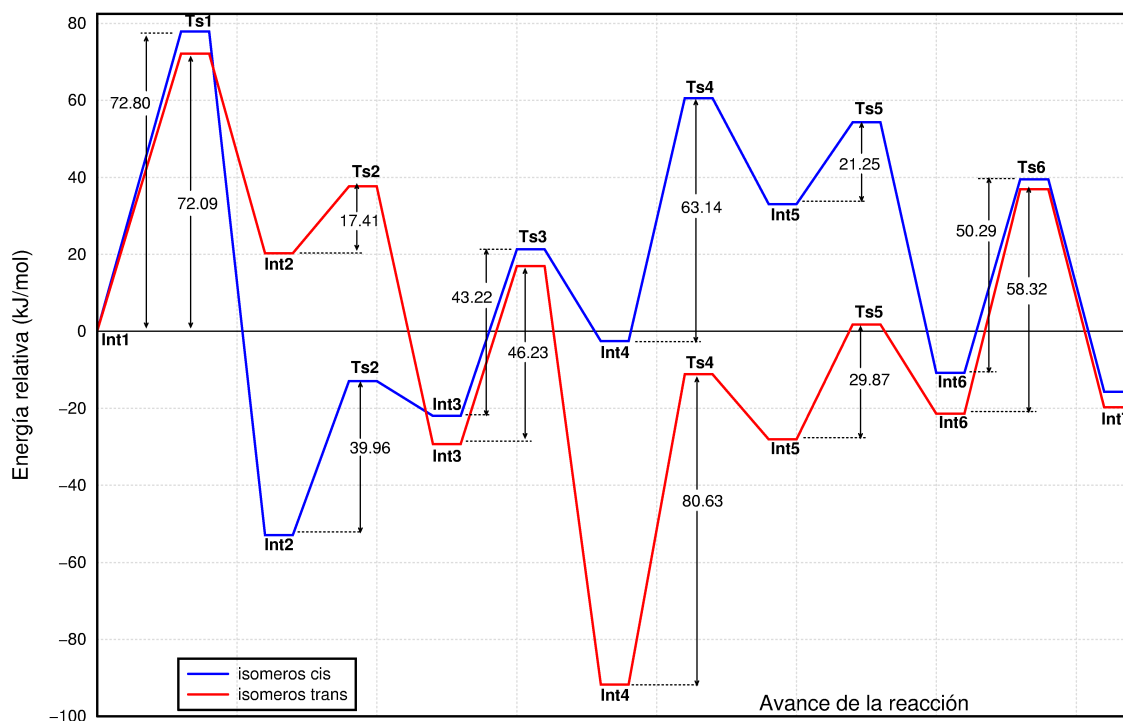


Figura 3.20: Perfil de energía de la isomerización del 1-ciclohexiloctano en zeolitas H-Y con configuración A.

La segunda etapa determinante fue localizado entre los intermedios **Int4-(cis,trans)** e **Int5-(cis,trans)** a través de los estados de transición **Ts4-cis**, con una energía relativa de 63.14 kJ/mol, y **Ts4-trans** con una energía relativa de 80.63 kJ/mol.

La primera etapa determinante corresponde a la contracción del anillo hexacíclico obteniendo dos estados de transición quasi-trianguares de tres átomos de carbonos según se

muestra en la figura 3.21.

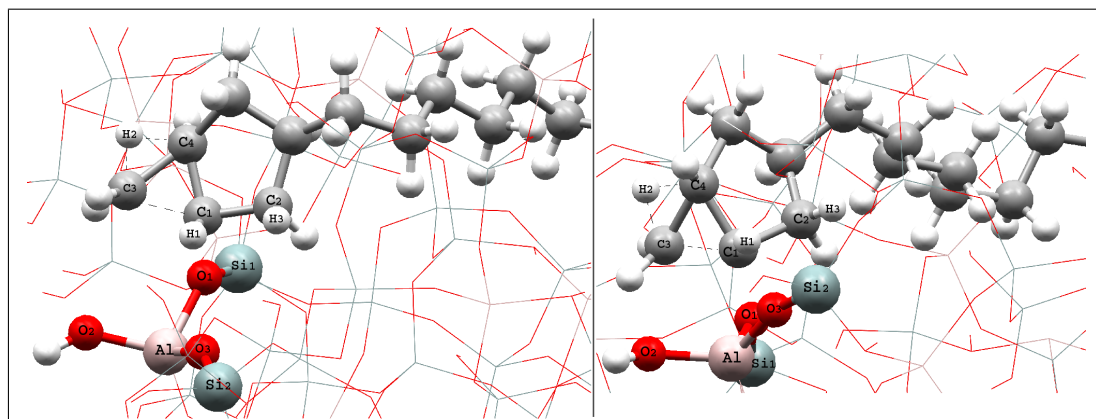


Figura 3.21: Estados de transición Ts1-cis (izquierda) y Ts1-trans (derecha) en zeolitas H-Y.

Para el estado de transición **Ts1-cis**, cuya energía de activación fue de 72.80 kJ/mol, el enlace C1-O1 se rompe hasta alcanzar una distancia de 1.590 Å, el grupo metilo se ubicó por encima del plano del anillo pentacíclico, la distancia entre C1-C4 fue de 1.580 Å, C1-C3 de 1.686 Å y la distancia C4-C3 fue de 1.560 Å.

En el caso del **Ts1-trans**, presentó una energía de activación de 72.09 kJ/mol, El enlace C1-O1 se rompe hasta alcanzar una distancia de 1.610 Å, el carbono C3 se ubicó por debajo del plano del anillo pentacíclico, la distancia entre C1-C4 fue de 1.570 Å, C1-C3 de 1.679 Å y la distancia C4-C3 fue de 1.550 Å.

