

Análisis del Laplaciano de la densidad electrónica $[-\nabla^2\rho(r)]$ para el estudio de la reacción de Acetato de Etilo y Metanol sobre el catalizador $[\text{CTA}^+]\text{-Si-MCM-41}$

Alegre, Clara Iris Aymar; Zalazar, María Fernanda; Peruchena, Nélica María

XXII VIRTUAL
CAFQI

aiifQ

ASOCIACIÓN ARGENTINA DE INVESTIGACIÓN FÍSICOQUÍMICA

LEMYP
Laboratorio de Estructura Molecular y Propiedades

Laboratorio de Estructura Molecular y Propiedades (LEMYP)

IQUIBA - NEA
CONICET | UNNE

Instituto de Química Básica y Aplicada del Nordeste Argentino (IQUIBA-NEA UNNE-CONICET)

UNNE

Universidad Nacional del Nordeste (UNNE) Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura (FaCENA)

Introducción

En este trabajo estudiamos el papel de las interacciones asociadas con el mecanismo de la reacción de acetato de etilo (AcEt) y metanol sobre la superficie del catalizador $[\text{CTA}^+]\text{-Si-MCM-41}$. Estudios previos demostraron que la reacción ocurre en la boca del poro. En la Fig. 1 se observa el mecanismo de sitio dual en el que ambos reactivos se adsorben sobre la superficie del catalizador de manera concertada.¹

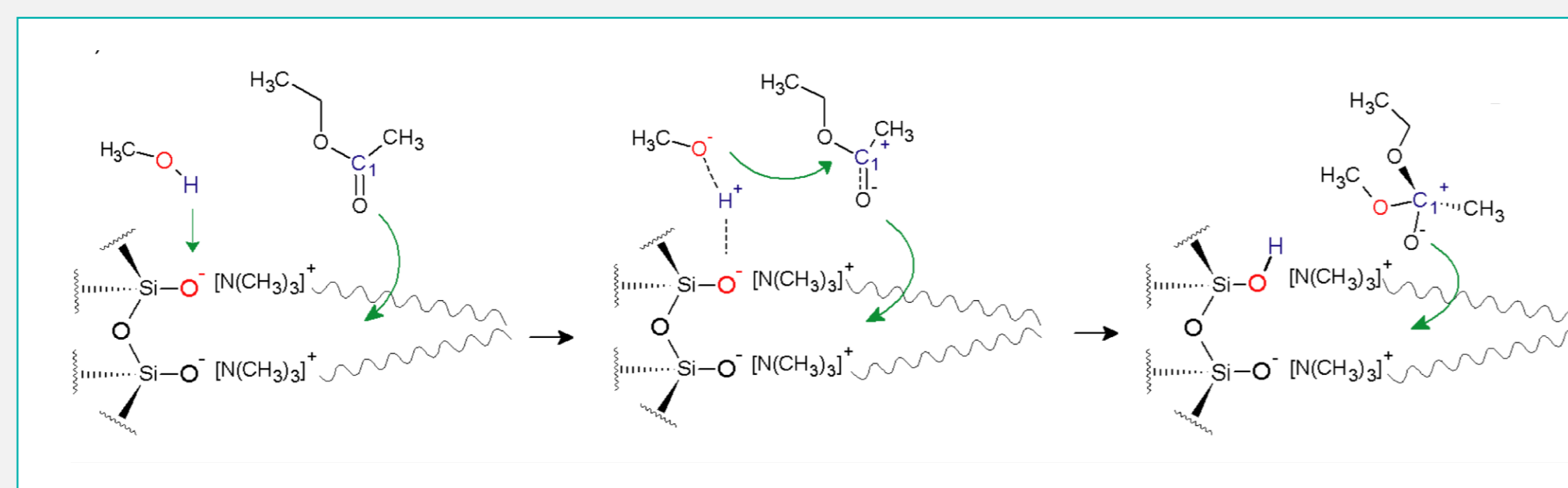


Fig 1: Mecanismo para la formación del intermedio tetraédrico involucrado en la reacción de AcEt y metanol sobre la superficie del catalizador $[\text{CTA}^+]\text{-Si-MCM-41}$.

Metodología

OPTIMIZACIÓN DE ESTRUCTURAS:

- Método: B3LYP/6-31G(d).
- Programa: Gaussian09².

ESTUDIO DE INTERACCIONES: Análisis topológico de la densidad electrónica $[\rho(r)]$ – QTAIM³.

- MÉTODO: B3LYP/ 6-31++G(d,p).
- PROGRAMAS: Gaussian 09² y AIMALL⁴.

