

REPÚBLICA DE CUBA
UNIVERSIDAD DE LA HABANA
FACULTAD DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA-FÍSICA



**MODELACIÓN TEÓRICA DE PROCESOS ASOCIADOS A LA
SÍNTESIS DE ZEOLITAS Y OXIDACIÓN DE OLEFINAS
DENTRO DE SUS CAVIDADES**

**Tesis presentada en opción al grado científico de
Doctor en Ciencias Químicas**

Autora: Lic. Yoana Pérez Badell

**Ciudad de La Habana,
2010**

REPÚBLICA DE CUBA
UNIVERSIDAD DE LA HABANA
FACULTAD DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA-FÍSICA



**MODELACIÓN TEÓRICA DE PROCESOS ASOCIADOS A LA
SÍNTESIS DE ZEOLITAS Y OXIDACIÓN DE OLEFINAS
DENTRO DE SUS CAVIDADES**

**Tesis presentada en opción al grado científico de
Doctor en Ciencias Químicas**

Autora: Lic. Yoana Pérez Badell

Tutor: Prof. Dr. Luis Alberto Montero Cabrera

**Ciudad de La Habana,
2010**

SÍNTESIS

En el trabajo se aborda, mediante la aplicación de los métodos mecano-cuánticos de la química computacional, el desarrollo de modelos teóricos capaces de explicar la influencia de la solvatación en las reacciones de condensación de los silicatos y aluminosilicatos y los procesos vinculados a la oxidación de alquenos con O_2 que tienen lugar en el interior de zeolitas. Para el estudio de la formación de silicatos y aluminosilicatos, se usaron los procedimientos de Hipersuperficies de Múltiples Mínimos (MMH). Se emplearon los *Hamiltonianos* semiempíricos AM1 y PM3 y se determinó como la presencia de varias moléculas de agua, influyen en las características estructurales de estas especies y en las energías de condensación. Se obtuvo un conjunto de datos termodinámicos de gran importancia, como son las energías y entropías de asociación, demostrando la necesidad de considerar otras estructuras de mínimos y no solo la más estable. Posteriormente modelamos procesos vinculados a la oxidación de alquenos con O_2 en medio zeolítico. En este sentido, se presentó la adsorción de O_2 en una zeolita tipo CHA y en modelos pequeños de clusters, determinando las características y naturaleza de estas interacciones. Para éste propósito, se abordaron distintas metodologías dentro del marco teórico. Se analizó el efecto de aumentar el tamaño del modelo y la fiabilidad de aplicar la aproximación ONIOM, comparando los resultados con valores experimentales y los calculados usando métodos periódicos al nivel DFT. En el caso de los complejos con O_2 triplete y modelos con sitios ácidos (H^+) y catiónicos (Na^+), se obtienen preferentemente estructuras controladas por interacciones con alta contribución dispersiva. Se demostró además la potencialidad de combinar el funcional B3LYP con la corrección de *Grimme*. Para los complejos con modelos con sitios catiónicos (Cu^+), se obtuvo una transferencia de carga desde el cobre al O_2 . Finalmente se modeló el efecto que tienen los alquenos dentro de las zeolitas en el espectro UV-Vis de estos sistemas, determinando los estados excitados correspondientes mediante el *Hamiltoniano* aproximado CNDOL. Se obtuvo una fuerte perturbación de los estados electrónicos del alqueno en la presencia de un medio zeolítico con alto contenido de aluminio, lo cual está asociado a una transferencia de carga entre el alqueno y el modelo de zeolita.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN

	Contenido	Pág.
Introducción		1
Objeto de estudio		3
Problema científico		3
Hipótesis		3
Objetivo general		3
Objetivos específicos		3
Novedad Científica		4

Capítulo I *REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA*

1.1	Métodos de cálculo mecano-cuánticos de la química computacional	7
1.1.2	Métodos <i>ab-initio</i>	9
1.1.2.1	El método de interacción de configuraciones (IC)	10
1.1.2.2	Método Perturbativo <i>Møller-Plesset</i> (MP)	11
1.1.3	Métodos de Funcionales de la Densidad (DFT)	12
1.1.3.1	Funcionales de correlación e intercambio	13
1.1.4	Conjuntos de funciones de base	15
1.1.4.1	Error de Superposición de Bases (BSSE)	17
1.1.5	Optimización de geometrías	18
1.1.6	Métodos Cuánticos Aproximados	18
1.1.6.1	Generalidades	18
1.1.6.2	Métodos Semiempíricos	19
1.1.6.3	Método aproximado CNDOL	20
1.1.7	Métodos y procedimientos para el cálculo de sistemas de muchos átomos.	21
1.1.7.1	El procedimiento ONIOM	21
1.1.7.2	Método <i>Hartree-Fock</i> periódico	23
1.1.7.3	El método de <i>Car</i> y <i>Parrinello</i>	24
1.2	La aproximación de la Hipersuperficie de Múltiples Mínimos (MMH)	24

1.3	La teoría de Átomos en Moléculas	28
1.4	Sistemas en estudio	29
1.4.1	Aspectos generales de la estructura y modelación molecular de zeolitas	29
1.4.2	Síntesis de zeolitas	32
1.4.2.1	Antecedentes al estudio teórico de la distribución Si/Al y la formación de silicatos, aluminatos y aluminosilicatos	33
1.4.3	Oxidación de hidrocarburos en cajas de zeolitas	36
1.4.3.1	La molécula de O ₂	37
1.4.3.2	Interacción de O ₂ en los estados singlete y triplete con zeolitas catiónicas y ácidas	38
1.4.3.3	Interacción de O ₂ con alquenos con en cavidades de zeolitas	40

Capítulo II *MODELOS Y MÉTODOS DE TRABAJO*

2.1	Estudio de la formación de silicatos, aluminatos y aluminosilicatos	47
2.2	Estudio de los procesos vinculados a la oxidación de olefinas en ambiente zeolítico	48

Capítulo III *RESULTADOS Y DISCUSIÓN*

3.1	Comparación de parámetros estructurales en modelos de zeolitas con diferentes métodos de cómputo	53
3.2	Estudio teórico de la formación de silicatos, aluminatos y aluminosilicatos. Efecto del solvente mediante la metodología MMH	54
3.2.1	Formación de silicatos, aluminatos y aluminosilicatos en fase gaseosa	54
3.2.2	Efectos de la hidratación en las reacciones de condensación de silicatos, aluminatos y aluminosilicatos	56
3.2.3	Conclusiones parciales del estudio teórico de la formación de silicatos, aluminatos y aluminosilicatos	66
3.3	Estudio teórico de procesos vinculados a la oxidación de alquenos con O ₂ en cavidades de zeolitas	66
3.3.1	Interacción de la molécula de O ₂ en sus estados electrónicos singlete y triplete con diferentes modelos de zeolitas	67

3.3.1.1	Modelos de silicatos terminales [SiOH] al nivel MP2. Efecto del BSSE en la geometría y energía de los complejos.	67
3.3.1.2	Modelos de sitios ácidos de Brønsted [Si(OH)Al] al nivel MP2. Efecto del BSSE en la geometría y energía de los complejos.	70
3.3.1.3	¿Como afecta la multiplicidad del O ₂ la interacción con aluminosilicatos ácidos? Un estudio con la teoría AIM	72
3.3.1.4	Modelo de una zeolita tipo Chabasita (CHA) protónica y catiónica, usando métodos ONIOM y periódicos. Comparación de resultados.	75
3.3.1.4.1	Preferencia para situarse el catión	76
3.3.1.4.2	Adsorción de O ₂ triplete en modelos periódicos	79
3.3.1.4.3	Adsorción de O ₂ con los clusters 3T y 12T:48T mediante métodos DFT y procedimientos ONIOM	84
3.3.2	Conclusiones parciales del estudio teórico de la interacción del O ₂ con zeolitas	91
3.3.3	Efecto del ambiente zeolítico en la diferencia de energía triplete-singlete del O ₂	91
3.3.4	Estudio de las propiedades espectroscópicas de alquenos en cavidades de zeolitas. Espectro UV-Vis del sistema propeno-zeolita mediante CNDOL	94
<hr/>		
	CONCLUSIONES	100
	RECOMENDACIONES	103
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105
<hr/>		
	ANEXOS	
<hr/>		
	ANEXO 1 RESUMEN DE LA METODOLOGÍA MMH	
	ANEXO 2 BSSE CALCULADO PARA LOS COMPLEJOS CON O ₂ CON EL MÉTODO MP2	
	ANEXO 3 GEOMETRÍA OPTIMIZADA TENIENDO EN CUENTA LA CORRECCIÓN DE GRIMME	
	ANEXO 4 ESTRUCTURA DE LOS COMPLEJOS ¹ Δ _g O ₂ y ¹ Σ _g ⁺ O ₂ CON MCHA (M= H ⁺ , Na ⁺ o Cu ⁺)	
	ANEXO 5 PRODUCCIÓN CIENTÍFICA DE LA AUTORA SOBRE EL TEMA DE LA TESIS	
<hr/>		

GLOSARIO DE ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

HF	Método de <i>Hartree-Fock</i>
MP	Método perturbativo de <i>Møller-Plesset</i>
MP2	Método perturbativo de <i>Møller-Plesset</i> de orden 2
CHA	Modelo de zeolita tipo Chabasita
BSSE	Error de superposición de bases
PES	Superficie de energía potencial
CP	Corrección de Counterpoise al BSSE
DFT	Método de funcionales de la densidad
HOMO	Orbital molecular ocupado de mayor energía
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energía
MNDO	Método semiempírico, de sus siglas en inglés: " <i>Modified Neglect of differential Overlap</i> "
AM1	Método semiempírico, de sus siglas en inglés: " <i>Austin Model number 1</i> "
PM3	Método semiempírico, de sus siglas en inglés: " <i>Parametric Method number 3</i> "
MMH	Hipersuperficie de múltiples mínimos
SCF	Procedimiento del campo autoconsistente
OM	Orbitales moleculares
NDDO	De sus siglas en inglés: " <i>Neglect of diatomic differential Overlap</i> "
INDO	De sus siglas en inglés: " <i>Intermediated Neglect of differential Overlap</i> "
E _{assoc}	Energía de asociación según el procedimiento MMH
S _{assoc}	Entropía de asociación según el procedimiento MMH
S	Entropía
A _{assoc}	Energía libre de <i>Helmholtz</i> de asociación según el procedimiento MMH
IC	Método de interacción de configuraciones
HBs	Interacciones por puentes de hidrógeno
vdW	Interacciones de van der Waals
CNDOL	<i>Hamiltoniano</i> aproximado para el cálculo de estados excitados
ONIOM	Procedimiento para cálculos híbridos
TDDFT	Teoría de funcionales de la densidad dependiente del tiempo
Si/Al	Relación del contenido silicio/aluminio en una estructura de zeolitas

GLOSARIO DE ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

BO	Aproximación de <i>Born y Openheimer</i>
ZPVE	Energía vibracional del punto cero
RHF	Aproximación de HF restringido
UHF	Aproximación de HF no restringido
GTO	Funciones tipo Gaussianas
STO	Funciones tipo Slater
CC	Método de <i>Coupled Cluster</i>
MCSCF	Método del campo autoconsistente multiconfiguracional
KS	Formalismo de <i>Kohn y Sham</i>
ZDO	Negación de la superposición diferencial
AIM	Teoría de átomos en moléculas
CC	Cationes de compensación en una estructura de zeolita
CNDO	Método semiempírico, de sus siglas en inglés: "Completed Neglect of differential Overlap"
MINDO	Método semiempírico, de sus siglas en inglés: "Modified Intermediated Neglect of differential Overlap"
OA	Orbital atómico
PW	Ondas planas
FAU	Zeolita tipo faujasita

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

Las zeolitas abarcan una importante familia de materiales microporosos ampliamente usados para fines industriales por su abundancia y facilidad de obtención en general. En este momento son foco de una intensa investigación en los campos de la ciencia, la tecnología y son consideradas como uno de los productos más importantes de la humanidad.¹ Sus propiedades se basan en aspectos singulares de su estructura molecular, haciendo posible su uso en una gran variedad de aplicaciones tales como: catalizadores, intercambiadores iónicos y adsorbentes. Las zeolitas naturales cubanas figuran entre las mejores del mundo para variados fines, con importantes yacimientos y grandes plantas para su explotación en Villa Clara, Holguín y Santiago de Cuba.² Nuestro país es actualmente el segundo exportador mundial de zeolitas.³

La composición de su armazón molecular, en general se limita a unos pocos elementos, y sin embargo, muestran una variedad sorprendentemente de estructuras. La unidad básica del edificio es un tetraedro de la forma TO_4 ($T = Si, Al$), los cuales se unen vía “puentes de oxígeno”, para formar una estructura tridimensional. Este arreglo forma distribuciones variadas originando canales y cajas de tamaño molecular.

La comprensión de la formación de las estructuras base de estos materiales, silicatos y aluminosilicatos, es de crucial importancia. Estos núcleos son los que determinarán el arreglo estructural en el crecimiento posterior del cristal. El estudio de la formación de las primeras estructuras de silicatos durante la síntesis hidrotérmica de zeolitas ha demostrado ser aún un problema desafiante para la comunidad científica.⁴ Las mismas son extremadamente complejas de analizar experimentalmente debido a que, en primer lugar, existen varias especies moleculares, por lo menos dos fases diferentes y se forman a temperatura y presión relativamente altas.⁵ Los estudios de las características individuales de estos procesos, así como el entendimiento de los aspectos básicos a nivel atómico, incluyendo el conocimiento detallado de las estructuras, estabildades, sus interacciones con el solvente y sus reacciones de condensación, se hacen muy difíciles de llevar a cabo de manera experimental. Debido a ello, resulta conveniente acudir al uso de los métodos de cálculo mecánico cuántico de la química computacional que se han convertido en un potente recurso para las investigaciones de todo tipo de la física, química y biología en la escala nanoscópica. Mediante esta poderosa herramienta es posible realizar una descripción cualita-

tiva y cuantitativa aproximada de modelos confiables de fenómenos al nivel de un modelo atómico y molecular, permitiendo de esta manera un acercamiento a problemas que muchas veces son inaccesibles experimentalmente por la naturaleza compleja de los mismos. Sus resultados complementan, ayudan a explicar y a veces pueden sustituir información obtenida de manera experimental, además de ahorrar recursos humanos y financieros. Las técnicas de modelación molecular de zeolitas, constituyen una alternativa imprescindible para el estudio detallado de estos materiales.⁶

Una de las más importantes aplicaciones en catálisis es la oxidación selectiva de hidrocarburos con dióxígeno molecular, para producir compuestos químicos importantes desde el punto de vista industrial.^{7,8} En la actualidad, las oxidaciones inducidas por transferencias de carga dentro de las zeolitas ofrecen oportunidades para convertir abundantes fuentes de hidrocarburos simples en importantes sustancias químicas con fines industriales. Las reacciones donde se utiliza el dióxígeno como oxidante primario producen innumerables productos secundarios. Esto es debido fundamentalmente, a que muchos de los intermediarios son muy fácilmente oxidables. Para lograr selectividad se puede proceder a través de un método simple de oxidación parcial de pequeños alquenos en medio zeolítico. El proceso consiste en hacer incidir luz visible sobre hidrocarburos previamente introducidos en cajas de zeolitas, en presencia de O₂, a temperatura ambiente y en ausencia de solventes o sustancias fotosensibles.⁹ Sin embargo, no existen muchos estudios en la literatura acerca de la explicación teórica de los factores que influyen en estos procesos de oxidación.

La comprensión de cómo transcurre una reacción química dentro de una estructura de zeolitas, requiere, en primer lugar, del conocimiento sobre la adsorción de los reactivos en ese medio, el cual puede tener una influencia en la velocidad y selectividad del proceso, así como, en el comportamiento fotoquímico posterior.¹⁰ Por otro lado, el estudio detallado de la posible localización y geometría de los reaccionantes antes de la transferencia de carga, podría constituir una guía para el diseño de nuevas zeolitas más eficientes para estos procesos. En todos los casos, las moléculas de interés se encuentran dentro de un material donde resulta difícil obtener información directa experimental a nivel molecular y el control de las reacciones fotoquímicas, debido al corto tiempo de vida de los intermediarios, los cuales pueden reaccionar a través de barreras energéticas muy bajas. En este sentido, las simulaciones computacionales complementan muy bien los esfuerzos experimentales,^{11,12} contribuyendo a una mejor comprensión de estos procesos.

En el trabajo que aquí presentamos primeramente abordamos el problema de la condensación de pequeños fragmentos vinculados a la síntesis de las zeolitas desde el punto de vista teórico, usando una metodología desarrollada en nuestro laboratorio. Posteriormente modelamos diferentes procesos vinculados a la oxidación de alquenos en medio zeolítico, con el fin de proporcionar explicaciones teóricas que faciliten la comprensión de estos procesos, usando los recursos computacionales existentes.

Por lo tanto, el **objeto de estudio** de este trabajo son *las unidades básicas de silicatos, aluminosilicatos, así como sus propiedades, en particular cuando se asocian al dioxígeno o interaccionan con la luz en presencia de alquenos*. El **problema científico** es *la necesidad de modelos teórico-computacionales confiables de la estructura y los procesos asociados a la formación de silicatos, aluminosilicatos y su influencia en la oxidación de alquenos, una vez formadas esas estructuras*. Este problema científico conlleva la aplicación de los métodos de la química computacional basados en la mecánica cuántica debido a que tales procesos implican fenómenos donde el intercambio electrónico juega un papel fundamental. La **hipótesis** de la investigación es que: *“con la aplicación de las herramientas mecano-cuánticas de la química computacional es posible construir modelos teóricos capaces de predecir la formación de silicatos y aluminosilicatos, así como su influencia en la oxidación de alquenos”*. Por lo que: *aplicar modelos teóricos para el estudio de los procesos vinculados con las primeras fases del nucleación de zeolitas y con la oxidación de alquenos en este medio*, es el **objetivo general** de la investigación.