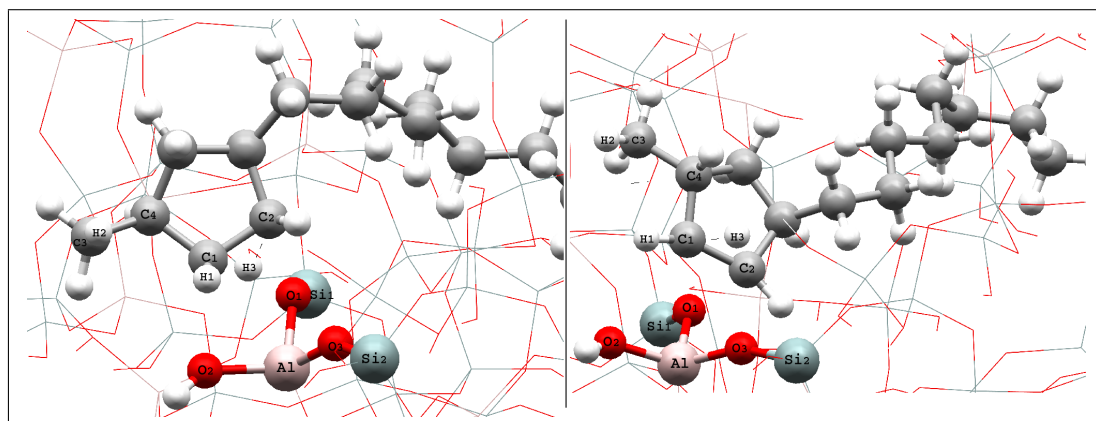


Figura 3.22: Estados de transición Ts2-cis (izquierda) y Ts2-trans (derecha) en zeolitas H-Y: configuración A.

Adicionalmente, otras reacciones de modificación del hidrocarburo se presentaron entre

los intermedios **Int2(cis,trans)** e **Int3(cis,trans)**, mediante los estados de transición **Ts2-cis** y **Ts2-trans** (ver figura 3.22), en los cuales, se transfiere el hidruro H3 desde el carbono C1 hacia el carbono C2. El enlace C1-O1 se rompe y se forma uno nuevo entre C1-O1.

Seguidamente el anillo pentacíclico se expande nuevamente para obtener los aductos hexacíclicos cis y trans a través de los estados de transición **Ts3-cis** y **Ts3-trans** (ver figura 3.23), con energías relativas de 43.22 y 40.23 kJ/mol consecutivamente. El enlace C-O se rompe temporalmente permitiendo la formación de un nuevo enlace entre los átomos C1-C3.

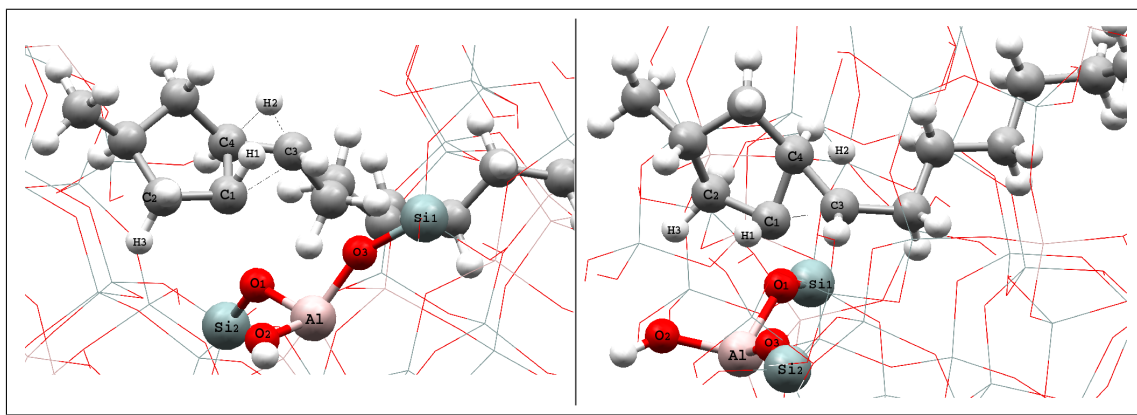


Figura 3.23: Estados de transición Ts3-cis (izquierda) y Ts3-trans (derecha) en zeolitas H-Y.

La segunda etapa determinante es la transposición de la cadena alifática entre los intermedios **Int4(cis,trans)** e **Int5(cis,trans)**. Simultáneamente el enlace C3-C4 se rompe y sucesivamente se forma un nuevo enlace C3-C1 alcanzando los estados de transición **Ts4-cis** y **Ts4-trans** (ver figura 3.24), cuyas energías relativas fueron 63.14 y 80.63 kJ/mol consecutivamente, es alcanzado a través de la ruptura del enlace C1-O1. Nuevamente se observó el reordenamiento bicíclico quasi-triangular formado entre los carbonos C1-C4-C3 y transposición del hidruro H11 desde el átomo C1 hacia el átomo C4.

Tanto para aductos cis como trans, la configuración de las estructuras se caracterizó por la cercanía de los átomos C2 y C1 hacia el átomo O1 y una porción del anillo es desplazado hacia el exterior de la boca de poro y orientado de tal manera que ambos carbonos electrodeficiente interactuaron fuertemente con el oxígeno de la zeolita para ser estabilizados. Sin embargo, en el intermedio **Int2-trans** se observó una ligera rotación de la cadena alifática en dirección del canal superior derecho. Esta configuración se mantiene hasta el final de la reacción para aductos trans, confiriéndole interacciones

del hidrocarburo y la zeolita y permitiendo obtener energías relativas significativamente menores que el producto de partida (**Int1**).

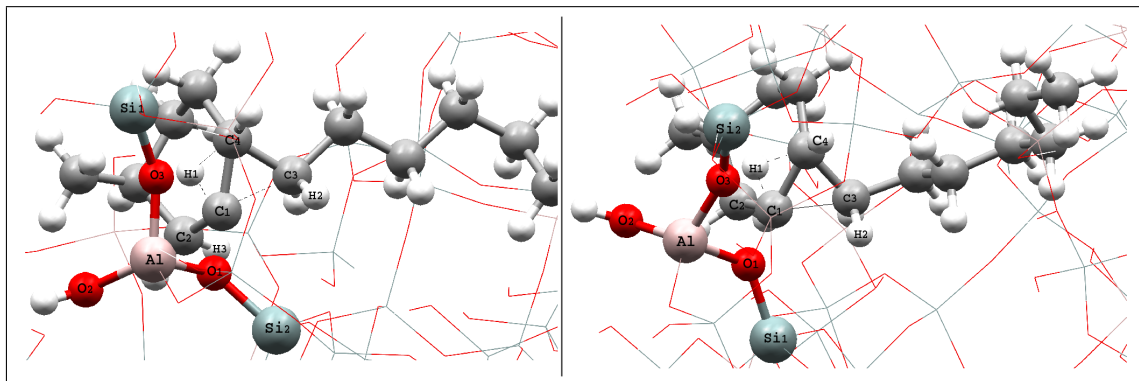


Figura 3.24: Estados de transición Ts4-cis (izquierda) y Ts4-trans (derecha) en zeolitas H-Y.