Resultados y Discusión

Se analizaron regiones que involucran a los enlaces principales asociados a la reacción (Fig. 2 y Tabla 1)

En el complejo adsorbido, se observa que la principal interacción adsorbato catalizador es $\text{O}_1 \cdots \text{H}_M$, interacción entre el oxígeno del anión de sílice (O_1) y hidrógeno del metanol (H_M), la cual está relacionada con la activación del metanol en el sitio básico del catalizador con una distancia de enlace de aproximadamente 1,64 Å. El valor de densidad de electrónica es alto, $\nabla^2\rho(r) > 0$ y $\text{H}(r) < 0$, lo que implica una fuerte interacción entre la molécula de metanol y el catalizador. En la Fig. 2 b) se observa que la misma se encuentra en una zona de disminución de densidad electrónica $[-\nabla^2\rho(r) > 0]$. Sin embargo, en el estado de transición e intermedio, la interacción $\text{O}_1 \cdots \text{H}_M$ se va acortando y fortaleciendo, mostrando valores relativamente grandes de $\rho(r)$, valores negativos de $\nabla^2\rho(r)$ y $\text{H}(r)$, características de una interacción compartida, presentando una acumulación de densidad electrónica.

Por otro lado, el enlace $\text{O}_M \cdots \text{H}_M$ del complejo adsorbido se alarga en relación con el MeOH aislado y en el TS se observa como este enlace se rompe. Tras la formación del intermedio, la distancia $\text{O}_M \cdots \text{H}_M$ aumenta [$d(\text{X} \cdots \text{Y}) = 1,83 \text{ \AA}$] y la interacción se debilita mostrando características de una interacción de capa cerrada.

Por último, es importante destacar que la interacción $\text{O}_M \cdots \text{C}_1$ (enlace entre metanol y AcEt) se presenta sólo en el estado de transición e intermedio. Sus propiedades topológicas (Tabla 1) indican en el TS una interacción de capa cerrada con algún carácter covalente [$\nabla^2\rho(r) > 0$ y $\text{H}(r) < 0$] y se observa en una zona de disminución de densidad electrónica. Sin embargo, en el intermedio está en una zona de acumulación de la densidad electrónica con características de un enlace covalente de capa cerrada [$\nabla^2\rho(r) < 0$ y $\text{H}(r) < 0$].