Para responder a estas interrogantes nos hemos planteado los siguientes **objetivos específicos**:

1. *Crear modelos teóricos capaces de explicar la energética de la formación de pequeñas cadenas de silicatos, aluminatos y aluminosilicatos en fase gaseosa y acuosa.*
2. *Determinar las características y naturaleza de las interacciones del dioxígeno en estado singlete y triplete con sitios ácidos y catiónicos usando diferentes modelos de zeolitas.*
3. *Modelar teóricamente la absorción de energía luminosa del propeno incluido en un modelo de cavidad de zeolita.*

En general existen dos factores que compiten a la hora de seleccionar un método de cálculo: la confiabilidad de este para describir las magnitudes de interés del sistema estudiado y el costo computacional

que esto implica. El gran desarrollo que han tenido los métodos teóricos ha hecho posible que cada vez se realicen cálculos más precisos para sistemas cada vez mayores, pero el tiempo de cálculo es siempre una limitante. En nuestro trabajo, se han abordado los diferentes problemas con distintas metodologías dentro del marco teórico, usando métodos de cálculo químico-cuántico de alto nivel. A su vez, en nuestro trabajo se emplean una variedad de modelos para representar la estructura de la zeolita, en dependencia del problema estudiado, por lo que, teniendo en cuenta la cantidad de átomos que se necesitan para reproducir las propiedades a estudiar, se aplica uno u otro método de cálculo. Por lo tanto, abordamos nuestro estudio con métodos para pocos y muchos átomos, ampliamente usados en este campo:

- Para el estudio en fase gaseosa de la formación de cadenas de silicatos, aluminatos y aluminosilicatos se aplican métodos de alto nivel *ab-initio*, los cuales se comparan con resultados de cálculos a nivel semiempírico y resultados reportados en la bibliografía consultada. Para cumplimentar las tareas correspondientes a la determinación del efecto de la hidratación en estas reacciones de condensación, se aplicaron métodos explícitos de determinación de los efectos del solvente, en particular, los procedimientos de Hipersuperficies de Múltiples Mínimos (MMH), con los cuales se estudia como afecta la presencia de varias moléculas de agua las características estructurales de estas especies y las energías de condensación. Se obtuvieron estimaciones de un conjunto de datos termodinámicos de gran importancia, como son las energías y entropías de asociación.
- Para el estudio de los procesos vinculados a la oxidación de alquenos en medio zeolítico, se estudia la interacción de dioxígeno singlete y triplete con sitios ácidos y catiónicos de zeolitas. En este caso se aplican métodos mecano-cuánticos *ab-initio*, DFT y semiempíricos junto con diferentes modelos zeolíticos.
- Posteriormente se aplicó el *Hamiltoniano* aproximado CNDOL para evaluar el efecto que tienen los alquenos dentro de zeolitas en el espectro UV-visible de estos sistemas.

La **novedad científica** de este trabajo se resume en haber generado un conjunto de nuevos conocimientos referentes a: (1) la comprensión de la hidratación en la formación de silicatos y aluminosilicatos mediante el uso de la metodología de Hipersuperficies de Múltiples Mínimos (MMH), (2) la obtención de

modelos teóricos que permitan: estudiar la naturaleza de las interacciones de los sitios activos de las zeolitas con el O_2 y la influencia de los alquenos en el espectro UV-visible de estos sistemas, mediante la aplicación de las herramientas mecano-cuánticas de la química computacional. En el caso de la interacción con O_2 , se desarrolla una metodología para este estudio aplicando diferentes métodos y modelos de la estructura zeolítica y proponiendo los modelos más confiables para futuros estudios de reactividad con O_2 en estos medios.

Durante el desarrollo de la tesis se comparan los resultados obtenidos con datos teóricos y experimentales reportados por otros autores que trabajan en este campo, validando así nuestro trabajo de investigación. Nuestros resultados constituyen una base para un mejor entendimiento de la química de las zeolitas, brindando nuevas experiencias en el estudio de estos materiales.

Los resultados obtenidos en este trabajo han sido publicados en artículos que han aparecido en cinco revistas internacionales prestigiosas y especializadas en este campo, además se cuenta con una publicación nacional. También se han presentado en alrededor de 12 eventos científicos nacionales e internacionales.

El presente trabajo está enmarcado en la línea de las Ciencias Básicas del Ministerio de Ciencias, Tecnología y Medio Ambiente. Los resultados aquí expuestos son una muestra más, de cómo es posible mediante la aplicación de los métodos teóricos de la química computacional, obtener resultados esclarecedores y confiables en el campo de la química de las zeolitas al nivel nanoestructural.

CAPÍTULO I

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

CAPITULO I. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1 Métodos de cálculo mecano-cuánticos de la química computacional.

Los métodos de cálculo mecano-cuánticos de la química computacional se aplican a un creciente número de objetos y problemas científicos, aunque en muchos casos, los resultados de los cálculos teóricos no suelen dar respuestas definitivas, son suficientemente buenos como para permitir una interacción fructífera entre la teoría y el experimento.

Existen tres aproximaciones fundamentales para el cálculo de propiedades moleculares:

- **Ab-initio:** Utilizan el menor número de aproximaciones a la teoría y todas son “a priori”, o sea, los procedimientos y aproximaciones no se hacen para obtener determinados resultados, sino a partir de criterios fundamentados teóricamente. Por ello no emplean otros datos experimentales que no sean los valores de las constantes físicas fundamentales y se incluyen todos los electrones del sistema en la modelación. Sus resultados suelen ser los más confiables, aunque también los más costosos.
- **Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT):** Se fundamentan en calcular la energía y las propiedades del sistema a partir de la información contenida en la densidad de probabilidad electrónica molecular. Para lograr resultados prácticos deben hacer consideraciones que implican la utilización de procedimientos *ab-initio* incluyendo funciones generales empíricas. Son sin dudas los más utilizados hoy en día y suelen ser confiables cuando se utilizan adecuadamente.
- **Semiempíricos:** Generalmente se basan en la teoría de los métodos *ab-initio*. Usan varias aproximaciones empleando parámetros y fórmulas empíricas en sus algoritmos. En su variante “a posteriori” tales parámetros y fórmulas se ajustan para concordar con los datos experimentales. En su variante “a priori” usan aproximaciones generales y mediante el uso intensivo de procedimientos mecánico-cuánticos generales optimizan las funciones de onda sin ajustarse a resultados experimentales posteriores y aumentando su capacidad interpretativa. En todos los casos son útiles desde en punto de vista cualitativo, aunque los datos cuantitativos obtenidos pueden tener un valor práctico insustituible para modelar sistemas en las escalas nanoscópicas por razones de la mayor eficiencia computacional.

La energía se obtiene en los procedimientos *ab-initio* y semiempíricos mediante la solución de ecuación de Schrödinger independiente del tiempo: ^{13,14}

$$H\Psi(r,R) = E\Psi(r,R) \quad (1.1)$$

Donde $\Psi(r,R)$ es la función de onda que describe los estados estacionarios del sistema y el producto de ella por su conjugada constituye la densidad de probabilidad; E es la energía del sistema y H es el operador Hamiltoniano.^{15,16} Para sistemas multielectrónicos, esta ecuación no tiene solución exacta porque es imposible una completa separación de variables a causa del término de las repulsiones interelectrónicas en el Hamiltoniano del sistema por lo que, en general, los procedimientos de solución para la ecuación 1.1 se basan en la *aproximación de Hartree-Fock (HF)*.^{17,18}

El modelo de HF introduce las interacciones electrónicas de una manera sistemática mediante el operador de Fock (Ecuación 1.2), el cual es un Hamiltoniano efectivo monoeléctrico, donde las interacciones interelectrónicas son tenidas en cuenta de manera promediada, es decir, considerando la interacción entre un electrón dado y el campo de repulsión promedio creado por los otros electrones del sistema.

$$f_i = h_i + \sum_{j=1}^N (J_j - K_j) \quad (1.2)$$

Donde J_j es el operador de Coulomb (el sentido físico está relacionado con las repulsiones entre los electrones aportando energía desestabilizadora al sistema molecular) y K_j es el operador de intercambio (el cuál expresa la energía de intercambio entre electrones).

Hay dos tipos de procedimientos HF en dependencia de la forma en que se ocupan los orbitales moleculares espaciales. Para describir un estado de capa cerrada se utiliza generalmente el formalismo *Hartree Fock* restringido (*Restricted Hartree Fock*) y para los estados de capa abierta se aplican cálculos no restringidos (*Unrestricted Hartree Fock*).

En el modelo de HF restringido (*RHF*), cada orbital espacial se considera ocupado por dos electrones con diferentes orientaciones de espín. Como se emplean funciones espaciales idénticas para cada par de electrones, este modelo proporciona una función de onda que es función propia de los operadores \hat{S}_z y \hat{S}^2 . Debemos señalar que debido a la restricción de doble ocupación, esta consideración no predice correctamente disociaciones en átomos neutros. La aproximación RHF no es suficientemente general, ya que no todas las moléculas y ni siquiera todos los estados de moléculas de capa cerrada pueden ser descritos por pares de electrones en orbitales restringidos.

En el modelo de HF no restringido (*UHF*), cada orbital espacial es ocupado por un solo electrón con un espín determinado. Se emplea en sistemas de capa abierta donde hay electrones desapareados. En el modelo UHF los electrones con espín α son descritos por un conjunto de orbitales espaciales $\{\phi_j^\alpha\}$ con $j=1, 2, \dots, k$ y los electrones con espín β por un conjunto $\{\phi_j^\beta\}$ con $j=1, 2, \dots, k$. Como estos dos conjuntos de orbitales son diferentes, también lo serán sus correspondientes energías y consecuentemente hay que emplear dos conjuntos de ecuaciones diferentes. Este modelo da energías más bajas que las RHF debido a su mayor flexibilidad en la función de onda, ya que los pares electrónicos de espines opuestos que ocuparían el mismo orbital en el modelo restringido, aquí son descritos por funciones espaciales diferentes. Tiene el inconveniente de que su función de onda no es función propia de los operadores \hat{S}_z y \hat{S}^2 y es más difícil la convergencia de la función de onda. También como consecuencia de esto surge el llamado error de contaminación de espín. En nuestro trabajo, este error es chequeado y en el caso de los complejos singletes de capa abierta calculados con el formalismo no restringido, fueron corregidos mediante la proyección de K. Yamaguchi y col.¹⁹

Por otro lado, la función de onda se expresa mediante un determinante de Slater el cual es un producto de funciones espín - orbitales y es antisimétrico.

1.1.2 Métodos *ab-initio*

Con los métodos *ab-initio* se obtienen muy buenos resultados cualitativos y cuantitativos de una alta confiabilidad. En el *Hamiltoniano* se incluyen todos los electrones y se usan diferentes tipos de funciones de base para expandir los orbitales moleculares. Una característica relevante es que existe además un orden general para la mejora de los resultados de estos métodos que se basa en el aumento del tamaño de las funciones de base y el refinamiento del tratamiento ulterior a *Hartree - Fock*. Entre las desventajas podemos señalar que son computacionalmente caros pues pueden requerir enormes cantidades de tiempo de CPU, memoria y espacio en disco y los resultados confiables comparables con los obtenidos con técnicas experimentales solo se logran en el caso de moléculas de tamaño moderado para que los tiempos de cálculo sean practicables.

En sentido general, el modelo *HF* no tiene en cuenta una parte de la correlación electrónica, la cual se define como la diferencia entre el valor exacto de la energía y la energía HF para el estado en estudio. El valor relativo puede llegar a ser alrededor del 1% de la energía total de los electrones del sistema que aunque parece pequeño, puede ser decisivo en ciertos procesos de interacciones moleculares y

formaciones o rupturas de enlaces. Para incluir esta energía en el cálculo se precisa del uso de los conocidos métodos de correlación o métodos Post-HF, los cuales pueden entenderse como cálculos HF con correcciones también *ab initio*. Alguno de los métodos más usados son: Interacción de Configuraciones (IC), la teoría perturbacional de *Møller-Plesset* (MPn, donde n es el orden de la corrección), el campo autoconsistente multiconfiguracional (MCSCF) y la teoría de los cúmulos acoplados (*Coupled Cluster*, CC). Los problemas asociados con los efectos relativistas y las desviaciones de la aproximación de *BO*, son despreciables para moléculas que no posean átomos pesados y se encuentren en su estado fundamental.

1.1.2.1 El método de interacción de configuraciones (IC)

El método de interacción de configuraciones es un método variacional²⁰ y eficiente para optimizar la función de onda molecular, se reescribe como una combinación lineal de todos los posibles determinantes de Slater obtenidos de la redistribución de uno, dos, tres y cuatro electrones sucesivamente desde los estados en el subíndice a los estados en el supraíndice, según $\Phi_a^r, \Phi_{ab}^{rs}, \Phi_{abc}^{rst}, \Phi_{abcd}^{rstu}$, etc. De esta forma:

$$\Psi = c_0 \Phi_0 + \sum_{ar} c_a^r \Phi_a^r + \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} c_{ab}^{rs} \Phi_{ab}^{rs} + \sum_{\substack{a < b < c \\ r < s < t}} c_{abc}^{rst} \Phi_{abc}^{rst} + \sum_{\substack{a < b < c < d \\ r < s < t < u}} c_{abcd}^{rstu} \Phi_{abcd}^{rstu} + \dots \quad (1.3)$$

Los coeficientes de esta interacción de configuraciones se deducen como autovectores normalizados de la nueva matriz hamiltoniana, siendo por tanto, los autovalores para esta matriz las energías para los correspondientes estados electrónicos refinados. El número de configuraciones excitadas aumenta exponencialmente con el número de electrones y de funciones de base. Debido a ello, frecuentemente lo que se realiza es truncar la expansión. Solo los determinantes de más de una excitación tienen elementos de matriz no diagonales diferentes de cero con la función HF de partida,²¹ por lo que es necesario incluir al menos las dobles excitaciones para poder optimizar la energía del sistema. Esto genera el método de interacción de configuraciones con dobles excitaciones, CID.²² Si se adicionan además las simples excitaciones se define el método CISD. Los métodos CISDT y CISDTQ son los que consideran además las triples y cuádruples excitaciones respectivamente. En general las dobles excitaciones son las que tienen más importancia en la energía de la función de onda del estado base, las simples solo afectan a los estados excitados y las demás afectan la energía del sistema de menor manera.

A medida que aumenta el tamaño del sistema, una IC truncada tiene en cuenta una fracción menor de la energía de correlación. Por otro lado, cuando se calcula la energía de una IC truncada de un sistema formado por dos moléculas separadas a distancia infinita, no da el mismo valor que si se suman las energías de las moléculas calculadas por separado con la misma truncación. Es por esto se dice que los métodos IC truncados *no son consistentes con el tamaño*. Esta importante limitante los condiciona para el estudio de las interacciones moleculares.

1.1.2.2 Método Perturbativo Møller-Plesset (MP)

Este método se basa en asumir que las propiedades físicas de un sistema dado, pueden obtenerse por perturbaciones a un sistema de referencia suficientemente próximo al de interés. En el caso de la solución de la ecuación de *Schrödinger*, el operador *Hamiltoniano* se divide en dos partes: una parte llamada de orden cero, sistema de referencia o no perturbado ($\hat{H}^{(0)}$) y otra parte correspondiente a la perturbación (\hat{H}'):

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}' \quad (1.4)$$

donde λ es un parámetro que se introduce para poder aplicar la perturbación sistemáticamente.

El operador $\hat{H}^{(0)}$ para un sistema de N electrones y M núcleos, es la sumatoria de los operadores monoeléctricos de *Fock*. Por tanto, la perturbación será la diferencia entre las repulsiones electrónicas verdaderas y el potencial interelectrónico promedio HF, o sea:

$$H_0 = \sum_{i=1}^N f_i = \sum_{i=1}^N \left(h_i + \sum_{j=1}^N (J_j - K_j) \right) \quad (1.5)$$

$$H' = H - H_0 \quad (1.6)$$

La energía y la función de onda se expresan como sumatorias de términos de creciente complejidad de acuerdo a una serie de Taylor, donde cada término constituye la contribución de orden n y se puede apreciar en las siguientes expresiones:

$$E_i^{(0)} = \langle \phi_i^{(0)} | \hat{H}^{(0)} | \phi_i^{(0)} \rangle \quad E_i^{(1)} = \langle \phi_i^{(0)} | \hat{H}' | \phi_i^{(0)} \rangle \quad E_i^{(2)} = \langle \phi_i^{(0)} | \hat{H}' | \phi_i^{(1)} \rangle \quad E_i^{(3)} = \langle \phi_i^{(0)} | \hat{H}' | \phi_i^{(2)} \rangle \quad (1.7)$$

La corrección de primer orden, no contribuye a mejorar esta energía, ya que se obtiene la energía de HF, por lo que la primera corrección posible es la de segundo orden (MP2).²³ Se considera que MP2

tiene en cuenta de un 80-90 % de la energía de correlación, siendo esta la opción más económica y usada.