La energía de los estados de transición **Ts2-cis** y **Ts2-trans** fueron de 39.96 y 17.41 kJ/mol consecutivamente. Esta energía es mucho menor comparable con los estados de transición **Ts1-cis** y **Ts1-trans**. Luego de alcanzar dichos estados de transición, se obtienen los intermedios **Int3-cis** e **Int3-trans**.

La etapa final de la reacción corresponde nuevamente a la transposición de la cadena alifática desde el carbono C4 hacia el carbono C1, con ruptura de los enlaces C4-C3 y C1-O1, y la formación de un nuevo enlace C3-C1. Simultáneamente se transpone el hidruro H11 desde el átomo C1 hacia el átomo C4, obteniéndose un alcóxido terciario.

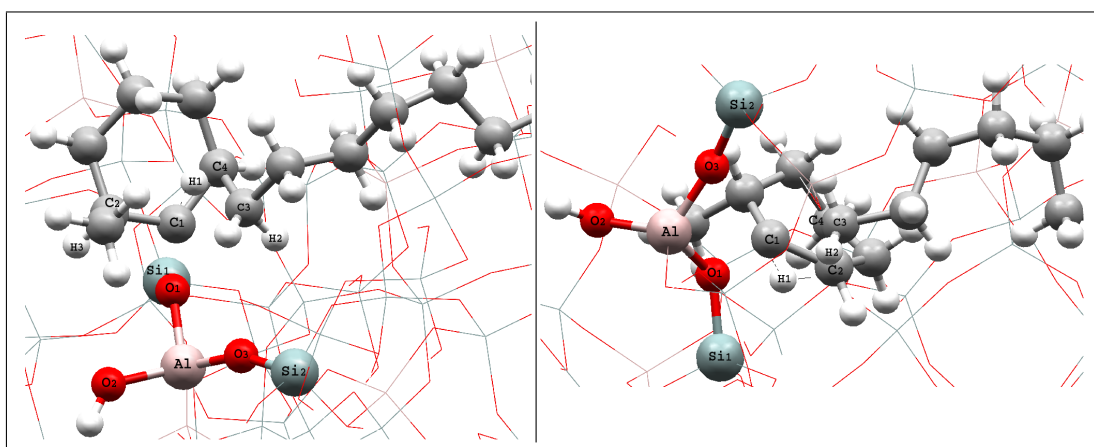


Figura 3.25: Estados de transición Ts6-cis (izquierda) y Ts6-trans (derecha) en zeolitas H-Y.

Esto ocurre mediante estados de transición bicíclicos quasi-triangular (**Ts6-cis** y **Ts6-trans**) entre los átomos C1-C4-C3, permitiendo obtener los productos finales **Int7-(cis,trans)** cuyas relativas fueron muy cercanas entre sí (ver figura 3.25).

La figura 3.26 muestra la manera en como se orienta la cadena alifática del hidrocarburo. En este caso se observó que en el producto **Int7-trans**, una parte de la cadena se dirige hacia el canal superior de la zeolita permitiendo obtener una energía relativa menor que el intermedio **Int1**. En el caso del **Int7-cis**, no se observó este fenómeno pero su energía fue relativamente cercana a la del producto **Int7-trans**, debido a la orientación del grupo metilo que permitió formar el enlace C–O correspondiente al alcóxido.

Si bien las energías relativas de los productos **Int7-cis** e **Int7-trans** son cercanos, hay que resaltar que durante el avance de la reacción, la ruta a través de aductos trans presentó una caída significativa de la energía relativa en la etapa **Int4-trans**. Esto implica que el producto que se formará mayoritariamente es el 1-heptil-trans-4-metilciclohexano que coincide con los datos reportados en la literatura (ver sección 1.1.4). Sin embargo, la ruta cis indica que también es posible obtener el isomero 1-heptil-cis-4-metilciclohexano.

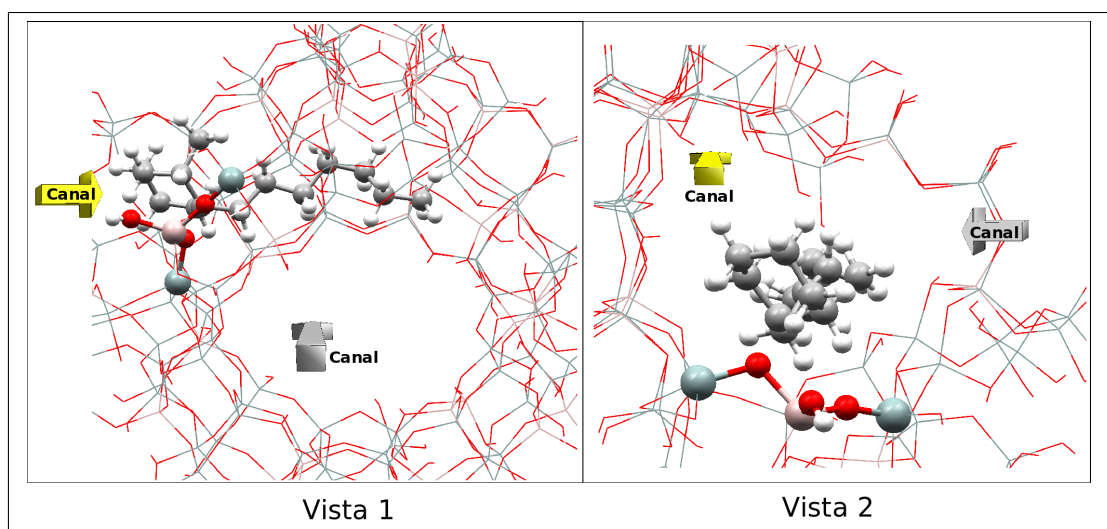


Figura 3.26: Productos finales **Int7-cis** (izquierda) e **Int7-trans** (derecha) en zeolitas H-Y.