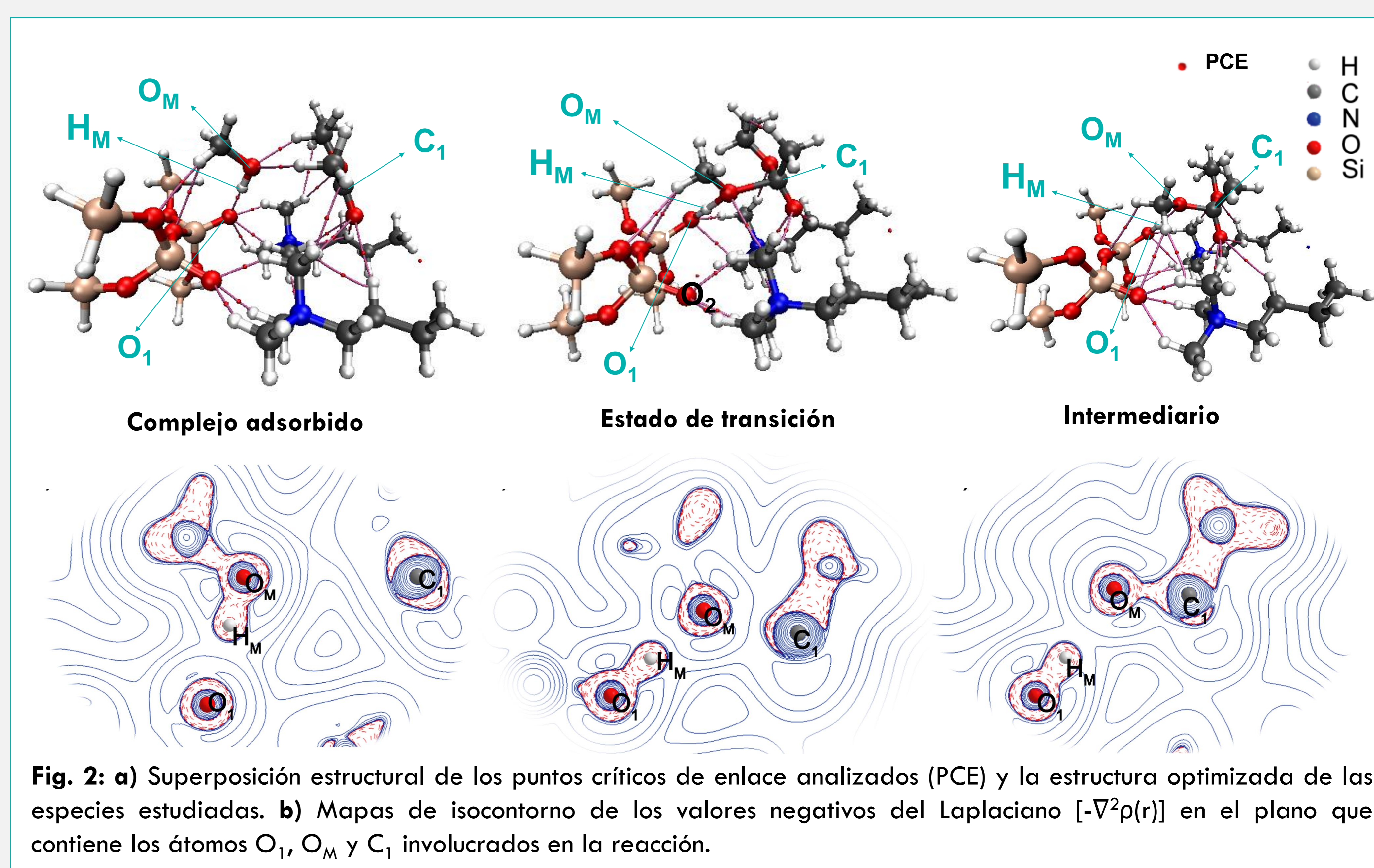


Fig. 2: a) Superposición estructural de los puntos críticos de enlace analizados (PCE) y la estructura optimizada de las especies estudiadas. b) Mapas de isocontorno de los valores negativos del Laplaciano $[-\nabla^2\rho(r)]$ en el plano que contiene los átomos O_1 , O_M y C_1 involucrados en la reacción.

Tabla 1: Distancias de enlace (Å) y propiedades topológicas locales^a(au) de la distribución de densidad de carga de electrones calculada en la posición de los puntos críticos de enlace (PCE) para las especies en la superficie del catalizador $[\text{C}_4\text{TA}^+]\text{-}\delta\text{T}_2\text{SiO}^-$

	Complejo adsorbido				Estado de transición				Intermediario de reacción			
	Distancia (Å)	$\rho(r)$	$\nabla^2(r)$	$\text{H}(r)$	Distancia (Å)	$\rho(r)$	$\nabla^2(r)$	$\text{H}(r)$	Distancia (Å)	$\rho(r)$	$\nabla^2(r)$	$\text{H}(r)$
$\text{O}_1 \cdots \text{H}_M$	1,64	0,0517	0,1407	-0,0029	1,07	0,2493	-1,0812	-0,3518	1,00	0,3133	-1,7635	-0,5115
$\text{O}_M \cdots \text{H}_M$	1,01	0,3158	-1,7475	-0,5094	1,42	0,0934	0,1053	-0,0378	1,83	0,0435	0,1185	-0,0011
$\text{O}_M \cdots \text{C}_1$	3,49	-	-	-	1,92	0,0823	0,1251	-0,0168	1,53	0,2056	-0,3101	-0,1857

^aDensidad de carga electrónica $[\rho(r)]$, Laplaciano de la densidad electrónica $[\nabla^2\rho(r)]$, densidad de energía electrónica total, $[\text{H}(r)]$, en unidades atómicas.

Conclusiones

Nuestro análisis permite apreciar visualmente el cambio de carácter del Laplaciano $[-\nabla^2\rho(r)]$ que implica una reorganización de la densidad electrónica hacia la formación y ruptura de los enlaces, así como el rol del catalizador en esta reorganización.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Secretaría General de Ciencia y Técnica de la Universidad Nacional del Nordeste (beca 18V002 y 19V001 SGCyT-UNNE) y al CONICET (beca PIP-0678 CONICET).

Referencias

- Alegre, C. I. A.; Bulhões Cazula, B.; Alves, H. J.; Zalazar, M. F.; Peruchena, N. M.; *Top Catal*, **2019**, 62, 941–955.
- Gaussian 09, Revision A.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.
- Bader, R. F. W. "Atoms in Molecules. A Quantum Theory"; Oxford Science Publications. London, 1990
- Keith, T.A. AIMALL, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 201.



Av. Libertad 5470, Corrientes 3400, Argentina



E-mail: m Zalazar@conicet.gov.ar