Las correcciones de orden superior generan los métodos MP3,²⁴ MP4,²⁵ etc. Los MPn son útiles para estudiar complejos moleculares pero no son variacionales y pudieran no converger a la energía real del sistema por lo que se pueden obtener energías que sean inferiores a la energía del sistema real.

1.1.3 Métodos derivados de la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT)

En estos métodos se tiene en cuenta la correlación electrónica a un costo computacional similar a HF, por lo tanto son más simples que los post-HF analizados previamente. Se basan en el cálculo de la densidad electrónica, la cual depende solo tres coordenadas que se mantienen, aunque aumente el número de electrones. No obstante, las implementaciones más populares incluyen términos semiempíricos ante la imposibilidad de obtener el funcional exacto.

La base para los métodos DFT quedó establecida por el primer *teorema de Hohenberg y Kohn* que plantea que el potencial externo $V_{ext}(r)$ es un funcional único de la densidad electrónica $\rho(r)$. De esta forma, la energía del estado base de un sistema, esta determinada completamente por su distribución de densidad electrónica²⁶ y puede expresarse como un funcional de la densidad según la Ecuación 1.8.

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0] \quad (1.8)$$

Donde T es el término referido a la energía cinética de los electrones, E_{ee} es la energía de repulsión electrónica y E_{Ne} es la energía de atracción entre los núcleos y los electrones.

El segundo *teorema de Hohenberg y Kohn*, establece que la menor energía obtenible para un sistema, es la que corresponde con la densidad electrónica real de su estado base, esto es equivalente al teorema variacional y ofrece una forma operacional de encontrar la densidad electrónica del estado base del sistema.

El éxito de los métodos DFT, se debe a la implementación del formalismo de *Kohn y Sham* (KS).²⁷⁻²⁹ El mismo se basa en asumir que la energía cinética electrónica, puede ser calculada empleando un conjunto de orbitales que proporcionen la densidad electrónica del sistema. El *Hamiltoniano* (H_{KS}), entonces viene representado por la Ecuación 1.9:

$$H_{KS} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_S(r_i) \right] \quad (1.9)$$

Donde el primer término dentro de la sumatoria, es el operador de la energía cinética de los electrones y $V_S(r_i)$ es el potencial externo ejercido por los núcleos. El operador H_{KS} describe un sistema de electrones no interactuantes y por lo tanto no contiene ningún término de interacción electrónica. La conexión de este sistema artificial y el real se establece al escoger el potencial efectivo $V_S(r_i)$ de forma tal que la densidad electrónica sea exactamente igual a la del estado base del sistema real. Así la ecuación de la energía puede ser desglosada como se muestra en la Ecuación 1.10:

$$E[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{Ne}[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (1.10)$$

Donde $T_S[\rho]$ se puede calcular de manera exacta para el sistema de partículas no interactuantes, $J[\rho]$ es el potencial coulombico de interacción electrón-electrón, $E_{Ne}[\rho]$ es el término de interacción núcleo-electrón y por último, $E_{XC}[\rho]$ es el término de correlación e intercambio el cual es desconocido. Existen una serie de aproximaciones para el desarrollo de este último término y una vez establecida la más adecuada, se minimiza la energía, manteniendo el constreñimiento de que los orbitales de Kohn y Sham sean ortogonales. Así se obtiene un conjunto de ecuaciones equivalentes a las ecuaciones de HF, aunque con un significado diferente.

1.1.3.1 Funcionales de correlación e intercambio

Las aproximaciones más comunes para los funcionales de correlación e intercambio, se expresan como la suma de tales componentes de manera independiente. El modelo más simple es la “aproximación de la densidad local” (LDA), donde se asume que el sistema se encuentra en un medio en el que la densidad electrónica varía lentamente, de tal forma que la energía de intercambio y correlación puede ser calculada usando las ecuaciones derivadas de un gas de densidad electrónica uniforme. Este modelo está muy alejado de la situación real de átomos y moléculas.

Con el objetivo de mejorar este funcional y para tener en cuenta la no homogeneidad de la densidad electrónica, aparece la “aproximación del gradiente generalizado” (GGA) que no solo utiliza la información de la $\rho(r)$ en un punto, sino que también emplea el gradiente de densidad $\nabla\rho(r)$. Así han suge-

rido muchas formulaciones matemáticas para la dependencia de la energía de correlación e intercambio, con la densidad electrónica y su gradiente, incluyendo funcionales semiempíricos que deben ser calibrados empleando datos experimentales. Uno de los funcionales de intercambio más usados es el propuesto por Becke³⁰, conocido como B ó B88, el más popular de los funcionales de correlación es el LYP derivado por Lee, Yang y Parr en 1988 (LYP).³¹

En principio, cada funcional de intercambio puede ser combinado con cualquier funcional de correlación. Para el intercambio, la elección más usual es el funcional de Becke (B) combinado con el funcional de correlación P86 ó con el funcional LYP, generando los funcionales BP86 y BLYP. Así, la manera de representar los funcionales es poniendo primero el funcional de intercambio, seguido por el de correlación.

Otro tipo de estrategia es la de los llamados funcionales híbridos, donde la energía de intercambio se expresa como una combinación, de la correspondiente obtenida de HF, más un funcional aproximado. Actualmente, el funcional más frecuentemente reportado es el conocido como B3LYP. Éste fue propuesto por Stephens y col.,³² y es muy similar al B3 de Becke pero donde el funcional de correlación PW91 se reemplazó por el LYP. Los valores de los parámetros empíricos, son los mismos obtenidos por Becke para B3. Así la expresión del B3LYP viene dada por la Ecuación 1.11.

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-a)E_X^{LSDA} + aE_{XC}^{HF} + bE_X^{B88} + cE_C^{LYP} + (1-c)E_C^{LSDA} \quad (1.11)$$

B3LYP ha tenido gran éxito debido a los buenos resultados obtenidos en un gran número de propiedades diferentes. La aplicación de cada funcional no es uniforme y depende de la propiedad que se quiera evaluar y del tipo de sistema en estudio.³³

Es conocido, que para estos funcionales, es necesario hacer correcciones de las fuerzas dispersivas. En nuestro trabajo, para tener en cuenta este aspecto en los valores DFT obtenidos, se usó la corrección de Grimme (D),^{34,35} para valores de energía de adsorción, donde la expresión general se representa mediante la siguiente ecuación.

$$D = s_6 \sum_{i=1}^{Nat-1} \sum_{j=i+1}^{Nat} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{dmp}(R_{ij}) \quad (1.12)$$

En esta ecuación, s_6 es un factor de escala que depende del funcional usado (para B3LYP es 1.05⁴⁶), C_6^{ij} es un término de dispersión parametrizado entre el átomo i y j , R_{ij} es la distancia interatómica i - j y f_{dmp} es una función que no permite la descripción no real de pequeños R_{ij} . Los parámetros C_6^{ij} son obtenidos desde átomos neutros y las fuerzas dispersivas son fundamentalmente debidas a la polarizabilidad del sistema electrónico.

1.1.4 Conjuntos de funciones de base.

La base es el conjunto de funciones de onda en términos de las cuales se describen los orbitales moleculares, los cuales son funciones unielectrónicas que describen el comportamiento de un electrón en la molécula. Por razones computacionales, el conjunto de funciones de base no suele ser suficiente para una representación completa de las funciones de onda moleculares lo cual provoca que la selección de la base condicione la calidad de los resultados obtenidos. Debido a ello, la elección de la base constituye un paso importante ante cualquier modelación, implicando las siguientes consideraciones a tener en cuenta: las integrales deben ser computacionalmente evaluables y las funciones de base deben escogerse de forma tal que tengan gran amplitud en regiones del espacio donde la densidad de probabilidad electrónica sea grande y viceversa.

La práctica ha impuesto que las bases usualmente sean descritas por funciones del tipo Gaussianas (GTOs, con una dependencia $(\exp(-\alpha r^2))$ o tipo Slater (STOs, con una dependencia $(\exp(-\alpha r))$). Las funciones STOs reproducen más adecuadamente los orbitales atómicos, representando bien la densidad electrónica en el espacio, pero desde el punto de vista computacional son difíciles de tratar.³⁶

Las funciones GTOs surgieron como una alternativa al uso de las STOs. Estas son inferiores a los STOs en su comportamiento en zonas cercanas al núcleo o muy alejadas de él, además se necesita un número mayor de funciones de GTOs para garantizar resultados confiables. Sin embargo, tienen como ventaja que generan integrales de más fácil solución ya que el producto de 2 funciones GTOs es otra GTO.

Las GTOs usadas son en general una combinación lineal de GTOs individuales llamadas GTOs contraídas y a las GTOs individuales se les denomina, primitivas.

Las bases generalmente se clasifican según Pople en:

- *Bases mínimas*, donde a cada orbital atómico de la capa interna y de valencia se le asocia una función de onda. Estas bases son inflexibles en cuanto a la distribución electrónica y no se recomiendan para el estudio de reacciones químicas, ni estados excitados.
- *Bases extendidas o desdobladas*, donde se realiza una división entre electrones internos y de la capa de valencia, cada electrón interno se representa por una GTO contraída que es combinación lineal de n GTOs primitivas, los electrones externos por m GTO contraídas, las cuáles pueden ser combinaciones lineales de GTOs primitivas.

Por otro lado, los orbitales atómicos se distorsionan en su forma y tienen sus centros de carga desplazados como consecuencia de la formación de la molécula. Para calcular la densidad electrónica en las regiones entre los átomos enlazados, se incorporan las funciones de polarización, añadiendo funciones con un número cuántico secundario mayor que los orbitales de valencia. Frecuentemente, se simboliza con el símbolo (* o d), significando que a los átomos de la segunda fila se le añadieron orbitales d y si se añade otro asterisco o la letra p (* o p), entonces se incluyen funciones de polarización GTOs tipo p para cada átomo de hidrógeno. Para aquellas moléculas que tienen densidad electrónica significativa a grandes distancias del núcleo, aniones y estados altamente excitados, se le añaden los llamados orbitales difusos para mejorar los resultados. Estas funciones reproducen mejor la densidad en zonas alejadas del núcleo. Según esta nomenclatura, para elementos de la segunda fila o posteriores, se le agrega a la notación anterior el signo +, dos signos ++ si también se aplica al átomo de hidrógeno. Por ejemplo, la base de Pople según este esquema: 6-311++G(2d,2p), quiere decir que en la misma se emplean 6 GTOs primitivas para representar la GTO contraída que describe a los electrones internos. La parte de valencia es descrita por tres GTOs contraídas: la primera se obtuvo como combinación lineal de tres primitivas, mientras las otras dos se obtuvieron a partir de una sola primitiva; se han adicionado 2 funciones de polarización de tipo d para los elementos diferentes del hidrógeno y 2 funciones de tipo p para los átomos de H; también se adicionaron funciones difusas para todos los elementos.

Por otro lado, se han desarrollado bases desdobladas del tipo aug-cc-pVXZ, donde “aug” significa: *augmented basis* (se incluyen en el cálculo las funciones difusas), la “cc” significa: *correlation-consistent* (los exponentes para las funciones de polarización se obtuvieron de cálculos que tenían en cuenta la correlación electrónica en los átomos, no en la molécula), la “p” denota que se incluyen funciones de polarización para todos los átomos y VXZ constituye una serie de valencia desdoblada donde X represen-

ta el desdoblamiento de la capa de valencia que puede ser D(doble zeta), T(triple zeta), etc, es decir, usa dos, tres o más funciones para cada orbital atómico de valencia y solo una función para cada orbital atómico de la capa interna.

1.1.4.1 Error de Superposición de Bases (BSSE)

El procedimiento usado en nuestro trabajo, para el tratamiento de los complejos intermoleculares, es la aproximación supermolecular,³⁷ en la cual la energía de asociación de los complejos se calcula como la diferencia de energía entre el complejo intermolecular y las moléculas aisladas, según la siguiente ecuación:

$$\Delta E(AB) = E(AB) - E(A) - E(B) \quad (1.13)$$

El llamado *Error de superposición de bases* (BSSE, en inglés), es un artefacto que aparece en el tratamiento de complejos intermoleculares, debido a que el cálculo del complejo y de los monómeros, se hace con un conjunto diferente de bases.

El procedimiento de CounterPoise (CP), desarrollado por *Boys y Bernardy*³⁸, es el método estándar usado en la literatura, para corregir el BSSE y del que se basan muchos resultados de esta tesis. El procedimiento de CP consiste en calcular la energía de cada monómero en la geometría del complejo, empleando la base que incluye las funciones de base de ambos monómeros. Así para calcular un monómero en particular, se emplean sus funciones de base y se sitúan además el conjunto de funciones de base correspondientes al otro monómero, pero sin incluir los núcleos del mismo. A estas últimas funciones se les llaman orbitales fantasma.

Se ha demostrado que el BSSE afecta también la geometría de los complejos.³⁹ Por esta razón, sobre todo si se estudian complejos muy débiles, es necesario optimizar las geometrías en la superficie de energía potencial libre de BSSE ya que la optimización en una superficie de energía potencial no corregida, podría conducir a geometrías totalmente erróneas. Para esto se requiere de la evaluación del BSSE en cada paso de la optimización, seguida del cálculo de los gradientes correspondientes.⁴⁰ *Simón y col.* estudiaron el efecto de la corrección de CP en las geometrías de varios complejos intermoleculares, estabilizados por puentes de hidrógeno, empleando DFT y MP2, encontrando que las diferencias más grandes entre las superficies corregidas y no corregidas se daban con el método MP2.⁴¹ En el caso de complejos muy débiles, se reporta un trabajo donde se compara el desempeño de los funcionales

B3LYP, BLYP y el método MP2 por *Paizs y col.*⁴², donde se concluye la necesidad de esta corrección. Existe otro método denominado: el *Hamiltoniano* Químico (CHA), desarrollado por *Mayer y col.*,⁴³ que intenta eliminar el error directamente en el operador *Hamiltoniano*.

1.1.5 Optimización de geometrías

Optimizar la geometría molecular significa obtener la estructura de equilibrio del estado de estudio, es decir, buscar la configuración de los núcleos que hace mínima la energía total de la molécula, o sistema poliatómico. Esto se obtiene mediante procedimientos de minimización de funciones de varias variables. Así, se calculan los gradientes de la energía electrónica total con respecto a las coordenadas nucleares, y en un proceso iterativo se propone cada vez una nueva configuración nuclear en la dirección en la que la energía total del sistema vaya disminuyendo, que es lo mismo que hacer tender la geometría a aquella donde el gradiente total resultante sea lo más cercano a cero posible, o sea, hasta que la norma del gradiente sea nula ($\frac{\partial E}{\partial(\vec{r})} = 0$) o cercana a cero. Se debe señalar que el sistema puede presentar muchos mínimos y la búsqueda del mínimo global se hace muy difícil en la mayoría de los casos.

Mediante la optimización de las geometrías moleculares es posible localizar las estructuras de mínimos locales en una superficie de energía potencial. También se pueden encontrar estados de transición que constituyen puntos de ensilladura de primer orden, es decir, son mínimos de energía en todas las direcciones excepto en una: la coordenada de reacción. Esta coordenada tiene una segunda derivada negativa, lo que implica una frecuencia de vibración armónica imaginaria. Sea para encontrar un mínimo o un estado de transición, el objetivo es determinar la ubicación del punto estacionario sobre la superficie de energía potencial, con gradiente igual a cero y el número correcto de autovalores negativos. El mínimo absoluto no tiene autovalores negativos.

1.1.6 Métodos Cuánticos Aproximados

1.1.6.1 Generalidades

Los métodos aproximados son métodos de cálculo mecano-cuánticos que combinan datos experimentales y teóricos. El costo computacional es limitado reduciendo el número de integrales y considerando solo explícitamente a los electrones de valencia, pues los electrones del corión son tenidos en cuenta por la reducción de la carga nuclear o por la introducción de funciones que modelan la repulsión combi-

nada entre los electrones y los núcleos. Para los electrones de valencia se utilizan bases mínimas implícitas de tipo STOs.

1.1.6.2 Métodos semiempíricos

Estos métodos tienen como ventaja que pueden ser usados para obtener resultados cualitativos confiables para sistemas de gran tamaño que los hagan inaccesibles a los métodos *ab-initio*. En los métodos semiempíricos se tienen en cuenta los efectos de correlación electrónica, que por definición no aparecen en el esquema HF, a través de la parametrización contra resultados experimentales que incluyen toda la energía de correlación del sistema, al igual se corrige el error de superposición de bases, debido a la ortogonalidad de las bases usadas. La mayor limitación es el empleo de parametrizaciones “*a posteriori*”, lo que conlleva a que no exista un modo sistemático de mejorar estos métodos ya que no existe una progresión en los niveles de teoría.