Por otro lado, la energía relativa para los intermedios **Int8-(cis,trans)** es menor en comparación que la especie de partida, siendo -15.32 kJ/mol para cis y -18.09 kJ/mol para el aducto trans. Esto sugiere la posibilidad de obtener un equilibrio con los intermedios **Int7-(cis,trans)**, aunque necesariamente se debería localizar un posible estado

de transición en esta etapa de la coordenada de reacción.

3.2.2.2 Configuración B

Las energías relativas para los intermedios y estados de transición fueron representadas mediante un perfil de energía como lo muestra la figura 3.27. La configuración B es descrita de manera similar en la configuración A en cuanto a la forma de cada uno de los intermedios y estados de transición. Sin embargo, se diferenció por la disposición del oxígeno ubicado en la boca del poro de la zeolita y a la manera como se orientaba el hidrocarburo para formar cada uno de los intermedios de la reacción, permitiendo obtener energías relativas totalmente diferentes a los calculados en la configuración A.

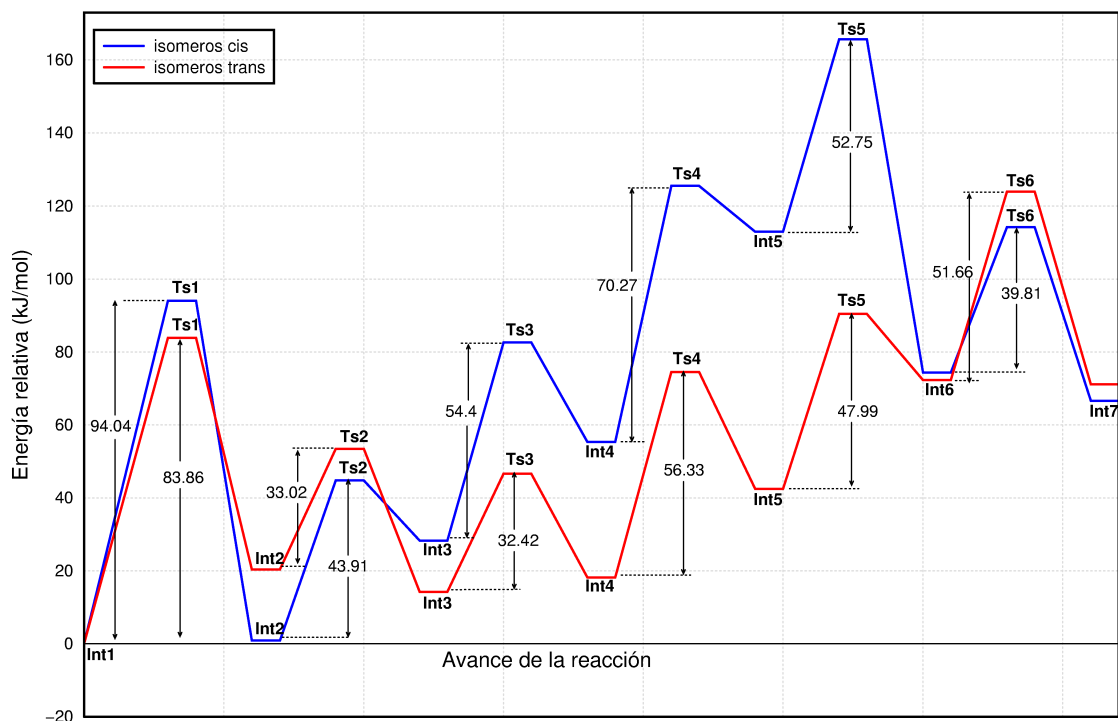


Figura 3.27: Perfil de energía de la isomerización del 1-ciclohexiloctano en zeolitas H-Y para la configuración B.

A medida que avanzó la reacción, las energías relativas de los aductos cis y trans en cada intermedio aumentaron drásticamente. Es el caso de los intermedios **Int5-(cis,trans)** e **Int7-(cis,trans)**. En los intermedios **Int5-cis** e **Int5-trans**, ocurre la formación de alcóxidos terciarios debido a la transferencia previa de la cadena alifática hacia el átomo C1, originando una alta impedancia para estabilizar el carbono electrodeficiente. Final-

mente, la reacción de isomerización termina con la formación de los productos **Int7-cis** e **Int7-trans**, cuyas energías relativas fueron 66.65 y 71.128 kJ/mol consecutivamente.

Por último observamos que los intermedios **Int8-(cis,trans)** poseen energías relativas de 65.30 kJ/mol para cis y 67.80 kJ/mol para trans, revelando que el aumento progresivo de la energía durante el avance de la reacción.

3.3 Fase gaseosa Vs Fase condensada

En contraste con la etapa en fase gaseosa (ver sección 3.1), la energética en fase condensada para cada intermedio y estado de transición (conformaciones cis y trans) revelan tres diferencias fundamentales que indican la importancia de las zeolitas para controlar la formación de isómeros durante el proceso de transformación.

Tabla 3.3: Cargas de Mulliken en fase condensada bajo la configuración A.

Especie	H-ZSM-22				H-Y			
	Cis		Trans		Cis		Trans	
	C	O	C	O	C	O	C	O
Int2	0.160	-0.863	0.158	-0.869	0.131	-0.884	0.140	-0.887
Int3	0.141	-0.868	0.143	-0.869	0.126	-0.890	0.160	-0.884
Int4	0.154	-0.869	0.150	-0.868	0.127	-0.895	0.125	-0.889
Int5	0.321	-0.854	0.320	-0.851	0.316	-0.887	0.304	-0.882
Int6	0.156	-0.852	0.154	-0.868	0.133	-0.897	0.138	-0.882
Int7	0.265	-0.828	0.284	-0.887	0.284	-0.908	0.297	-0.881
Int8	0.148	-0.872	0.150	-0.850	0.148	-0.856	0.150	-0.850

Tabla 3.4: Cargas de Mulliken en fase gaseosa.

Especie	Cis	Trans	Especie	Cis	Trans
II	0.130	0.126	VII	0.083	0.122
III	0.132	0.133	VIII	0.106	0.011
IV	0.111	0.113	IX	0.300	0.299
V	0.110	0.108	X	0.056	0.103
VI	0.274	0.276			

La principal diferencia está relacionada con la geometría de los intermedios de la reacción. En fase gaseosa el carbono electrodeficiente adquiere una geometría triangular plana,

característico de una hibridación sp^2 . En fase condensada el carbono electrodeficiente adquiere una geometría tetragonal, similar a una hibridación sp^3 y provocada por la proximidad con el oxígeno de la zeolita aportando densidad electrónica (ver tablas 3.3 y 3.4).

La segunda diferencia notoria está relacionada con la energética de cada estado de transición. Mientras que en fase gaseosa encontramos que la energía relativa fueron cercanos, en fase condensada se detectó una diferencia de energía significativamente elevada en varios estados de transición. Esto sugiere, que en fase condensada, la energética de cada estado de transición es afectada significativamente por la interacción de la cadena alifática con los canales internos de las zeolitas.

La tercera diferencia esta relacionada con la energía relativa de los intermedios de reacción. En fase gaseosa encontramos la formación preferencial de los intermedios **VI-(cis,trans)** y **IX-(cis,trans)** que corresponden a estructuras catiónicas cuya deficiencia de carga esta localizada sobre un carbono terciario sobre el anillo hexacíclico y estabilizado por la cercanía del grupo n-heptil, formando un enlace covalente, y el grupo metilo que gracias a su cercanía con el carbono electrodeficiente, aporta densidad electrónica (ver figura 2.1).

Si tenemos en cuenta que la reacción de isomerización de la configuración en fase condensada ocurre preferencialmente a través de la configuración A, se puede observar claramente que en la zeolita H-Y, los isómeros **Int2-cis** e **Int4-trans** son los más estables (ver figura 2.6); mientras que en la zeolita H-ZSM-22 es posible que el avance de la reacción se obtenga hasta la formación de los intermedios **Int4-(cis,trans)**, debido a que poseen energías relativas mayores que el intermedio de partida.

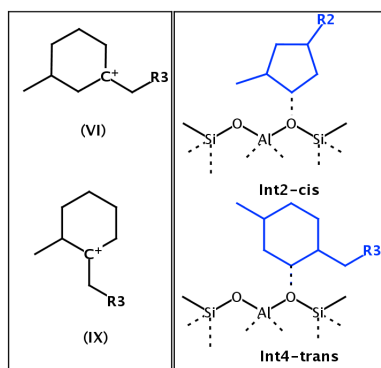


Figura 3.28: Isómeros preferenciales en fase gas (izquierda) y condensada H-Y (derecha).

En la figura 3.28 se muestran las estructuras más estables en ambas fases. Es evidente que en fase gaseosa se obtenga los isómeros mencionados ya que corresponden a carbocationes terciarios, siguiendo el orden: terciario > secundario > primario y en zeolitas H-Y se hayan obtenidos los intermedios **Int2-cis** e **Int4-(cis,trans)**, ya que el enlace alcóxido no es afectado sustancialmente por la manera como se orienta la cadena alifática dentro del canal de la zeolita y el grupo metilo y que el grupo alcóxido sigue el orden: primario > secundario > terciario, que coincide con nuestros resultados.

Por otro lado, si comparamos los intermedios entre fase gaseosa y condensada, vemos que **VI-(cis,trans)** son análogos a **Int5-(cis,trans)** y **IX-(cis,trans)** son análogos a **Int7-(cis,trans)**. Es evidente que ambas fases no se obtienen preferencialmente los mismos isómeros, ya que **VI-(cis,trans)** corresponden a carbocationes terciarios que al generar interacciones con oxígenos, formaran un alcóxidos terciarios altamente inestables, al igual que **IX-(cis,trans)**.

3.4 Fase condensada Vs resultados experimentales

En la sección 1.1.4 comentamos acerca de los trabajos desarrollados por Jacobs *et. al.*

Según la tabla anterior se pueden identificar cuatro tipos de isómeros. el primer conjunto corresponden a di-sustituciones sobre el anillo hexacíclico para aductos cis y trans. El segundo corresponde únicamente al isómero **Int2-cis**. El tercer conjunto corresponden a isómeros di-sustituídos sobre la cadena n-octil con anillos ciclopentil y el cuarto conjunto pertenece a isómeros di-sustituídos sobre la cadena heptil con anillo hexacíclico.

En las zeolitas Pt/H-ZSM-22 no se forman isómeros di-sustituídos sobre la cadena heptil con anillo hexacíclico ya que no se alcanza el intermediario clave 1,1'-heptilmetilciclohexano. Sin embargo, observaron que se pueden formar especies di-sustituídos sobre la cadena n-octil con anillo ciclopentil. En zeolitas Pt/H-Y se forman todas las especies descritas en las tabla 3.5.

Si comparamos nuestros resultados con los reportados por Jacobs *et. al.* [9, 10], observamos que la zeolita H-Y presentó una mejor correspondencia en cuanto a la formación preferencial del intermedio **Int4-trans**.

También se forman **Int2-cis**, **Int6-cis**, **Int6-trans**, **Int7-cis** e **Int7-trans** con alta estabilidad energética. La alta estabilidad del isómero **Int2-cis** sugiere la facilidad con que

se podrían obtener especies ciclopentil dialquilsustituídas como se deduce de los resultados experimentales de Jacobs y colaboradores y se confirma con nuestros resultados.

Tabla 3.5: Distribución de productos por isomerización para las reacciones del 1-ciclohexiloctano controladas por zeolitas Pt/H-ZSM-22 y Pt/H-Y.

Producto	Id*	Pt/H-ZSM-22 (%)	Pt/H-Y (%)
1-heptil-4-t-metilciclohexano	Int4-trans	60.0	43.0
1-heptil-3-c-metilciclohexano	Int6-cis	29.0	31.5
1-heptil-3-t-metilciclohexano	Int6-trans	29.0	11.5
1-heptil-4-c-metilciclohexano	Int4-cis	10.0	5.0
1,1'-heptilmetilciclohexano	Int8	ND	9.5
1-metil-3-c-octilciclopentano	Int2-cis	23.2	ND
1-ciclopentil-7-metiloctano	J	23.2	ND
1-ciclopentil-4-metiloctano	G	21.1	16.0
1-ciclopentil-2-metiloctano	E	13.6	29.0
1-ciclopentil-3-metiloctano	F	4.5	9.8
1-ciclohexil-2-metilheptano	B	ND	47.0
1-ciclohexil-4-metilheptano	C	ND	43.0
2-ciclohexiloctano	A	ND	10.0

*Según las figuras 1.5 y 2.6.