En los métodos de cálculos semiempíricos, se han implementado un conjunto de aproximaciones que permiten hacerlos más rápidos que los *ab-initio*, con el objetivo de disminuir el costo computacional. Las mismas se basan en las siguientes suposiciones:

- Ciertas integrales de solapamiento son pequeñas y pueden despreciarse, permitiendo así un ahorro de tiempo y memoria computacional.
- Algunos términos de la ecuación de *Schrödinger* pueden parametrizarse de modo que se ajusten a datos experimentales.
- Considera la aproximación de solapamiento diferencial nulo, ZDO (Zero Differential Overlap), que establece que la superposición entre orbitales atómicos correspondientes a átomos diferentes es tan pequeña que los valores de las integrales de repulsión correspondientes tienen valores despreciables.

$$\chi_\nu^* \chi_\mu dz = 0 \quad \mu \neq \nu \quad S_{\mu\nu} = \langle \chi_\nu | \chi_\mu \rangle = 0 \quad (1.14)$$

Esta aproximación desprecia todas las integrales bielectrónicas de más de dos centros y tiene diferentes niveles de aproximación:

NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap): en la cual se retienen todas las integrales mono y bicentradas.⁴⁴

INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap): en la que se consideran nulas las integrales de dos centros no coulombicas y se emplean términos aproximados para evaluar las interacciones orbitales monocéntricas.⁴⁵

CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap): en la que solamente se retienen las integrales coulombicas de uno y dos centros.⁴⁶

Actualmente diferentes métodos semiempíricos son empleados en el estudio de problemas de interés químico, entre los cuales podemos citar:

- **MNDO** (Modified Neglect of Differential Overlap)⁴⁷: es un método basado en la aproximación NDDO, en el que las integrales son parametrizadas en términos de variables atómicas, que dependen solamente de la naturaleza del átomo considerado.
- **AM1** (Austin Model 1)⁴⁸: es una mejora del método MNDO, se diferencia del anterior esencialmente en que la energía de repulsión entre las distribuciones de carga, se modifican para optimizar las interacciones repulsivas, además, los parámetros para cada elemento se optimizaron a partir de un conjunto de moléculas representativas de cada uno.
- **PM3** (Parameterized Model revisión 3)⁴⁹: en él las parametrizaciones se realizaron a partir de una data experimental más amplia y todos los parámetros se optimizaron simultáneamente, es decir, para cada átomo se optimizaron los parámetros a partir de un conjunto representativo de moléculas que contenía todos los elementos a parametrizar, permitiendo elaborar de una sola vez, un conjunto de parámetros más significativos para cada átomo.

Los métodos MNDO, AM1 y PM3, que usamos en la tesis, no incluyen en su desarrollo los orbitales *d*, por lo que se debe chequear la precisión para la geometría de moléculas que contienen elementos a partir de la tercera fila de la Tabla Periódica⁵⁰ (átomos de Silicio y Aluminio). Estos elementos, aunque han sido parametrizados para todas las variantes de estos métodos, la validación de las parametrizaciones no ha sido mucho más frecuente, como para moléculas que contienen átomos de C, H, N y los halógenos.

1.1.6.3 Método aproximado CNDOL

Como ya hemos visto, en el desarrollo de los métodos semiempíricos, predomina el hecho de despreciar el valor de la superposición diferencial de los orbitales atómicos, simplificando de esta manera, los procedimientos computacionales. El método aproximado CNDOL⁵¹, también tiene en cuenta esta aproximación y es muy útil para el cálculo de estados excitados para sistemas de muchos átomos (más

de un millar de átomos, en las últimas experiencias). Se denomina CNDOL, porque agrega a la aproximación CNDO, la consideración de diferenciar los valores energéticos de los parámetros para los orbitales de base, según su número cuántico azimutal l . El método calcula las excitaciones usando parámetros seleccionados "a priori" y no ajusta los parámetros como otros métodos CNDO.⁵² En la elaboración del *Hamiltoniano*, se utilizan solo dos parámetros experimentales por orbital atómico, los potenciales de ionización y las electroafinidades.

Los elementos de la matriz de *Fock* en esta aproximación tienen la siguiente forma:

$$H_{uu} = -1/2(I_u + A_u) - 1/2(p_{uu} - 1)Y_{AA}^{ll} + P_A^l Y_{AA}^{ll} + P_A^k Y_{AA}^{lk} - \sum_B Z_B \Gamma_{AB}^l \quad (1.15)$$

$$H_{uv} = -1/2(I_u + I_v)f(r_{uv}, l_u, l_v, q_{uv}) \quad (1.16)$$

$$f(r_{uv}, l_u, l_v, q_{uv}) = S_{uv} f^{\cdot}(q_{uv})$$

Donde, I_u y A_u son los potenciales de ionización y electroafinidades respectivamente, para el orbital atómico u sobre el átomo A , p es el elemento de la matriz densidad entre orbitales atómicos y Y_{AA}^{lk} son las integrales bielectrónicas y son diferentes para cada par de orbitales atómicos en dependencia de los números cuánticos azimutales l y k , P es la suma de los elementos de la matriz densidad electrónica, Z la carga nuclear efectiva (usualmente el número de electrones de valencia), Γ_{AB}^l es la integral de interacción entre un electrón con un número cuántico azimutal l en el átomo A y el corión del átomo B , r es la distancia interatómica para el par de átomos A y B , $f^{\cdot}(q_{uv})$ es un factor de proyección geométrica y S_{uv} es la correspondiente integral de superposición.

La interacción de las configuraciones de determinantes mono-excitados, que proporciona las energías de excitación, se resuelve de la forma usual y la energía total del sistema, se expresa según:

$$E = 1/2 \sum_A \sum_B p_{uv} (H_{uv} + F_{uv}) + \sum_A \sum_{B>A} Z_A Z_B / R_{AB} \quad (1.17)$$

CNDOL ha sido exitosamente usado en diferentes sistemas y sus resultados son mejores o comparables con los métodos semiempíricos.^{53,54}

1.1.7 Métodos y procedimientos para el cálculo de sistemas de muchos átomos.

1.1.7.1 El procedimiento ONIOM

El método ONIOM fue desarrollado para la realización de cálculos químico-computacionales confiables en sistemas de muchos átomos. Este procedimiento combina métodos de la mecánica cuántica con mé-

todos de la mecánica clásica o métodos de la mecánica cuántica pero con diferente nivel de rigurosidad. A estos métodos también se les conoce como híbridos. De este modo, el sistema puede dividirse en dos o tres partes, donde cada una será tratada con un método diferente de cálculo. Este procedimiento ha sido ampliamente usado en estudios de zeolitas y permite obtener resultados confiables con un razonable costo computacional.⁵⁵⁻⁵⁷ El sitio activo (adsorbatos, reaccionantes, sitios catalíticos) es llamado *modelo* y es descrito por el método más riguroso, mientras que el resto del sistema, responsable de los efectos medioambientales, es tratado con el método menos exacto en teoría pero más eficiente en el uso de los recursos computacionales.

En los sistemas híbridos, existen dos problemas fundamentales vinculados a como considerar los átomos de enlace entre un método y otro (llamados “átomos límites”) y como tener en cuenta la interacción entre las diferentes partes del sistema. Los “átomos límites” son saturados comúnmente con átomos de hidrógeno.

El *Hamiltoniano* del sistema, según este formalismo, viene dado por la suma de los términos que representan la región QM1, la región QM2 y la interacción entre ellos, es decir:

$$H = H_{QM1/QM1} + H_{QM2/QM2} + H_{QM1/QM2} \quad (1.18)$$

Donde, $H_{QM1/QM1}$ y $H_{QM2/QM2}$ son los *Hamiltonianos* que describen los núcleos y los electrones de cada región con cada método respectivamente y $H_{QM1/QM2}$ describe las interacciones entre ambas regiones, que se consideran en la frontera de ambas regiones. En muchas situaciones, la frontera entre las dos regiones pasa a través de un enlace covalente, por lo que existen varias formas de tratar dicho enlace, siempre y cuando se trate de un simple enlace. Los enlaces múltiples son más sensibles a efectos de polarización, y no resultan apropiados para hacer el corte QM1/QM2. En esta tesis, hemos utilizado el procedimiento denominado *link-atom*, en el cual cada vez que la frontera pasa por un enlace de una molécula, las regiones se conectan mediante un átomo de hidrógeno. El átomo de hidrógeno añadido se encuentra en la parte QM1 del sistema. Dicho átomo, es un átomo "artificial", y en consecuencia no interactúa de manera electrostática con la otra región. Además durante la optimización del sistema, el átomo de hidrógeno es forzado a alinearse con el enlace de la frontera.

Otra de las interrogantes cuando queremos usar este procedimiento es saber cuales métodos se pueden combinar para obtener resultados confiables. Se recomienda que si DFT o MP2 son los métodos para la capa a calcular cuánticamente al más alto nivel, el ambiente es recomendable modelarlo al nivel HF con una base pequeña o con métodos semiempíricos.⁵⁸

Este procedimiento ha sido ampliamente usado en la química del estado sólido, específicamente en el estudio de propiedades de catálisis y adsorción en diferentes estructuras de zeolitas.

1.1.7.2 Método *Hartree Fock* periódico

Si queremos aplicar el esquema HF al estudio de sistemas periódicos, se deben tener en cuenta algunas modificaciones. La imposición de condiciones de periodicidad simplifican el estudio de los sólidos, de esta manera la ecuación de *Schrödinger* se tiene que resolver sólo para los átomos de la celda unitaria, bajo la condición de que la función de onda o la densidad electrónica, en un determinado punto, no se afecta al aplicar el operador de traslación. Así, al trasladar un punto r a un punto equivalente $r + R$ de una celda replicada y aplicar el operador de traslación, tendríamos la misma expresión de la función de onda, salvo por un cambio de fase. La introducción de la simetría traslacional supone la consideración de un potencial externo periódico a la resolución de la ecuación 1.19:

$$\left[-1/2\nabla^2 + V(r)\right]\psi_n(k, r) = E_n(k)\psi_n(k, r) \quad (1.19)$$

El operador de traslación conmuta con el *Hamiltoniano* electrónico, por lo que las funciones de onda son funciones propias de los dos operadores. Se postula el teorema de *Bloch*, el cual plantea que en un sistema periódico, cada función de onda electrónica, se puede expresar como un producto de dos funciones, una con una periodicidad intrínseca de la celda y otro que resulta ser una onda plana, de esta manera, los orbitales cristalinos se expresan como:

$$\psi_n(k, r) = \sum_u a_{uv}(k) \varphi_u(k, r) \quad (1.20)$$

Donde, $\varphi_u(k, r)$ son combinaciones lineales de funciones de *Bloch*, adaptadas a la simetría que se propaga en el cristal y a su vez estas se obtienen a través de combinaciones lineales de funciones unielectrónicas. Estas funciones pueden ser ondas planas (PW) o GTO. Normalmente no se incluyen funciones difusas por el alto costo computacional. Las ventajas de usar GTO, en lugar de PW, esta en el hecho de obtener una mejor descripción de la distribución electrónica y en la interpretación química cuando se compara con resultados usando modelos finitos. En la presente tesis se usan funciones de *Bloch* construidas como combinación lineal de GTOs.

Cuando las ecuaciones HF se reescriben, usando las funciones de *Bloch*, el operador de HF conmuta con los operadores de traslación, y cada función de *Bloch* corresponde a una representación irreducible distinta. De esta manera se calcula la energía total por celda unidad, la densidad de los estados y final-

mente la densidad electrónica, permitiendo aplicar esquemas de análisis de población como *Mulliken*. Las series de *Coulomb* se agrupan y reordenan para reducir el número de integrales y las de intercambio que se combinan con elementos pequeños de la matriz densidad se suprimen.

1.1.7.3 El método de Car y Parrinello

El método de Car y Parrinello⁵⁹ es otro de los métodos usados para sistemas de muchos átomos. Es un método que en su utilización más extendida hasta el momento, utiliza ondas planas como funciones de base y el formalismo del funcional de la densidad. En la versión usada en esta tesis, se combinan GTOs con ondas planas (GPW),⁶⁰ es decir, el método usa bases tipo GTOs centradas en los átomos, para describir la función de onda y usa una base auxiliar construida con ondas planas para describir la densidad electrónica.

El funcional de la energía KS se considera como una función del conjunto de coeficientes de la base de ondas planas, donde cada coeficiente puede verse como una coordenada de una partícula clásica. Se concede una energía cinética y el sistema se va enfriando gradualmente hasta que el conjunto de coeficientes minimice el funcional, es un método dinámico que variacionalmente encuentra los valores propios de los estados de menor energía y optimiza conjuntamente la función de onda y la energía del sistema. Este método ha sido recientemente usado para el estudio de procesos de hidrólisis de complejos de aluminio.⁶¹

1.2 La aproximación de la Hipersuperficie de Múltiples Mínimos (MMH)

El efecto del solvente que estudiamos en la tesis, pertenece al grupo de solvatación específica o efectos de corto alcance, el cual está mayormente concentrado en la primera esfera de solvatación. Los métodos computacionales para evaluar este efecto, tratan a las moléculas de solventes individuales o explícitamente. El siguiente epígrafe muestra las características de los procedimientos de Hipersuperficie de Múltiples Mínimos (MMH), que fueron los utilizados en el presente trabajo.

La energía de un sistema molecular, según la aproximación de BO, es una función de las posiciones de los núcleos, esta función que depende de $3N-6$ coordenadas, o $3N-5$ en el caso de sistemas lineales, se le llama *Hipersuperficie de Energía Potencial* (HEP o PES (en sus siglas en inglés)). La aproximación de las Hipersuperficies de Múltiples Mínimos (MMH) permite el estudio de los efectos colectivos del ambiente molecular, mediante la combinación de los procedimientos mecánico - cuánticos, con vistas al cálculo de las energías de agregados moleculares, conjuntamente con la termodinámica estadís-

tica, para la determinación de las propiedades termodinámicas de asociación de sistemas poliatómicos. Se explora la PES, con el objetivo de encontrar aquellos arreglos moleculares, que con sus geometrías y energías respectivas, pueden formar el grupo de los estados significativos más importantes para el cálculo de las propiedades termodinámicas del sistema completo.

Para llevar a cabo este procedimiento, se genera un conjunto de diferentes ordenamientos aleatorios del soluto con un número suficiente de moléculas del solvente y se reordenan hasta llegar al valor mínimo de la energía interna. Estos mínimos pueden considerarse como un conjunto canónico representativo del estado macroscópico (sistema cerrado con N,V,T constante), de acuerdo con la distribución de *Boltzmann*.

La Termodinámica Estadística combina la Termodinámica Clásica y la Mecánica Estadística, lo cual permite calcular magnitudes termodinámicas macroscópicas tales como la energía interna, la entropía y la energía libre de *Helmholtz*, entre otras, a partir del conocimiento de las propiedades microscópicas del sistema.¹⁵

El estado de referencia se asume como aquel que posee el mismo número de moléculas aisladas, pero que no interactúan, lo cuál implica el proceso de asociación isotérmico desde el punto de vista molecular, es decir, todos los demás grados de libertad (traslacionales, rotacionales y vibracionales) se consideran idénticos en las moléculas individuales y en los agregados moleculares para cada celda. Por tanto, la energía de la celda respecto a la escala de referencia es:

$$\Delta E_i = E_i - E^{ref} \quad (1.21)$$

Donde:

$$E^{ref} = E_{tot} + nE_{tot(aqua)} \quad (1.22)$$

En términos estadísticos y tomando como estado de referencia a las moléculas no asociadas.

$$\Delta E_{asoc} = E - E^{ref} = RT^2 \frac{\xi^*}{\xi} \quad (1.23)$$

$$S^{asoc} = R \ln q^* + \frac{E^{asoc}}{T} \quad (1.24)$$

$$A^{asoc} = -RT \ln q^* \quad (1.25)$$

Donde E_{asoc} , S_{asoc} y A_{asoc} son la energía interna, la entropía y la energía libre de Helmholtz

T: temperatura en Kelvin.

R: constante de los gases expresada en J/mol·K.

ξ^* : función de partición molecular.

La suma de los pesos estadísticos de los estados correspondientes al conjunto dado, se expresa como una sumatoria que se extiende sobre los estados accesibles al sistema.

$$\xi^* = \sum_i e^{\frac{-\Delta E}{RT}} \quad (1.26)$$

donde: ΔE : energía interna debida exclusivamente a la asociación molecular

R: constante de gases expresada en J/mol K

T: temperatura en Kelvin

Como se discute en las referencias del método, para comparar la entalpía y energía libre de Gibbs experimentalmente, definidas a presión constante, se deben añadir las correcciones del gas ideal:

$$E_{asoc} = H_{asoc} + \Delta nRT. \quad (1.27)$$

Consecuentemente:

$$H^{assoc} = RT^2 (q^{*'} / q^*) - \Delta nRT \quad (1.28)$$

$$G^{assoc} = -RT \ln q^* - \Delta nRT \quad (1.29)$$

Las propiedades estándares de una reacción dada, pueden obtenerse de los valores de las condiciones de moléculas aisladas, adicionándole una corrección derivada del proceso de asociación.

$$\Delta\Omega^\circ = \Delta\Omega_Y - \Delta\Omega_X + \Delta\Omega_Y^{asoc} - \Delta\Omega_X^{asoc} \quad (1.30)$$

donde $\Delta\Omega_Y$ y $\Delta\Omega_X$, son las diferencias entre los calores de formación de los productos y reaccionantes.

El resto de los parámetros son sus equivalentes derivados del proceso de asociación.

$$\Delta\Omega^\circ = \Delta\Omega^{aisl} + \Delta\Omega^{asoc} \quad (1.31)$$

Así, las propiedades estándares pueden ser expresadas como la suma de las diferencias de cada reacción de solvatación. Esta corrección simplifica mucho la comprensión de la influencia de la solvatación en cualquier proceso, por medio de $\Delta\Omega^{asoc}$, la cual puede ser utilizada como una corrección a la energía calculada, para una molécula en su fase aislada por métodos cuánticos.

La búsqueda de las celdas representativas, se lleva a cabo como ya ha sido mencionado, por métodos de cálculo mecánico cuánticos, optimizando un número significativo de celdas, que se han generado inicialmente de manera aleatoria.

Como resultado de la optimización, puede llegarse a estructuras con la misma energía, expresándose la degeneración de dos maneras:

- Celdas con la misma energía y el mismo ordenamiento molecular, las cuáles se pueden considerar iguales desde el punto de vista energético y geométrico. Este tipo de degeneración no aporta información a la función de partición.
- Celdas con diferentes ordenamientos moleculares, pero energía muy similar, esto sí representa una degeneración significativa, por lo que entonces deben ser consideradas en la función de partición, aunque tengan valores de energía muy similares.

Debido a ello, el programa Q3 que realiza el procesamiento estadístico, contiene una subrutina de trabajo llamada Tanimoto, la cual analiza la similaridad entre los diferentes agregados moleculares para desechar el primer tipo de degeneración mencionada. Este procedimiento calcula la similaridad entre las estructuras par a par, mediante la comparación de todos los agregados, con una diferencia de energía menor de 0.1eV (Energía de convergencia 0.096 kJ/mol) con respecto a una anterior. Se convierten las coordenadas de cada átomo de internas a cartesianas. De este modo, se construye la matriz con los módulos de las distancias entre cada par de átomos del sistema. Se fija un valor de límite de discriminación para considerar las celdas iguales o no desde el punto de vista geométrico. El índice de Tanimoto más probado es $T=0.85$ y de esta manera se tiene que:

- $T > 0.85$ se puede considerar que esos arreglos moleculares son equivalentes y estamos en presencia de agregados geoméricamente degenerados.
- $T < 0.85$ los agregados son diferentes y estamos en presencia de degeneración del segundo tipo, la cual sí contribuye a la función de partición.

El método ha sido usado con éxito en el estudio de interacción de aminoácidos con el NO⁶², estudio de agregados moleculares de agua⁶³, estudio del efecto del solvente sobre estados excitados en moléculas orgánicas, drogas y flavonoides.⁶⁴

1.3 La teoría de Átomos en Moléculas (AIM)

La densidad electrónica es una función de las tres coordenadas espaciales y puede ser analizada en términos de su topología (máximos, mínimos, puntos de ensilladura). En la mayor parte de los casos, se encuentra que los máximos aparecen en las posiciones de los núcleos (o muy cercanos a estos), lo que es razonable, teniendo en cuenta que se trata de los centros de carga positiva. Por tanto, los núcleos actúan como atractores de la densidad electrónica. Con el vector del gradiente de la densidad electrónica, también se obtiene información útil para definir la estructura molecular y su estabilidad.⁶⁵

El análisis comienza con la localización de los puntos críticos de la densidad electrónica ($\nabla\rho = 0$). Existen puntos críticos que son máximos en dos direcciones y mínimos en la tercera dirección. Estos aparecen cuando hay una interacción ó un enlace entre un par átomos y se denominan “puntos críticos de enlace” (*bcp*). Así, *el camino de enlace se define como la línea de mayor densidad electrónica entre un par de átomos enlazados*.

El valor máximo de la densidad electrónica en la superficie interatómica, se alcanza en el *bcp*. Los puntos críticos de anillo, que aparecen en el centro de los ciclos, están caracterizados por ser mínimos en dos direcciones y máximos en una tercera, llamándose puntos críticos de anillo (*rcp*).

El análisis del laplaciano de la densidad electrónica ($\nabla^2\rho$) es muy útil, ya que permite conocer donde la carga electrónica se tiende a concentrar y donde se tiende a reducir, para el primer caso $\nabla^2\rho < 0$. Para el segundo es $\nabla^2\rho > 0$. Un valor negativo del laplaciano corresponde a interacciones covalentes, donde se produce una acumulación significativa de densidad electrónica entre el par de átomos, mientras que el valor negativo del laplaciano corresponde a interacciones cuya naturaleza no implica una concentración muy elevada de la densidad electrónica en la zona internuclear, tal y como es el caso de las interacciones iónicas, los puentes de hidrógeno ó las interacciones de van der Waals.

Otra propiedad de interés en la caracterización de las interacciones atómicas es la energía electrónica de la distribución de cargas expresada por:

$$H(r) = G(r) + V(r) \quad (1.32)$$

Donde $G(r)$ y $V(r)$ representan las densidades de energía cinética y potencial respectivamente, siendo la primera mayor que cero y la segunda menor que cero. Si $\nabla^2\rho < 0$ el termino de energía potencial domi-

na con respecto al termino de energía cinética, y por tanto se produce una acumulación local de densidad electrónica. Esta densidad será mayor que la que encontramos como promedio en el átomo como un todo, donde se cumple el teorema del virial atómico ($V(r) = 2G(r)$). Cuando domina la contribución de la energía cinética entonces hay una densidad electrónica local menor que la densidad media en el átomo siendo $\nabla^2\rho > 0$. Teniendo en cuenta estos factores, Rozas y col.⁶⁶ introdujeron una nueva clasificación de los puentes de hidrógeno. Así los que son débiles muestran valores de $\nabla^2\rho(bcp) > 0$ y $H(bcp) > 0$. Para puentes de hidrógeno intermedios, $\nabla^2\rho(bcp) > 0$ y $H(bcp) < 0$. Mientras que en el caso de puentes de hidrógeno fuertes con carácter covalente, $\nabla^2\rho(bcp) < 0$ y $H(bcp) < 0$. Nótese que este análisis nos permite interpretar los puentes de hidrógeno de una forma que responda mucho mejor al carácter cuántico de ese fenómeno y no lo simplifica a puras interacciones electrostáticas, como tantos otros tratamientos lo hacen.

1.4 Sistemas de estudio

1.4.1 Aspectos generales de la estructura y modelación molecular de zeolitas

Las zeolitas han sido consideradas como “el mineral del siglo” a finales de la anterior centuria debido a las múltiples aplicaciones que manifiestan en todas las ramas de la ciencia y la tecnología. Sus variadas propiedades como el anfoterismo, el intercambio iónico y el tamizado molecular, les permiten ser usadas en una gran variedad de aplicaciones industriales, tales como la separación de gases, la adsorción de especies, la catálisis y la síntesis orgánica.⁶⁷⁻⁶⁹

El término "zeolita" fue utilizado inicialmente, para designar a una familia de minerales naturales, el cuál se deriva de dos palabras griegas, *zeo*: que ebulle, y *lithos*: piedra.⁷⁰ Las zeolitas están presentes en aproximadamente el 64 % de la corteza terrestre. Actualmente, dicho término engloba a un gran número de compuestos naturales y sintéticos que presentan características estructurales comunes que constan de un esqueleto periódico formado por la combinación tridimensional de tetraedros TO_4 ($T = Si, Al, P, Fe, B, Ga, V$, entre otros) unidos entre sí a través de átomos de oxígeno comunes. Esto quiere decir que los vértices de tales tetraedros están ocupados por átomos de oxígeno.

La inclusión de átomos de menor valencia o número de electrones (Al^{3+}) en sustitución del Si^{4+} provoca deficiencia de cargas positivas en el enrejado, lo cual es compensado con la incorporación en las cavidades de cationes, conocidos como cationes de compensación (CC). Por ello, teóricamente, el número de cargas de estas especies catiónicas debe ser igual a la cantidad de ellas que se deben compensar

en el enrejado zeolítico. Los sitios catalíticos activos normalmente están localizados cerca de los átomos de aluminio y relacionados con los CC. Las zeolitas intercambiadoras de protones presentan una alta acidez, la cual es atribuida fundamentalmente, a los sitios ácidos de Brønsted (Si-O(H)-Al), donde un hidrógeno está enlazado covalentemente a un oxígeno puente entre un átomo de aluminio y otro de silicio. La estructura presenta canales y cavidades de dimensiones moleculares en los cuáles se encuentran los CC, moléculas de agua u otros adsorbatos y sales. En catálisis, el tamaño y forma de los canales y cavidades determinan: a) el control, dentro de la mezcla reaccionante ya que éstas moléculas podrían difundir hasta el sitio activo, b) a favor de la formación de aquellos productos que mejor se ajusten a la cavidad o el canal y c) no favorecer aquellas reacciones en las cuales los estados de transición no se estabilicen dentro de las zeolitas.

Un ejemplo de estructura de zeolita es la *chabasita* (CHA), la cual es tratada en nuestra tesis. La estructura característica de esta zeolita pertenece a la familia de las que contienen poros de anillos de 8 miembros. De esta forman hacen un canal que está formado por prismas hexagonales enlazados por unidades de 4 miembros (Figura 1.1) y existen tres sitios posibles para localizar los CC, los cuales han sido considerados en nuestro estudio.⁷¹⁻⁷³ El sitio I (SI), ubicado en el centro del prisma hexagonal, el SII, localizado en la ventana del anillo de 6 miembros y el SIII, situado en la ventanda del anillo de 8 miembros. En la Figura 1.1, también se representan las posiciones de los 4 oxígenos en la unidad asimétrica, los cuales están numerados. Con un tamaño de poro de 3.8 Å, la chabasita es un material útil para la separación de moléculas como el N_2 , el O_2 y pequeñas olefinas.

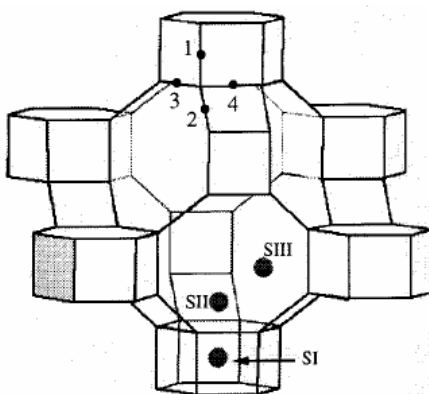


Figura 1.1 Representación de las posibles posiciones de los cationes en la estructura de la zeolita chabasita (CHA).

Para el estudio de las zeolitas, es necesario primero conocer en detalle su estructura. Como se ha visto, el mayor inconveniente de estos materiales es que su síntesis y manipulación resulta en muchos casos complicada y costosa. El entendimiento de estos mecanismos es particularmente necesario para la exploración de nuevos materiales. En la actualidad, la elucidación de las estructuras y propiedades de los pequeños agregados presenta aún varias dificultades. La determinación de la estructura experimentalmente es a menudo poco exitosa. La difracción de rayos X puede proporcionar información útil, sin embargo, no da un modelo estructural en detalle, por otro lado, la microscopía electrónica de alta resolución puede, en algunos casos, proporcionar imágenes detalladas de un racimo de estructuras, pero a menudo es difícil de aplicar. Una gama de técnicas espectroscópicas pueden ser empleadas en la actualidad, pero la información que generan es en su mayoría incompleta e indirecta. Todavía no se ha desarrollado una técnica experimental, capaz de lograr una caracterización fiable de la estructura local de estos sistemas. Gracias al enorme desarrollo de la química computacional en los últimos años, se cuenta con técnicas computacionales que proporcionan información al nivel de modelos moleculares bastante confiables de todos y cada uno de los compuestos que forman parte del sistema.^{4,74} Los métodos de modelación usados para estudiar las zeolitas, se pueden clasificar en dos tipos: los que consideran el sistema simplificado siguiendo las leyes de la Mecánica Clásica y aquellos desarrollados mediante las formulaciones de la Mecánica Cuántica. Los primeros emplean parametrizaciones de los potenciales interatómicos para describir las energías y fuerzas que actúan en un sistema. Han sido empleados para el estudio fundamentalmente de la estructura, adsorción, movilidad o difusión de iones y/o moléculas en el interior de aluminosilicatos, así como la relación Si/Al en tipos específicos de zeolitas.⁷⁵ Sin embargo, la formación y ruptura de enlaces, solo puede ser descrita en la actualidad por métodos mecánico cuánticos.⁷⁶⁻⁷⁸ Desafortunadamente, el costo de estos últimos crece extremadamente rápido con el número de átomos considerados en el sistema, lo que nos obliga en la mayoría de los casos, a simular claustros zeolíticos finitos.

Los procedimientos ONIOM son una acertada alternativa para la modelación de la interacción de zeolitas con moléculas huéspedes, ya que son efectivos para obtener propiedades locales. Las propiedades de carácter no-local pueden no converger con el tamaño y en este caso se pueden aplicar, en principio, todos los métodos de la mecánica cuántica. Los métodos periódicos también se emplean para este tipo de modelaciones. En este caso se tienen en cuenta los efectos a largo alcance por el carácter periódico y se evitan los efectos del borde, que es un problema discutido en los procedimientos ONIOM. Las dife-

rentes propiedades quedan bien descritas dependan o no del tamaño del sistema, pero hoy en día se restringe su utilización a métodos DFT y el costo computacional es elevado.

Para abordar la modelación cuántica en las zeolitas usualmente se pueden usar las siguientes estrategias para seleccionar el modelo apropiado:

- modelos de agregados finitos, los cuales son los más pequeños y simplificados posibles y están presentes de una forma u otra en cualquier estructura zeolítica. Investigaciones recientes demuestran que el uso de este tipo de agregados para el estudio de propiedades en sistemas zeolíticos sigue siendo válido en la actualidad.⁷⁹
- modelos finitos tomados de una estructura específica de zeolita, donde la descripción del sitio activo se realiza mediante métodos cuánticos y el resto del sistema es tratado con técnicas de mecánica clásica o métodos de cálculo mecano-cuánticos menos rigurosos.⁸⁰
- modelos infinitos donde se considera toda la estructura de la zeolita usando los métodos periódicos correspondientes.⁸⁰

1.4.2 Síntesis de zeolitas

Alrededor de las décadas de los años 40 y 50, *Barre*⁸¹ comenzó a dar los primeros pasos en la síntesis de zeolitas. Más adelante se fueron desarrollando diferentes técnicas hasta contar actualmente con diversos tipos de zeolitas sintéticas con importantes aplicaciones en diferentes ramas de la ciencia.

Existen varios métodos de síntesis de zeolitas siendo el más utilizado la “hidrotérmica” (*hydrothermal*). Este proceso se basa en el crecimiento de los cristales a partir de núcleos de pequeño tamaño por calentamiento controlado y a presión en medio acuoso. Es ampliamente utilizada en la síntesis de óxidos, sílice y silicatos de aluminio, especialmente en sistemas nanoporosos y mesoporosos. Los aluminosilicatos usualmente son sintetizados bajo condiciones hidrotérmicas a temperatura entre 80°C y 200°C.⁸² Se preparan a partir de disoluciones de silicatos de sodio y aluminatos. La copolimerización del silicato y el aluminato forma un gel que se calienta en las condiciones de este tipo de síntesis. En el proceso ocurre la formación de núcleos, que son pequeños cristales que a su vez sirven de base para que se formen los cristales grandes de zeolita. Estos núcleos, como en cualquier proceso de este tipo, crecen durante el período de cristalización. El monómero de silicato, $\text{Si}(\text{OH})_4$, es el más simple, pero quizás el más importante relacionado con la formación de centros de nucleación en zeolitas bajo condiciones neutrales.⁸³ Los anillos de cuatro miembros en materiales de sílice son unidades estructurales particu-

lamente rígidas. En redes abiertas, ayudan a evitar el colapso de la estructura y están presentes en la mayoría de las redes zeolíticas. Los detalles estructurales como ángulos y distancias de enlace de los componentes de la red y la distribución de las especies no enlazadas directamente, dependen de la composición y por tanto de las condiciones de síntesis, o sea, concentraciones de los reactivos, solvente, pH, tiempo, temperatura, naturaleza y concentración de los reaccionantes.⁸⁴ Las mismas dependen además del tipo de zeolita a sintetizar. Entre las ventajas de estas síntesis se puede mencionar la alta reactividad de los reaccionantes, la poca contaminación del medio ambiente y el poco consumo de energía.

El agua constituye un componente clave durante la formación de zeolitas y forma parte integral en el desarrollo de la estructura. Esta fase absorbida, puede ser liberada o extraída del producto sintético, a altas temperaturas o con reducción de presión después de la cristalización, teniendo cuidado para no destruir la red de aluminosilicatos formada.⁸⁴

1.4.2.1 Antecedentes al estudio teórico de la distribución Si/Al y la formación de silicatos, aluminatos y aluminosilicatos

La comprensión de la formación de pequeños silicatos y aluminosilicatos es de importancia primaria. Estos núcleos son los que dictarán el arreglo estructural en el crecimiento posterior del cristal. Por tal motivo, la elucidación de cómo ocurre la formación de los primeros fragmentos que tienen lugar durante la síntesis hidrotérmica de las zeolitas, ha demostrado ser un problema aún no resuelto para la comunidad científica. La síntesis de zeolitas es compleja de analizar experimentalmente ya que es esperable una gran diversidad estructural de las especies moleculares involucradas, por lo menos dos fases diferentes, y existen pasos que ocurren a temperatura y presión elevadas. Es por ello que acudir a los métodos teóricos de la química computacional para llevar a cabo la modelación molecular de algunos de estos procesos, resulta sumamente conveniente y probablemente imprescindible para la comprensión y optimización de los mismos.⁸⁴

Se conoce, y es obvio, que muchas de las propiedades de las zeolitas relacionadas con la estabilidad, la adsorción y la actividad catalítica, dependen fuertemente de la relación Si/Al en la red. Diferentes técnicas experimentales y teóricas se han aplicado para determinar las distribuciones de aluminio.⁸⁵ Entre ellas están RMN ^{27}Al y ^{29}Si , y difracción de Rayos X y de neutrones.⁸⁶ Sin embargo, estas determinaciones son difíciles experimentalmente en el sentido de distinguir entre Si y Al en la grande y compleja red de zeolita, por lo que los estudios teóricos se convierten en una fuerte herramienta.