De igual manera, al momento que se obtienen los isómeros **Int7-cis** e **Int7-trans**, ambos promueven la formación del intermedio clave **Int8-(cis,trans)** y consecutivamente, los isómeros ciclohexil dialquilsustituídos, quizás a través de etapas que involucre la migración del grupo metilo. Para simplificar estas ideas, en la figura 3.29 se muestran algunos rutas tentativas para formar productos ciclopentil y ciclohexil dialquilsustituídas.

En las zeolitas H-ZSM-22, a pesar que en ambas configuraciones se obtuvo un aumento progresivo de la energía relativa para todos los intermedios, fue posible establecer que bajo la configuración A, la reacción de isomerización puede avanzar hasta obtener los intermedios **Int4-(cis,trans)**.

Bajo esta condición, vagamente podemos establecer una correlación con los datos experimentales y suponer que al obtener el isómero **Int2-cis** podemos alcanzar los productos **E, F, G** y **J** (ver figura 1.5) a través de la ruta planteada en la figura 3.30.

Aquí, tentativamente creemos que este proceso es más factible que ocurra mediante la migración del grupo metilo que generaría menores interacciones de repulsión con la

cercanía de los canales internos de la zeolita. Sin embargo, nuestros resultados no se ajustan significativamente a los reportados por Jacobs.

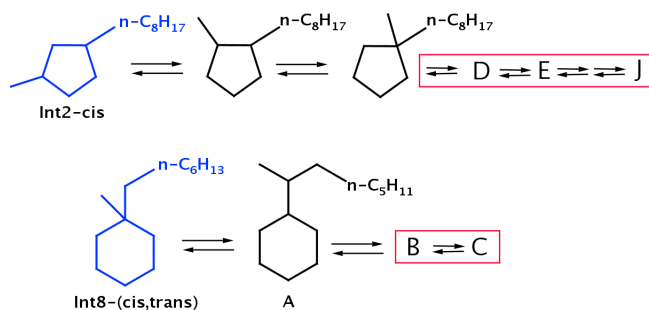


Figura 3.29: Esquema de posibles reacciones para obtener isómeros ciclopentil y ciclohexil dialquilsustituídos.

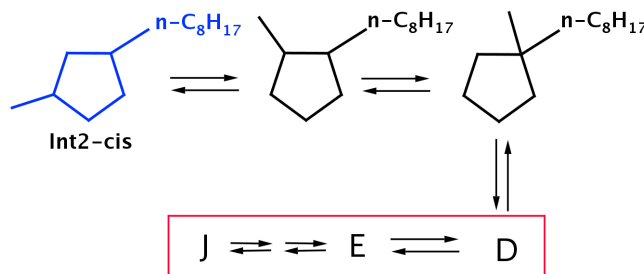


Figura 3.30: Esquema de posibles reacciones para obtener isómeros ciclopentil dialquil sustituidos.

En este contexto, habría que plantear la misma coordenada de reacción de la isomerización del 1-ciclohexil octano en la zeolita H-ZSM-22, localizando otro sitio activo, sobre la boca del poro de la superficie externa, que facilite, la formación del intermedio **Int4-trans** y poder brindar una mejor descripción de las razones por las cuales, se trata de una reacción elemental como lo comentó Jacobs.

Conclusiones

- Mediante el método B3LYP combinado con bases gaussianas 6-31G se logró obtener cada uno de los puntos críticos de energía correspondientes a la reacción de isomerización en fase gaseosa del 1-ciclohexiloctano, mediante algoritmos de optimización para obtener configuraciones de mínimos y estados de transición.
- La isomerización del 1-ciclohexiloctano en fase gaseosa se logró mediante etapas de contracción y expansión de la cadena cíclica, transposición de hidruros y transposición de la cadena alifática a través estados de transición bicíclicos quasi-trianguulares y transferencias de hidruros. Para todos los intermedios, la geometría del carbono electrodeficiente correspondió a un hibridación sp^2 .
- El perfil de energía correspondiente a la isomerización del 1-ciclohexiloctano en fase gaseosa mostró que no se presenta la formación preferencial de aductos cis o trans, debido a que la cadena alifática no aporta densidad electrónica para estabilizar energéticamente los estados de transición para aductos cis y trans. Sin embargo, se estableció que la coordenada de reacción en fase gaseosa, se obtienen preferencialmente carbocationes terciarios caracterizados por la cercanía entre los grupos n-octil y metil para estabilizar la deficiencia electronica del átomo carbono en cada intermedio siguiendo el orden de estabilidad caractericos de los iones carbenios (terciario > secundario > primario).
- Se propuso una metodología para construir las coordenada de reacción del 1-ciclohexiloctano mediadas por zeolitas H-Y y H-ZSM-22. Mediante la implementación del método ONIOM con niveles de teoría B3LYP/6-31G:UFF, se logró optimizar cada uno de los intermedios y estados de transición, ofreciendo significativas ventajas para el estudio de nuestros sistemas constituidos por más de 800 átomos, aprovechando la posibilidad de incorporar diferentes niveles de cálculo y permitiendo reducir considerablemente los tiempos de computo.

- Se estableció que en las reacciones en fase condensada, el carbono electrodeficiente del hidrocarburo para todos los intermedios, adquirió una geometría sp^3 que demostró la formación de un enlace alcóxido con el oxígeno de cada zeolita estudiada. En contraste con los resultados en fase gaseosa, las etapas en fase condensada siguió el orden de estabilidad de los alcóxidos (primario > secundario > terciario).
- Los perfiles de energías correspondientes a la isomerización del 1-ciclohexiloctano, catalizadas por zeolitas H-Y y H-ZSM-22, indicaron que se obtiene preferencialmente el isómero 1-heptil-4-t-metilciclohexano a través de la configuración A, debido a la facilidad para estabilizar el carbono electrodeficiente de la cadena hidrocarbonada a través de enlaces alcóxidos con los sitios activos de cada zeolita. Aunque en la zeolita H-ZSM-22 mostró que todos los intermedios cis y trans poseían energías relativas mayores que el alcóxido **Int1**, debido a que estas zeolitas poseen canales unidimensionales que dificultan el reordenamiento de la cadena hidrocarbonada y la estabilización del carbono electrodeficiente en los oxígenos activos de la zeolitas, generado en que cada etapa.
- En el caso de las configuraciones A y B para la zeolita H-Y, únicamente la configuración A permitió obtener intermedios altamente estables tales como el **Int2-cis**, **Int3-(cis,trans)**, **Int4-trans**, **Int6-(cis,trans)** e **Int7-(cis,tras)** debido a la libertad que tuvo la cadena alifática para orientarse hacia los diferentes canales que se interceptan para formar la supercavidad. Bajo estas condiciones, se favoreció la formación de isómeros ciclopentil y ciclohexil dialquilsustituídos.
- Si aplican todas la consideraciones mencionadas hasta el momento, las reacciones de isomerización de hidrocarburos catalizadas por zeolitas bifuncionales dependen de la disponibilidad espacial de los oxígenos de la zeolita, del diametro y morfología de los canales de las zeolitas, de la forma del hidrocarburo y de cada una de los intermedios y estados de transición generados en el transcurso de la reacción.