La cantidad de aluminio presente en la estructura de la zeolita, generalmente se expresa según la relación Si/Al. Existen dos reglas que regulan el mínimo Si/Al que se puede obtener y la distribución de los átomos de Al: la regla de *Lowenstein*⁸⁷ y la regla de *Dempsey*.⁸⁸

En 1954, *Lowenstein* estableció que las distribuciones Al-O-Al están ausentes a lo largo de la estructura en la mayoría de los aluminosilicatos conocidos.⁸⁷ Por lo que esta regla establece que la formación de puentes Al-O-Al es muy desfavorable, lo cual establece que el límite más bajo es de Si/Al=1. Algunos autores plantean que este hecho es debido a que, como el grupo $[AlO_2]^-$ induce una carga negativa, es poco probable que otro grupo igual se encuentre cerca por la acción de las cargas entre sí. Estudios computacionales plantean que el origen de esta regla es debido a la evolución desfavorable de energía durante la formación de los fragmentos que contienen puentes Al-O-Al durante la síntesis hidrotérmica de zeolitas.

La regla de *Dempsey* establece que las uniones de la forma Al-O-Si-O-Al- son desfavorables, por lo que los átomos de aluminio están situados preferentemente al menos a tres sitios T uno del otro. Esta norma limita aún más la relación Si/Al que se pueda obtener. La regla de *Dempsey* es menos estricta que la de *Lowenstein* y en zeolitas con baja relación Si/Al a menudo no se cumple.⁸⁹ Si bien la regla *Lowenstein* es generalmente aceptada (con algunas excepciones como son por ejemplo la heulandita (UME)⁹⁰ o la sodalita (FAU)⁹¹ sintetizadas a muy alta temperaturas), la validez de la regla de *Dempsey* todavía se discute.

Hay varios enfoques computacionales en la literatura sobre cómo asignar los átomos de Al a un sitio en particular. Normalmente se asume que un sitio T puede ser ocupado por un átomo de Al, dentro de las restricciones impuestas por *Lowenstein* y *Dempsey* o asignar átomos de Al para sitios T ya bien definidos.⁹² *Bell y col.*⁹³ modelaron diferentes distribuciones de Al en una zeolita tipo A y encontraron preferencia por las distribuciones que cumplen con la regla de *Lowenstein*. En condiciones de altas relaciones Si/Al, los cationes de compensación son reducidos, la densidad de sitios ácidos decrece y las características de sorción son principalmente hidrofóbicas. Como la posición de los cationes en zeolitas deshidratadas, está a menudo muy cerca de un sitio T, cada diferente distribución Si/Al, genera diferentes lugares para los cationes. *Mellot-Draznieks y col.*⁹⁴ demostraron que diversos modos de asignar Al a los sitios puede resultar de diversas distribuciones de los iones Na^+ en una zeolita FAU. De esta manera, la ubicación de los cationes en la estructura de la zeolita está estrechamente relacionada con la distribución de estos Al.

Otros estudios teóricos sugieren que la energética de las reacciones de formación de pequeños agregados de silicatos y aluminosilicatos es importante para una mejor comprensión de la síntesis de zeolitas a escala nanoscópica, así como la presencia de agua en estos procesos.⁷⁶

Catlow y col^{95,96} publicaron los primeros trabajos de aplicación de la modelación computacional a los mecanismos de síntesis en materiales microporosos. Estudiaron diferentes fragmentos solvatados de estructuras zeolíticas usando modelos de pequeños agregados y demostraron como las técnicas computacionales son una poderosa herramienta para explicar estos mecanismos de síntesis. Al nivel de métodos HF⁹⁷ y DFT⁹⁸ también se ha investigado la estructura, las energías y las reacciones de una amplia gama de agrupaciones de silicatos. Por otra parte, Chatterjee y Vetrivel⁹⁹ han mostrado como los métodos semiempíricos han sido exitosamente usados para determinar las energías de interacción y la distribución electrónica de diferentes claustrs en la zeolita ZSM-5. Esto es válido también para la consideración posterior de un modelo de aluminosilicatos con más átomos, si se quieren usar metodologías de la química computacional.

Trabajos más recientes estudian la influencia del pH y la presencia del agua en las estructuras y reacciones de las primeras fases del nucleación de silicatos. Todos encuentran que es imprescindible incluir modelos de solvatación en estos estudios ya que el agua estabiliza los fragmentos formados. Muestran contribuciones importantes de la solvatación y la entropía en la ciclación de las estructuras, encontrando que la formación de los anillos es más favorable que la condensación lineal, existiendo una tendencia a condensar para formar anillos, en lugar de continuar las polimerizaciones lineales.⁵

La adsorción de moléculas de agua en silicatos y aluminosilicatos es un proceso de interés desde el punto de vista empírico y teórico.¹⁰⁰ Para ese fin han sido ampliamente usadas técnicas experimentales y teóricas.¹⁰¹⁻¹⁰³ La formación intermolecular e intramolecular de puentes de hidrógeno es un aspecto importante a tener en cuenta.¹⁰⁴ En este sentido existen dos tipos de estructuras de adsorción posibles: la de un complejo neutro en el cual la molécula adsorbida es enlazada al sitio ácido vía dos enlaces por puente de H y la de un par iónico donde la molécula adsorbida es protonada y coordinada, creándose una carga negativa en el enrejado zeolítico.¹⁰⁵⁻¹⁰⁷

Estudios teóricos muy recientes, usando dinámica molecular DFT en el estudio de las reacciones de condensación en medio acuoso y la influencia del agua en las mismas, plantean que se debe modelar el solvente explícitamente para el mejor entendimiento de los enlaces por puente de hidrogeno que tienen lugar.¹⁰⁸

1.4.3 Oxidación de hidrocarburos en cajas de zeolitas

La oxidación de hidrocarburos mediante O_2 molecular es uno de los procesos más importantes en la obtención de derivados oxigenados para fines industriales.¹⁰⁹ Las reacciones donde se utiliza el O_2 como oxidante primario producen innumerables productos secundarios. En particular, la oxidación de pequeños alcanos, alquenos y compuestos aromáticos se hace poco selectiva, produciéndose especies altamente reactivas y por consiguiente, reacciones competitivas muy difíciles de controlar. De esta manera se desarrollan una serie de reacciones radicalicas en cadena que resultan en la formación de oxiradicales, los cuáles dan como resultado múltiples productos. Por lo tanto, para lograr selectividad, muchos de estos sistemas requieren de agentes reductores, por ejemplo, porfirinas de hierro perhalogenado, que catalizan la oxidación de pequeños alcanos selectivamente.^{110,111}

Una gran oportunidad para avanzar en la química de estos sistemas es encontrar caminos de reacción que permitan la formación de hidroperóxidos como productos primarios con una alta selectividad. *Frei y col.*¹¹² desarrollaron un método simple de oxidación parcial con O_2 molecular de pequeños alcanos y alquenos con una selectividad sin precedente y en presencia de radiación del visible, lo que las hace muy favorables ecológica y energéticamente. El proceso transcurre a temperatura ambiente y en ausencia de solventes o sustancias fotosensibles. De esta manera se obtienen aldeídos y/o cetonas, en dependencia del hidrocarburo que se use. En el caso de la oxidación del propeno se obtiene una selectividad del 98% a temperatura ambiente.¹¹³ Se plantea que la selectividad está relacionada con el tipo de estructura de la zeolita, es decir, aquellas con baja relación Si/Al, que producen un alto campo eléctrico, favorecen la estabilización del complejo de transferencia de carga formado. Por otro lado, entre los factores que afectan la selectividad, se encuentran los sitios ácidos de las zeolitas, los cuales, aun estando presentes a bajas concentraciones en las de tipo catiónico, pueden alterar la reactividad de los compuestos producidos en las reacciones estudiadas y por tanto un decremento de la selectividad. Si la concentración de hidrocarburos es alta la selectividad decrece del 30%-40%.¹¹⁴

Comúnmente, la zeolita usada es la faujasita tipo Y (FAU). Esta zeolita es la más empleada en catálisis y procesos de separación además de que puede ser preparada en forma muy pura y presenta grandes cavidades.¹¹⁵ En estudios de fotooxidación del tolueno usando varios tipos de zeolitas tipo Y se ha demostrado además que la selectividad es mucho mayor que con otros tipos.¹¹⁶ Esta es una zeolita sinté-

tica y su estructura se basa en tres tipos de unidades: prismas hexagonales, un conjunto de cuboctaedros (sodalita) o cajas beta con un diámetro de 8 Å y una super caja o caja alfa con un diámetro de 12 Å. (Fig. 1.2). La estructura es sorprendentemente estable y rígida. El valor de Si/Al varía entre 1.5 y 3.¹¹⁷ Existen reportes experimentales de bajos niveles de acidez en este tipo de zeolitas intercambiadoras de Na^+ .¹¹⁸

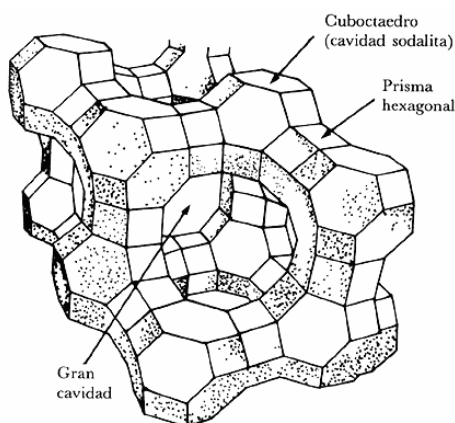


Figura 1.2 Estructura tridimensional de la zeolita faujasita tipo Y.

1.4.3.1 La molécula de O_2

Los estados electrónicos más bajos en energía del O_2 han sido extensamente estudiados experimentalmente y teóricamente, como es de esperar en una molécula tan ubicua e importante para el ser humano.¹¹⁹ Los estados electrónicos del O_2 que estudiamos en esta tesis son los tres estados electrónicos más bajos y cercanos en energía: el estado base triplete ($^3\Sigma_g^-$) y los estados singletes excitados ($^1\Delta_g$ y $^1\Sigma_g^+$). O_2 ($^1\Delta_g$) es una especie metaestable a la que comúnmente se le llama dioxígeno singlete.¹²⁰ El diagrama cualitativo de los orbitales que conforman los estados electrónicos del O_2 estudiados en esta tesis, se muestran en la Figura 1.3.¹²¹ El estado fundamental corresponde al estado triplete $^3\Sigma_g^-$, el cual se encuentra con dos electrones desapareados con la misma ocupación de espín en orbitales π_{g^-1} y π_{g^+1} . El primer estado singlete corresponde al término $^1\Delta_g$ y los electrones se encuentran apareados en los orbitales π_{g^+1} o π_{g^-1} . Finalmente tenemos el otro estado singlete $^1\Sigma_g^+$ que corresponde a dos electrones desapareados pero con diferente espín en los orbitales π_{g^-1} y π_{g^+1} .

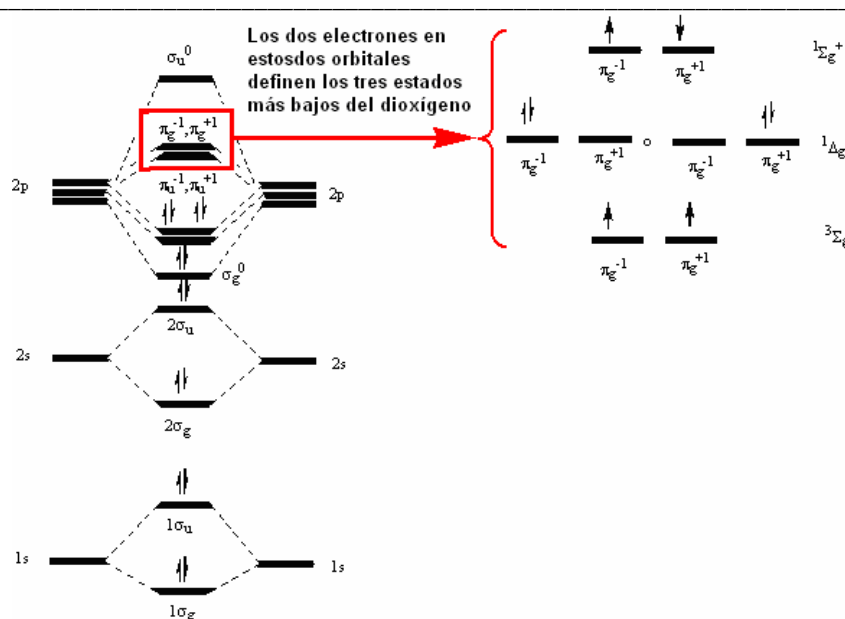


Figura 1.3 Esquema de orbitales moleculares de la molécula de dioxígeno

1.4.3.2 Interacción de O₂ en los estados singlete y triplete con zeolitas catiónicas y ácidas.

Dentro de las propiedades conocidas de las zeolitas está el hecho de que son capaces de adsorber pequeñas y medianas moléculas orgánicas. Esta adsorción ocurre tanto en la superficie interna como externa (la de los canales que forman los tetrahedros a través de sus estructuras nanoscópicas), la falta de conocimientos sobre la misma ha sido uno de los principales problemas para la interpretación de los resultados experimentales relacionados con las diversas aplicaciones de las zeolitas. Debido a ello, una adecuada descripción de estos fenómenos, es esencial para el diseño de las mismas.

La molécula de O₂ tiene propiedades relacionadas con procesos de transferencia de energía y reactividad química. Estos hechos son debidos a la estructura electrónica de esta molécula. Las reacciones fotoquímicas donde participa el dioxígeno singlete tienen aplicación en el campo de la síntesis orgánica, y por supuesto, en la industria. La participación del dioxígeno singlete en catálisis oxidativa de hidrocarburos en zeolitas ha sido observada formando cationes radicales como intermediarios activos en estas reacciones.¹²²

La adsorción de moléculas simples en zeolitas es un proceso de interés desde el punto de vista teórico y práctico. Mediante técnicas experimentales (FT-IR, RMN) y métodos teóricos (ab-initio, DFT y semi-empíricos) se han estudiado interacciones con el monóxido de carbono,¹²³ el dihidrógeno¹²⁴, el dinitrógeno^{125,126} y el dióxígeno.¹²⁷⁻¹³⁰

Existen reportes de la adsorción de O₂ en zeolitas intercambiadoras de cationes¹³¹⁻¹³³ y ácidas (HY, H-ZSM-5 y H-MOR).¹³⁴⁻¹³⁶ La adsorción de O₂ fue usada para determinar la accesibilidad de la molécula a determinados sitios y para caracterizar la fortaleza de los mismos por *Liu y colaboradores*. Los estudios reportan que el O₂ puede interaccionar con los hidroxilos de la superficie o de la supercaja y formar compuestos enlazados por el H. Las interacciones del O₂ y N₂ con cationes ha sido investigada usando el funcional B3LYP.¹³⁷ Se encuentran complejos con el N₂ lineales, mientras que con el O₂ son angulares. Por otro lado, la interacción del dióxígeno con cationes en cavidades de zeolitas ha sido mucho menos estudiado.¹³⁸⁻¹⁴¹ Algunas mediciones experimentales prueban la presencia de O₂ singlete en las superficies zeolíticas.¹⁴² El estudio de la adsorción del O₂ en su estado fundamental es importante además, ya que esta interacción con las zeolitas puede ser útil para entender los procesos de purificación de gases.^{143,144} Existen trabajos de la adsorción de O₂ en estado triplete en zeolitas usando métodos *ab-initio* y basados en simples y pequeños agregados.¹³⁸⁻¹⁴¹ En ellos se concluye que la interacción con Na⁺ ocurre a través de una estructura angular y la energía de adsorción asociada es pequeña y principalmente de naturaleza electrostática.¹³⁸ En contraste, en zeolitas intercambiadoras de Cu⁺ la energía de adsorción parece ser grande.¹³⁹

Para el estudio de la naturaleza de la interacción con los OH terminales, han sido ampliamente usados modelos simples como el H₃SiOH y el hidróxido de silicio ((OH)₃SiOH) en estudios teóricos reportados y aparecen apropiados para el cálculo de propiedades de asociación en trabajos recientes en zeolitas ácidas.^{145,146, 147-150} Por otro lado, *Kyrlidis y col*¹⁵¹ demostraron que los efectos del campo electrostático no afectan considerablemente la estructura de estos claustros pequeños en los sitios de interacción.¹⁵² Los sitios ácidos de Brønsted, representados mediante los modelos: H₃Si(OH)AlH₃ y H₃SiOAl(OH)₂(OH)SiH₃ han sido previamente usados en la literatura para representar sitios ácidos.¹⁵³ La conformación del H₃Si(OH)AlH₃ se ha considerado como un mínimo global, mientras que la conformación eclipsada se ha reportado que es un estado de transición.¹⁴⁵

1.4.3.3 Interacción de O₂ con alquenos en cavidades de zeolitas.

De manera general, el dioxígeno molecular puede interaccionar con una variedad de alquenos. En presencia de un solvente apropiado, el O₂ en su estado fundamental, forma un complejo con las olefinas relativamente débil a una distancia de alrededor de 3 Å, llamado complejo de contacto, el cual puede absorber longitudes de onda del espectro visible, poblando un estado electrónico de transferencia de carga.¹⁵⁴ Este estado es comúnmente representado como un complejo en estado excitado donde ambas especies tienen carácter de radical anión y radical catión. Debido a estas evidencias experimentales, los trabajos publicados acerca de reacciones de oxidación en el interior de zeolitas plantean la hipótesis de que ocurre una transferencia de carga desde la olefina al O₂ comparada con la inducida en las reacciones homogéneas, y que el campo electrostático de la zeolita puede estabilizar este complejo. Después de la excitación, el complejo excitado es orientado de forma tal que el O₂ se aproxime a uno de los cationes de la zeolita y el alqueno hacia la pared más negativa de la misma, según reportes.^{155,156} Los sitios ácidos en las zeolitas también pueden jugar un papel importante modificando la fotoquímica de las especies adsorbidas, mediante esta interacción se puede: disminuir los tiempos de vida o protonar algunas especies, por tanto, se plantea que no son inertes y participan en la catálisis.¹⁵⁷

Las zeolitas intercambiadoras de cationes alcalinos y alcalinotérreos, han sido presentadas como buenas para las reacciones fotoquímicas de oxidación usando solo hidrocarburos y O₂ como reaccionantes.¹⁵⁸⁻¹⁶⁶ El análisis de los productos obtenidos, combinados con cálculos en fase gaseosa, sugieren que la interacción de las olefinas con el metal es esencial para favorecer la formación del producto.^{160,166-170} Sin embargo, esta explicación no tiene en cuenta todos los productos obtenidos.

En general, se ha propuesto que estas reacciones pueden transcurrir a través de dos mecanismos que, en algunas condiciones, pueden ocurrir simultáneamente.^{166,171} Uno de ellos es un mecanismo de reacción por transferencia de carga o electrónica (1), y el otro mecanismo por transferencia de energía (2) (Figura 1.4). Para este último la especie ¹Δ_g O₂ es crucial.

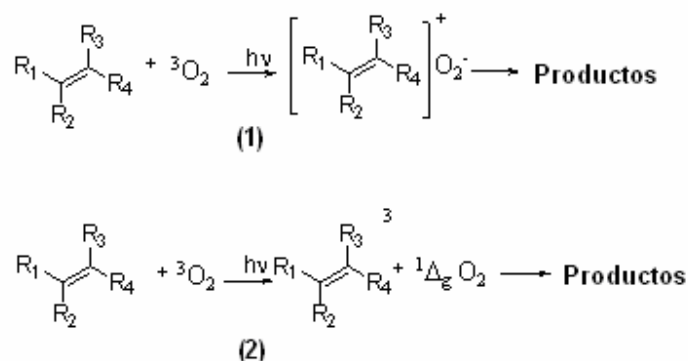


Figura 1.4 Diferentes tipos de mecanismos encontrados

El primer mecanismo es planteado debido al medio ambiente polar del sistema zeolítico, el cuál estabiliza las especies cargadas resultado de esta interacción, el mismo ocurre siempre que los hidrocarburos y el O₂ estén lo suficientemente cerca para favorecer este complejo de contacto y por tanto una eficiente transferencia de carga. En el segundo caso, no es un requisito que estén cerca y por tanto, un correcto aislamiento de estas especies en el sitio de reacción favorece la formación del O₂ singlete, se plantea que esta especie tiene un tiempo de vida lo suficientemente largo como para difundirse posteriormente y encontrarse con los sustratos correspondientes.^{10,157}

Muchos trabajos experimentales han abordado la interacción entre zeolitas e hidrocarburos.¹⁷²⁻¹⁷⁶ *Pidko* y *van Santen* han estudiado la naturaleza de la transferencia de carga en los intermediarios del mecanismo de transferencia electrónica.¹⁷⁷ La oxidación de olefinas con O₂ han sido investigada experimentalmente^{155,156,178} así como usando métodos *ab-initio* y semiempíricos.¹⁷⁹⁻¹⁸⁴ Por ejemplo, la irradiación con luz visible del propileno y el O₂ introducidos en zeolitas muestra como productos identificados, el hidropéroxido correspondiente, la acroleína y el óxido de propileno (este último se produce cuando un exceso de olefina es mantenida en la matriz de la zeolita). El mecanismo propuesto se puede resumir de la siguiente manera: 1) transferencia de carga entre el propeno y el O₂ formándose el anión superóxido, 2) abstracción de un átomo de Hidrógeno del radical catión para formar el radical hidropéroxilo 3) reacción entre los dos radicales formados y formación de un hidropéroxido que es el fotoproducto primario formado, 4) posterior formación de la acroleína, originada por una deshidratación. El óxido de propileno también pudiera producirse por una transferencia del oxígeno del hidropéroxido al exceso de olefina presente en el medio. (Figura 1.5)

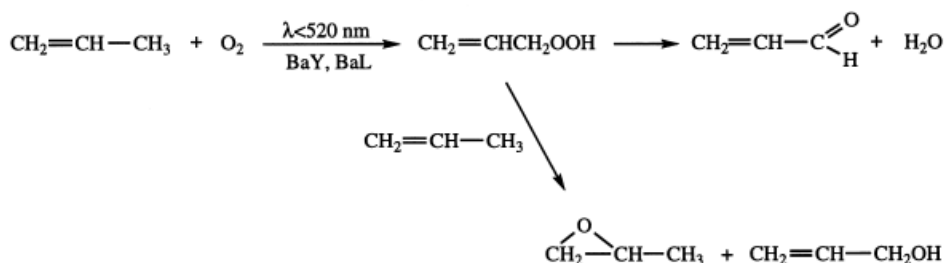


Figura 1.5 Mecanismo reportado por Blatter F. y colaboradores¹¹³

Las interacciones electrostáticas entre los cationes presentes en las supercajas y las moléculas que contienen electrones π , son típicas en las zeolitas. Una de las consecuencias de estas interacciones es la polarización de las moléculas orgánicas en cuestión. Estudios teóricos han atribuido la selectividad de estas reacciones a la presencia de CC.¹⁸⁵ Estudios HF/6-31g** y B3LYP/6-31g** muestran la interacción de diferentes olefinas con cationes como: Li^+ , Na^+ , Rb^+ , Cs^+ , entre otros. Las interacciones más fuertes ocurren con los cationes más ligeros y disminuye en la medida que el catión es más pesado y son del tipo catión - nube π . Otro estudio teórico DFT más reciente, reporta la etapa inicial de la fotooxidación del 2,2-dimetilbuteno-2 en zeolitas catiónicas. Encuentran que el campo electrostático de la zeolita juega solo un papel minoritario en la estabilización del complejo de transferencia de carga, mientras que la orientación relativa entre el alqueno y el O_2 en la cavidad son los factores más importantes a considerar.^{186,187} Se plantea que se carece de evidencia experimental de que solo el campo electrostático y los factores estéricos sean los responsables de este tipo de fenómeno.¹⁸⁸ Otros estudios experimentales revelan una interacción simultánea del dióxigeno y el propano, cada uno interaccionando con un catión de compensación, dentro de las zeolitas y a temperatura ambiente.¹⁸⁹

Por otra parte, los cambios en los espectros de absorción de moléculas orgánicas dentro de zeolitas se observan desde hace bastante tiempo.¹⁹⁰ Las estructuras de zeolitas no absorben en el visible, pero inmediatamente que se introducen ciertas moléculas pueden formarse complejos de transferencia de carga y en los espectros UV-Vis aparecen nuevas bandas de absorción. La naturaleza de la transferencia de carga es asignada por comparación con bandas obtenidas en solución. Como se ha demostrado, estudios experimentales muestran que el etileno incluido en cavidades de zeolitas absorbe luz visible faci-

litando la ocurrencia de reacciones fotoquímicas. Debido a ello, en nuestro laboratorio se modelaron los espectros UV-visible de hidrocarburos simples como: metano, etano y eteno introducidos en cajas de zeolitas mediante el *Hamiltoniano* CNDOL. En los alcanos no se observan cambios significativos en los espectros cuando se encuentran dentro del modelo de zeolita, sin embargo, en el etileno se perturban grandemente los estados excitados. De acuerdo con estos resultados teóricos, ocurre una transferencia de carga entre el orbital HOMO, que puede estar localizado en la molécula atrapada, y los estados electrónicos distribuidos en la red del modelo de zeolita.¹⁹¹ Esto es consistente con el hecho experimental de que las zeolitas con sitios ácidos pueden presentar transiciones de transferencia de carga entre el alqueno y la estructura zeolítica.^{192,193}

CAPÍTULO II

MODELOS Y MÉTODOS DE TRABAJO

CAPITULO II. MODELOS Y MÉTODOS DE TRABAJO

En la actualidad, la aplicación de un cálculo mecano-cuántico a una estructura zeolítica, esta aún limitada por los recursos computacionales existentes. Debido a ello, es necesario acudir a modelos simplificados de las mismas.

En el desarrollo de la tesis, para acercarnos a los complejos procesos que ocurren en las zeolitas, nos planteamos la construcción de diferentes modelos que representan partes de estas estructuras. El tamaño y composición de dicho agregado, dependerá del problema estudiado, así como de los procedimientos mecano-cuánticos a aplicar. Llevamos a cabo este aspecto, teniendo en cuenta las estrategias abordadas en la literatura para la construcción de los mismos:

- Modelos de agregados de silicatos y aluminosilicatos compuestos por uno (1T), dos (2T), tres (3T), cuatro (4T) y 18 tetraedros (18T), representando los sitios ácidos y catiónicos correspondientes.^{139,194-197} (Figura 2.1, 2.2 y 2.3a) Los mismos aparecen apropiados para la descripción de propiedades de adsorción.¹⁴⁵
- Modelo de 48 tetraedros (48T) formado por 4 celdas unidades de CHA.¹⁹⁸ El uso de la zeolita CHA está basado en la reducción del requerimiento computacional y asumiendo que a pesar de que la CHA tiene su principal canal pequeño (anillo de 8 miembros), el modelo es capaz de tener en cuenta cualitativamente el efecto de la estructura de la armazón zeolítica. Este modelo con nomenclatura M12T:48T (M = H⁺, Na⁺ o Cu⁺), se usó en los cálculos ONIOM.^{199,200} La representación de bolas en la Figura 2.3b (12 tetraedros (12T)), fue escogida para calcular con el método más riguroso.
- Para los cálculos periódicos, se usó un modelo de CHA con Si/Al=11/1, con nomenclatura (MCHA) (M = H⁺, Na⁺ o Cu⁺) (Figura 2.3c).^{196,198,201-204} Este modelo se construyó mediante la sustitución de uno de los 12 átomos de silicio de la estructura de la CHA, por uno de aluminio y compensando la carga mediante la adición de los cationes H⁺, Na⁺ o Cu⁺ por unidad de celda respectivamente.

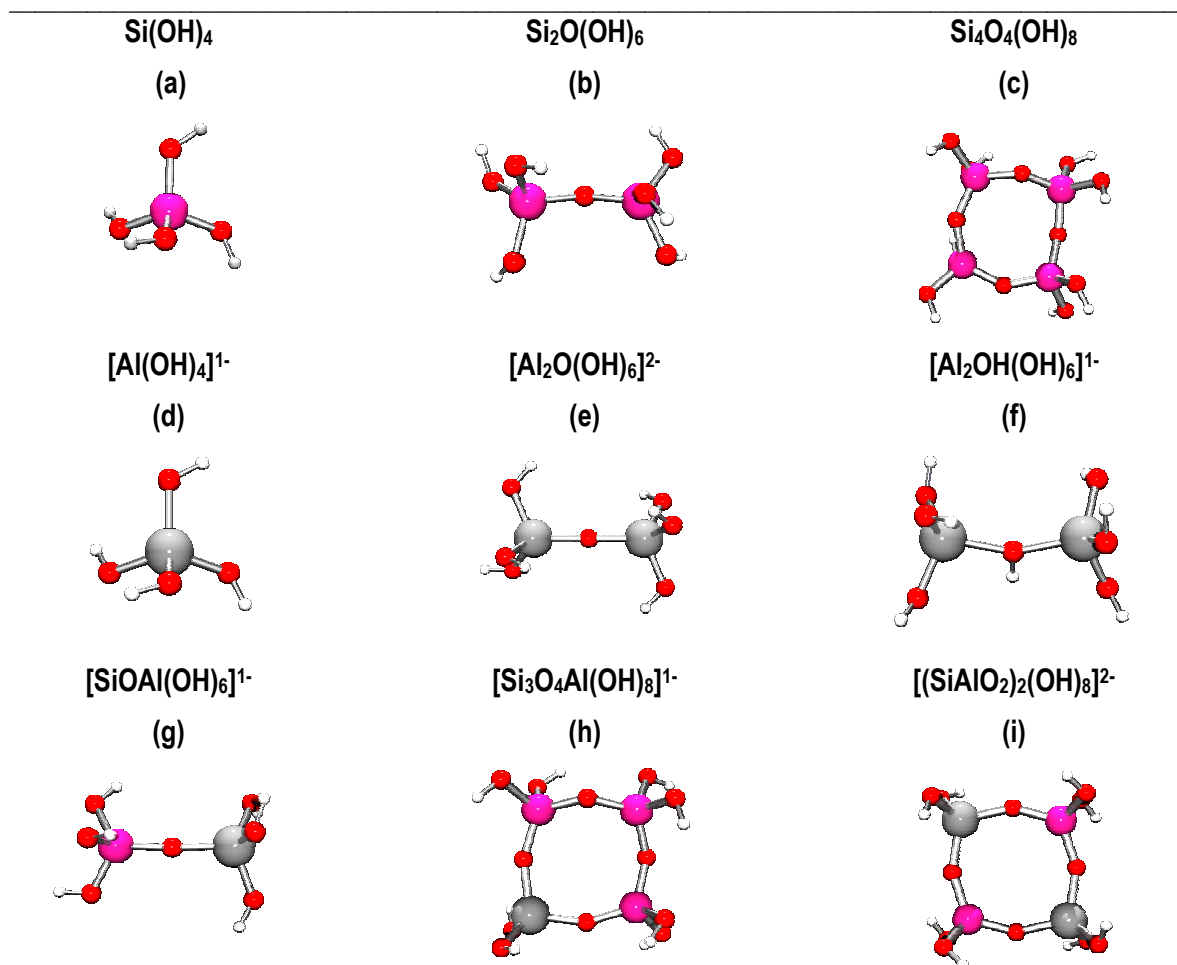


Figura 2.1 Estequiometría y estructura de los modelos de silicatos, aluminatos y aluminosilicatos. Los átomos de O están representados en rojo, Si en rosado, Al en gris, H en blanco.

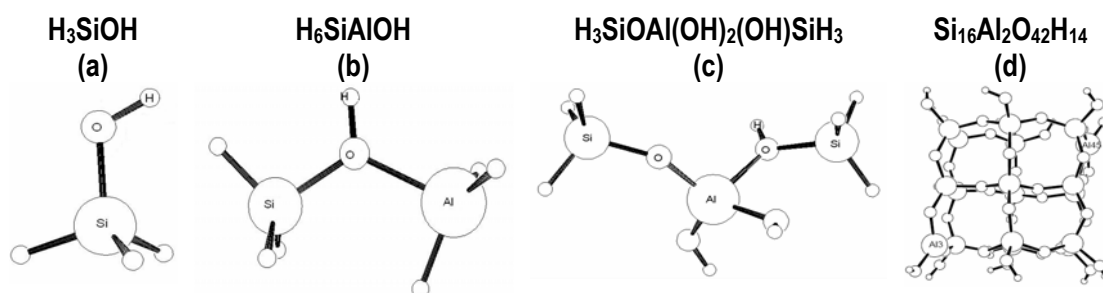


Figura 2.2 Estequiometría y estructura de modelos de zeolita de uno, dos, tres y 18 tetraedros.

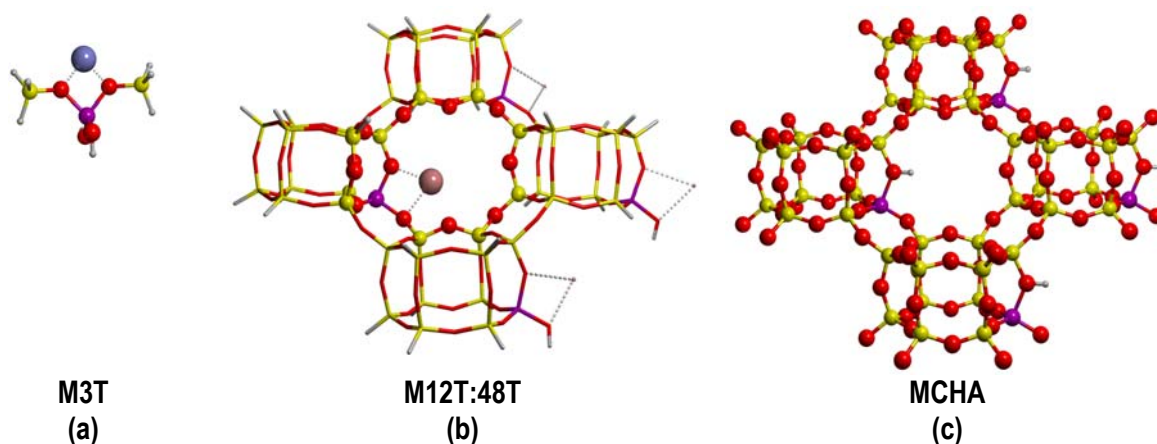


Figura 2.3 Modelos de zeolitas ($M = H^+$, Na^+ y Cu^+). Los átomos de O están representados en rojo, Si en Amarillo, Al en morado, H en gris, Cu en azul y Na en rosado.