Recomendaciones

- Continuar con el estudio de la isomerización del 1-ciclohexiloctano catalizadas por zeolitas, construyendo nuevos sitios activos en la boca del poro de la zeolita y utilizando otras zeolitas con características morfológicas diferentes a las utilizadas en el presente trabajo.
- Para mejorar los resultados obtenidos con las zeolitas H-ZSM-22, se recomienda localizar nuevamente un sitio activo dentro de la boca del poro de la superficie externa de las zeolitas para alcanzar una mejor correspondencia con los datos experimentales tomados como base central de esta investigación.
- Plantear un modelo para determinar si las reacciones de isomerización del 1-ciclohexiloctano en zeolitas bifuncionales únicamente ocurre en la superficie externa de estos materiales, se recomienda estudiar dichos mecanismos dentro de los canales de las zeolitas para determinar diferencias y/o similitudes.
- Aplicar la metodología propuesta, e incluyendo las recomendaciones mencionadas anteriormente, para otras zeolitas de interés industrial y poder establecer una relación más detalladamente entre morfología de estos materiales con los procesos de isomerización de hidrocarburos.

Bibliografía

- [1] Chica and A. Corma. *J. of Cat.* 1999, **187**, 167-176.
- [2] J. A. Martens; G. F. Froment and P. A. Jacobs. *J. of Cat.*, 1998, **174**, 177-184.
- [3] R. A. Ocakoglu, J. F. M. Denayer, G. B. Marin, J. A. Martens, G. V. Baron, *J. Phys. Chem. B.*, 2003, **107**, 398-406.
- [4] C. S. L. Narasimhan, J. W. Thybaut, G. B. Marin, J. A. Martens, J.F. Denayer, G. V. Baron, *J. of Cat.*, 2003, **218**, 135.
- [5] J. A. Martens, G. Vanbutsele, P.A. Jacobs, J. Denayer, R. Ocakoglu, G. Baron, J. A. Muñoz Arroyo, J. Thybaut, G.B. Marin, *Cat. Today.*, 2001, **65**, 111.
- [6] M. C. Claude, J. A. Martens, *J. of Cat.*, 2000, **190**, 39.
- [7] J. A. Muñoz Arroyo, G. G. Martens, G. F. Froment, G. B. Marin, P. A. Jacobs, J. A. Martens, *App. Cat. A. General.*, 2000, **192**, 9.
- [8] J. F. Denayer, G. V. Baron, G. Vanbutsele, P. A. Jacobs, J. A. Martens, *Chem. Eng. Sc.*, 1999, **54**, 3553.
- [9] W. Souverijns, A. Houvenaghel, E. J. P. Feijen, J. A. Martens, and P. A. Jacobs, *J. of Cat.*, 1998, **174**, 201.
- [10] W. Souverijns, R. Parton, J. A. Martens, G. F. Froment, P. A. Jacobs, *Cat. Lett.*, 1996, **37**, 207.
- [11] M. Cook and W. C. Conner. How big are the pore of zeolites?. In proceedings of the 12th International Zeolite Conference. Materials Research Society. 1999. pag: 409-414.

- [12] S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta (Eds.), Handbook of Zeolite Science and Technology, Marcel Dekker, New York, 2003, p.
- [13] Gómez M. José María. Síntesis, caracterización y aplicaciones de catalíticas de zeolitas básicas. Tesis de Doctorado. Universidad Complutense de Madrid. ISBN: 84-669-1825-6. Madrid: 2001, pag: 17-19.
- [14] J. Despres, M. Koebel, O. Krocher, M. Elsener, A. Wokaun, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2003, **58**, 175.
- [15] M. Davidová, D. Nachtigallová, R. Bulánek, P. Nachtigall, *J. Phys. Chem. B.*, 2003, **107**, 2327.
- [16] R. L. Portsmouth, M. J. Duer and L. F. Gladden, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1995, **91**, 559.
- [17] L. Zhu, K. Seff, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2000, **39**, 187.
- [18] B. Sulikowski, J. Find, H. G. Karge, D. Herein, *Zeolites.*, 1997, **19**, 395.
- [19] J. W. Thybaut, G. B. Marin, G. V. Baron, P. A. Jacobs and J. A. Martens, *J. of Cat.*, 2001, **202**, 324.
- [20] G. Kinger, H. Vinek, *Appl. Cat: A General.*, 2001, **218**, 139.
- [21] G. Tasi, F. Mizukami, I. Palinkó, M. Toba, A. Kukovecz, *J. Phys. Chem. A.*, 2001, **105**, 6513.
- [22] Th. L. M. Maesen, M. Schenk, T. J. H. Vlugt, B. Smit, *J. of Cat.*, 2001, **203**, 281.
- [23] J. W. Thybaut, G. B. Marin, G. V. Baron, P. A. Jacobs, J. A. Martens, *J. of Cat.*, 2001, **202**, 324.
- [24] Tanabe, K., y Hölderich, W.F. *Applied Catalysis A: General.*, 1999, **181**, 399-434.
- [25] Alvarez, F., Gianetto, G., Guisnet, M., Perot, G., *Appl. Catal.*, 1987, **34**, 353.
- [26] Ravishankar, R., Sivasanker, S., *Appl. Catal. A: General*, 1996, **142**, 47.
- [27] Gianetto, G. E., Alvarez, F.B., Guisnet, M.R., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1986, **25**, 481.
- [28] Grau, J.M., Parera, J.M., *Appl. Catal. A: General*, 1993, **106**, 27.

- [29] Alvarez, F., Ribeiro, F.R., Perot, G., Thomazeau, C., Guisnet, M., *J. Catal.*, 1996, **162**, 179.
- [30] G. Larsen, E. Lotero, S. Raghavan, R.D. Parra, C.A. Querini, *Appl. Catal. A*, 1996, **139**, 201.
- [31] K. Fujimoto, K. Maeda, K. Aimoto, *Appl. Catal. A*, 1992, **91**, 81.
- [32] K. Na, T. Okuhara, M. Misono, *J. Catal.*, 1997, **170**, 96.
- [33] T. Okuhara, T. Yamada, K. Seki, K. Johkan, T. Nakato, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 1998, **21**, 637.
- [34] K.J. Chao, H.C. Wu, L.J. Leu, *J. Catal.*, 1995, **157**, 289.
- [35] J.C. Yori, J.M. Parera, *Catal. Lett.*, 2000, **65**, 205.
- [36] H. L. Coonradt, W. E. Garwood, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1964, **3**, 38.
- [37] P. B. Weisz, *Adv. Catal.*, 1962, **13**, 137.
- [38] J. Weitkamp, H. J. Schultz, *J. Catal.*, 1973, **29**, 361.
- [39] J. Weitkamp, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1982, **21**, 550.
- [40] J. W. Ward, *Fuel Proc. Tech.*, 1973, **35**, 55.
- [41] G. Sartre, A. Chica, A. Corma, *J. of Cat.*, 2000, **195**, 227.
- [42] M. Born and R. Oppenheimer. *Ann. Phys. (Leipzig)*, 1927, **84 (20)**, 457.
- [43] C. C. J. Roothan, *Rev. Mod. Phys.*, 1951, **23**, 69.
- [44] J. A. Pople and R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 571.
- [45] R. McWeeny and G. Dierksen, *J. Chem. Phys.*, 1968, **49**, 4852.
- [46] C. Moller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, 1934, **46**, 618.
- [47] M. J. Frisch, M. Head-Gordon, and J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.*, 1990, **166**, 281.
- [48] J. A. Pople, J. S. Binkley, and R. Seeger, *Int. J. Quant. Chem. Symp.*, 1976, **10**, 1.
- [49] R. Krishnan and J. A. Pople, *Int. J. Quant. Chem.*, 1978, **14**, 91.

- [50] K. Raghavachari, J. A. Pople, E. S. Replogle, and M. Head-Gordon, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 5579.
- [51] M. Dewar and W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 2338.
- [52] M. J. S. Dewar and C. H. Reynolds, *J. Comp. Chem.*, 1986, **2**, 140.
- [53] G. Segal and J. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1966, **44**, 3289.
- [54] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 1929, **34**, 1293-1322.
- [55] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, 1964, **136**, B864.
- [56] U. von Barth and L. Hedin, *Phys. Rev. B.*, 1972, **4**, 1629.
- [57] O. Gunnarsson and B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B.*, 1976, **13**, 4274.
- [58] D. C. Langreth and J. P. Perdew, *Phys. Rev. B.*, 1980, **21**, 5469.
- [59] D. C. Langreth and M. J. Mehl, *Phys. Rev. B.*, 1983, **28**, 1809.
- [60] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B.*, 1986, **33**, 8822.
- [61] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B.*, 1986, **33**, 8800.
- [62] Allinger, N.L.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 25.
- [63] Allinger, N.L.; *Adv. Phys. Org. Chem.*, 1976, **13**, 1.
- [64] W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, K. M. Merz Jr., D. M. Ferguson, D. C. Spellmeyer, T. Fox, J. W. Caldwell, and P. A. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 5179.
- [65] Sun, H; Mumby, S.J.; Maple, J.R.; Hagler, A.T. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 2978.
- [66] A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III, W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 10024.
- [67] J. Gao, P. Amara, C. Alhambra, J. J. Field, *J. Phys. Chem. A.*, 1998, **102**, 4714.
- [68] V. Théry, D. Rinaldi, J.-L. Rivail, B. Maignet, G. G. Ferency, *J. Comput. Chem.*, 1994, **15**, 269.
- [69] A. Warshel, M. Levitt, *J. Molec. Biol.*, 1976, **103**, 227.

- [70] F. Maseras and K. Morokuma, *J. Comp. Chem.*, 1995, **16**, 1170.
- [71] S. Humbel, S. Sieber, and K. Morokuma, *J. Chem. Phys.*, 1959, **105**, 1959.
- [72] George A. Olah. *J. Org. Chem.* 66 (2001), 5944.
- [73] Hiraoka, K., Kebarle, P., *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**.
- [74] Martin Saunders, Pierre Vogel, Edward L. Hagen, and Jerrold Rosenfeld. *Acc. Chem. Res.*, 1973, **6**, 53.
- [75] Yogesh V. Joshi, Aditya Bhan, and Kendall T. Thomson. *J. Phys. Chem. B.*, 2004, **108**, 971-980.
- [76] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648.
- [77] R. Ditchfield, W. J. Hehre, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1971, **54**, 724.
- [78] T. A. Halgren, W. N. Lipscomb, *Chem. Phys. Lett.*, 1977, **49**, 225.
- [79] D. Poppinger, *Chem. Phys. Lett.*, 1975, **35**, 550.
- [80] C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, 2154.
- [81] B. Marles, *Zeolites.*, 1987, **7**, 393.
- [82] Z. Jiráček, S. Vratislav, V. Bosáček, *J. Phys. Chem. Sol.*, 1980, **41**, 1089.
- [83] V. B. Kazankys, I. N. Senchenya, *J. of Cat.*, 1989, **119**, 108.
- [84] I. N. Senchenya, V. B. Kazansky, *Cat. Lett.*, 1991, **8**, 317.
- [85] A. M. Rigby, G. J. Kramer, R. A. van Santen, *J. of Cat.*, 1997, **170**, 1.
- [86] A. Bhan, Y. V. Joshi, W. N. Delgass, K. T. Thomson *J. Phys. Chem. B.*, 2003, **107**, 10476.
- [87] P. Viruela-Martín, C. M. Zicovich-Wilson, A. Corma, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 13713.
- [88] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda,

J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian 03, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

[89] C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, and M. J. Frisch, *J. Comp. Chem.*, 1996, **17**, 49.

[90] Whitmore, F.C., *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 3274.