2.1 Estudio de la formación de silicatos, aluminatos y aluminosilicatos

Con el objetivo de estudiar las reacciones de condensación de los silicatos, aluminatos y aluminosilicatos vinculadas a la síntesis hidrotérmica de zeolitas se construyeron las estructuras correspondientes necesarias para este estudio. Existen dos razones fundamentales que justifican el uso de modelos de pequeños agregados para el estudio de esta síntesis. Una es la menor demanda computacional y la otra que esos grupos son los que están involucrados en las etapas iniciales y cruciales de la nucleación y el crecimiento del cristal. Las estructuras usadas se muestran en la Figura 2.1. En el caso de los aluminatos y aluminosilicatos no se saturaron las valencias, debido a que estas especies durante la síntesis hidrotérmica tienen naturaleza iónica y la compensación de la carga es a través de los cationes Na^+ presentes en el medio. El efecto de estos iones se debe considerar en posteriores trabajos.

Como primer paso, se modelaron las reacciones de condensación en fase gaseosa a los niveles semi-empíricos (PM3 y AM1) y al nivel de teoría MP2/6-31+G(d,p). En el caso de las reacciones donde intervienen los aluminatos y aluminosilicatos se realizaron adicionalmente cálculos de las energías de condensación en fase gaseosa mediante el método de Carr y Parrinello.⁵⁹ Las optimizaciones geométricas en este caso se llevaron a cabo con el funcional BLYP, los núcleos fueron descritos por los pseudopotenciales (GTH)²⁰⁵ y se usó una base de naturaleza triple Z polarizada para todos los electrones de valencia. También se hicieron pruebas de los efectos de hidratación con el método COSMO.^{206,207}

Para estudiar el efecto de solvente sobre éstas estructuras y en las energías de condensación, así como en la estabilidad termodinámica de cada especie, se aplicó la metodología de trabajo MMH.²⁰⁸ Se generaron un mínimo de 50 celdas, con el soluto (silicato, aluminato o aluminosilicato) rodeado aleatoriamente por un número creciente desde una hasta cinco moléculas de solvente. Para ello usamos el programa *GRANADA* con una caja de 4 Å. Ambos, la molécula del soluto y del solvente, fueron previamente optimizadas por separado mediante los formalismos semiempíricos AM1 y PM3. Se utilizó el programa Q3 para el tratamiento estadístico. En este caso se definen: las energías de referencia, tomando en cuenta las energías en unidades de eV de las optimizaciones previas de las moléculas de soluto y solvente en fase gaseosa, la energía de convergencia fue 10^{-3} eV y el coeficiente de Tanimoto, $T'=0.85$. Luego de realizados los tratamientos matemáticos según las ecuaciones de la termodinámica estadística, se seleccionaron las celdas de mayor contribución a la función de partición. En el *Anexo 1* se presenta un resumen de este procedimiento.

Para los métodos semiempíricos usamos el paquete de programas *MOPAC versión 6*.²⁰⁹ Para los cálculos *ab-initio* y DFT se emplearon los programas *Gaussian98*²¹⁰ y *Gaussian03*.²¹¹ Para el método de *Car y Parrinello*, se usó el programa CP2K²¹²

2.2 Estudio de los procesos vinculados a la oxidación de olefinas en ambiente zeolítico.

Una propiedad importante de los complejos de adsorción es su energía de interacción. Este tipo de energía mide el grado de fortaleza en la formación de los complejos. Para reproducir las interacciones débiles en los sistemas zeolíticos, se debe tener en cuenta la adecuada descripción de las interacciones ácido-base¹⁹⁸ y la inclusión de las fuerzas dispersivas.^{213,214} Estas fuerzas alteran significativamente las energías de interacción²¹³⁻²¹⁷ y pueden tener un papel crucial en la adsorción de bases débiles como los hidrocarburos o gases (N_2 , O_2 y Ar).^{86,144,176,218-220}

La inclusión de las fuerzas dispersivas en las interacciones con las zeolitas, puede ser encontrada mediante tres principales aproximaciones abordadas en la literatura: A) Cálculos de campos de fuerza, los cuales hayan sido construidos incluyendo las fuerzas dispersivas,¹⁷⁶ B) Modelos Híbridos QM/QM o QM/MM^{172,173,221} donde el método más riguroso es el MP2^{214,222} C) Cálculos DFT, donde la energía es corregida por términos parametrizados.^{213,215-217}

Inicialmente se hicieron cálculos MP2²³ usando la base 6-311G(d,p). Esta base es de calidad triple zeta y suficientemente buena para incluir la polarización de la densidad electrónica de los puentes de hidrógeno. Además, está reportado que se obtienen buenos resultados cuando se combina con el tratamiento post-HF del tipo MP2. Se corrigió el BSSE en la geometría y en la energía mediante el método de Counterpoise (CP) al nivel anterior.³⁸ Posteriormente se hicieron cálculos puntuales también corregidos, al nivel MP2/6-311++G(2d,2p), método y base que dan buenos resultados para complejos débiles.²²³ Se seleccionaron modelos pequeños de agregados de zeolitas (1T, 2T, 3T), debido al nivel de cálculo que se quiso aplicar, permitiendo de esta manera incluir la correlación electrónica y la posibilidad de realizar optimizaciones geométricas en un tiempo razonable de cómputo. El cálculo de las energías de asociación se hizo usando la aproximación supermolecular (Ecuación 1.13). Debido a la condición de radical de la molécula de O₂ en estado triplete, se hicieron aproximaciones no restringidas donde se usaron cálculos de estructuras con capa abierta (UHF). Los complejos ¹Δ_g O₂ también fueron realizados con el formalismo no restringido y fueron corregidos del error de contaminación de espín, mediante la proyección de *K. Yamaguchi y col.*¹⁹. Se realizaron cálculos AIM para el caso de complejos de agregados con O₂ singlete y triplete, para ello se usó el programa AIM2000 para Windows.²²⁴

Posteriormente se hicieron cálculos DFT usando el funcional B3LYP permitiendo aplicarse a modelos de más átomos.^{225,226} En los modelos finitos, el H, O, Na, Al y Si fueron representados con la base de Pople 6-31G(d,p)²²⁷⁻²²⁹ y el Cu con la base de Ahlrichs' TZV(P) (BSA).²³⁰ La convergencia de la base BSA fue comprobada en el modelo H12T:48T mediante una comparación con cálculos usando las bases 6-31++G(d,p) (BSB) y 6-311++G(3df,2pd) (BSC).^{231,232} Los resultados solo fueron levemente afectados por el tamaño de la base. Cálculos ONIOM en zeolitas, usando estas combinaciones de métodos ya han sido aplicados con éxito.^{103,233,234}

Las optimizaciones del claustro M12T:48T fueron llevadas a cabo usando el método semiempírico MNDO²³⁵ como nivel más bajo. La energía final fue obtenida usando el método HF/3-21G para el sistema real. Esta combinación ha sido usada por otros autores.^{198,236} Todas las energías reportadas fueron corregidas por el error de superposición de bases usando el procedimiento de CP. La proyección de contaminación de espín mediante la formulación de *K. Yamaguchi y col.*¹⁹, solo fue aplicada a la parte del nivel más riguroso.

Los cálculos periódicos fueron llevados a cabo usando bases en términos de expansiones de Gaussianas de orbitales cristalinos. El H, O, Si y Al fueron representados por bases doble zeta como en trabajos previos de materiales de la misma naturaleza.^{196,198 237-239} El átomo Na fue representado por la base 8-511G usada por *R. Dovesi y col.*²⁴⁰ y aplicada después a cálculos de zeolitas.²⁰¹ El Cu fue representado con la misma base modificada de Alrichs' TVZ(P) como en un trabajo anterior de la adsorción de H₂ en CHA intercambiadora de Cu⁺ ya reportado.¹⁹⁶

En el caso de los cálculos ONIOM, la energía total del sistema fue obtenida por cálculos independientes mediante la siguiente ecuación:

$$E_{ONIOM2} = E_{12T}^{high} + E_{48T}^{low} - E_{12T}^{low} \quad (2.1)$$

Por otro lado, la ecuación final para la energía de adsorción, E_{ads} , fue descompuesta en 2 términos para esclarecer el análisis:

$$E_{ads} = E_{INT} + D \quad (2.2)$$

Donde D es la corrección de Grimme^{34,35}. En esta expresión, los parámetros C_6^{ij} asociados a los cationes Na⁺ y Cu⁺ son sobreestimados y por ello decidimos no tenerlos en cuenta. E_{INT} es la diferencia de energía entre el complejo y las especies por separado junto con la corrección del BSSE.

$$E_{INT} = E_{O2-MZ} - E_{O2} - E_{MZ} + CP \quad (2.3)$$

Las diferencias energéticas entre los estados del O₂ en ambiente zeolítico fueron calculadas de la siguiente manera: E (modelo zeolita...¹O₂) - E (modelo zeolita...³O₂), usando los diferentes modelos y métodos empleados.

Para el estudio de propiedades espectroscópicas de alquenos en cavidades de zeolitas se usó la aproximación CNDOL. Se realizaron optimizaciones completas de los agregados sin restricciones en las coordenadas. La contribución a la relajación de los aluminosilicatos durante estos procesos no fue significativa en los resultados.

Para los cálculos *ab-initio*, DFT y MP2 se usaron los programas *Gaussian98*²¹⁰ y *Gaussian03*.²¹¹ Los cálculos periódicos fueron realizados con el paquete de programas CRYSTAL03.²⁴¹ La corrección de Grimme se tuvo en cuenta de dos maneras: i) a cada paso de la optimización, ii) como corrección energética a la energía final. En el primer caso, se usó una subrutina externa acoplada al programa *Gaussian03* para calcular la energía y el gradiente incluyendo esta corrección paramétrica. En el segundo caso, se empleó el programa MOLDRAW.²⁴² Para la aplicación de la aproximación CNDOL se usó el programa *CNDOL version 2004*. De manera general, las interfases gráficas utilizadas que ayudaron a la visualización de las estructuras fueron ORTEP 3,²⁴³ GaussView 3.0²¹¹ y el Hyperchem 7.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSION

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos mediante la aplicación de los métodos de la química computacional al estudio de procesos vinculados con la formación de silicatos y aluminosilicatos y a la oxidación de alquenos en cavidades de zeolitas. En primer lugar nos referimos a la modelación de las reacciones de condensación de silicatos y aluminosilicatos y a la influencia de la hidratación en estos procesos usando la metodología MMH desarrollada en nuestro laboratorio. Posteriormente exponemos los modelos teóricos creados para caracterizar los procesos vinculados con la oxidación de alquenos en zeolitas, se analizan los diferentes tipos de interacción entre la molécula de O_2 en los estados singletes más bajos en energía y el estado triplete, tanto con zeolitas ácidas como catiónicas, y finalmente se calculan las propiedades espectroscópicas de alquenos en presencia de zeolitas, usando el *Hamiltoniano* CNDOL, también desarrollado en nuestro laboratorio.

3.1 Comparación de parámetros estructurales en modelos de zeolitas con diferentes métodos de cómputo.

Con el objetivo de analizar el comportamiento de los métodos teóricos usados en esta tesis, en cuanto a la reproducción de parámetros geométricos presentes en las estructuras de zeolitas, se hace una comparación de diferentes ángulos y distancias de enlace, después de la optimización correspondiente, con la data experimental disponible (Tabla 3.1).

Para este análisis, se estudiaron los modelos más simples de silicatos y aluminatos compuestos por un simple tetraedro ($Si(OH)_4$ y $[Al(OH)_4]^{-1}$). La molécula de $Si(OH)_4$ puede existir en varias conformaciones debido a la rotación de los grupos OH. Las más simétricas reportadas son aquellas correspondientes al grupo puntual D_{2d} y S_4 . La geometría de equilibrio con simetría S_4 , constituye un verdadero mínimo en la superficie de energía potencial, mientras que la estructura con simetría D_{2d} es un estado de transición.⁹⁸ Debido a ello usamos la estructura S_4 para nuestro análisis.

En general, los métodos teóricos reproducen adecuadamente los valores de los parámetros geométricos desde el punto de vista cuantitativo, estando las diferencias dentro del error de cada método. Los semiempíricos reproducen mejor la distancia R_{Al-O} que la R_{Si-O} ; con el Hamiltoniano AM1 se sobreestima la distancia R_{Si-O} por aproximadamente 0.1 Å. La distancia OH está muy bien reproducida por todos los métodos, estando las desviaciones en el rango de 0–0.02 Å. Los ángulos φ_{OSiO} (E) y φ_{OAlO} (E) caen en

el rango estimado experimentalmente en todos los casos, aunque los $\varphi_{\text{OSiO}}(Z)$ y $\varphi_{\text{OAlO}}(Z)$, presentan algunas desviaciones, las cuales no obstante resultan despreciables para el análisis que nos ocupa.

De manera general, los Hamiltonianos semiempíricos pueden ser empleados para la modelación de zeolitas. Las distancias de enlace y los ángulos de enlace obtenidos después de la optimización, nunca exceden 0.07 Å y 6 grados respectivamente. Estos resultados concuerdan con estudios estadísticos realizados en este campo.²⁴⁴

3.2 Estudio teórico de la formación de silicatos, aluminatos y aluminosilicatos. Efecto del solvente mediante la metodología MMH.

3.2.1 Formación de silicatos, aluminatos y aluminosilicatos en fase gaseosa.

Se estudiaron reacciones de condensación relevantes de silicatos, aluminatos y aluminosilicatos en fase gaseosa mediante los métodos semiempíricos AM1, PM3 y MP2/6-31+G(d,p). Se comparan además con estudios teóricos previos reportados al nivel HF y DFT. En la Tabla 3.2 se muestran resultados comparables en cuanto a las energías de condensación de silicatos. Una excelente concordancia se observa para el *Hamiltoniano* PM3 incluso para el caso 4 de isomerización, con respecto a los resultados obtenidos usando MP2/6-31+G(d,p). Analizando los resultados de las energías de condensación calculadas con PM3, usando las geometrías obtenidas al nivel MP2/6-31+G(d,p), se puede apreciar como los valores concuerdan con los obtenidos usando geometrías semiempíricas. Como estos resultados en fase gaseosa son válidos, entonces procedemos a usar este método para el estudio del efecto de la hidratación en la formación de silicatos mediante la metodología MMH.

En contraste y teniendo en cuenta lo reportado en la Tabla 3.3, podemos notar como el *Hamiltoniano* PM3 no reproduce correctamente las energías de condensación (Reacciones 1, 4 y 6), en el caso de los aluminatos y aluminosilicatos. En este caso decidimos usar para los posteriores análisis, el método AM1, el cual reproduce cualitativamente las energías de condensación con respecto a MP2/6-31+G(d,p). En el caso de los aluminatos y aluminosilicatos, se hicieron adicionalmente cálculos usando una aproximación DFT basada en gaussianas y ondas planas (GPW).

Tabla 3.1 Parámetros geométricos después de la optimización por diferentes métodos de cálculo mecano-cuánticos.^a

Si(OH) ₄ simetria S ₄	MP2 / 3-21G**	MP2/ 3-21+G**	MP2/ 6-31+G**	MP2 / 6-311G**	HF/ 3-21G	HF/ cc-pVTZ	B3LYP/ 6-31G**	DF-BLYP/ TNP ^b	MNDO	PM3	AM1	Exp.
R _{Si-O}	1.64	1.66	1.65	1.65	1.64	1.62	1.65	1.65	1.69	1.69	1.73	1.63-1.64 ^b
R _{O-H}	0.95	0.95	0.96	0.96	0.96	0.94	0.96	0.97	0.94	0.94	0.95	0.96 ^c
φ _{O-Si-O} (E)	106.8	106.5	106.1	106.0	107.2	106.8	106.2	106.6	107.8	107.8	105.1	103°-112° ^d
φ _{O-Si-O} (Z)	115.1	115.5	116.5	116.8	114.1	114.9	116.2	115.4	112.9	112.9	118.7	
φ _{Si-O-H}	118.3	123.7	116.4	114.3	127.0	119.1	114.6	116.5	117.3	117.4	117.7	-

[Al(OH) ₄] ¹⁻	MP2 / 3-21G**	MP2/ 3-21+G**	MP2/ 6-31+G**	MP2 / 6-311G**	HF/ 3-21G	HF/ cc-pVTZ	B3LYP/ 6-31G**	MNDO	PM3	AM1	Exp.
R _{Al-O}	1.77	1.80	1.80	1.79	1.75	1.76	1.78	1.75	1.79	1.76	1.72 ^d
R _{O-H}	0.95	0.95	0.96	0.96	0.96	0.94	0.96	0.94	0.94	0.95	0.96 ^c
φ _{O-Al-O} (E)	107.3	105.8	105.3	105.8	107.1	106.3	106.0	108.6	107.4	105.8	103°-112° ^d
φ _{O-Al-O} (Z)	114.0	117.1	118.3	117.1	114.3	116.0	116.7	111.1	113.7	117.0	
φ _{Al-O-H}	107.7	117.3	110.9	107.1	118.5	114.0	107.5	115.4	117.4	108.6	-

^a Distancias en Ångstrom (Å) y ángulos en grados.

^b V. Chandrasekhar, S. Nagendran, S. Kingsley, V. Krishnan, R. Boomishankar, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* 171 (2000) 112.

^c CRC Handbook of Chemistry and Physics (CRC Press, London, 1994).

^d Collection of simulated XRD Powder Patterns for zeolites, Editores: M.M.J.Treacy, J.B.Higgins and R.von Ballmoos, Editorial: Elsevier, Holland, Zeolites, 16 (1996) 323-802.

Tabla 3.2 Energías de condensación calculadas (ΔE) y otras reacciones relevantes en fase gaseosa^a.

Reacciones	PM3	PM3 MP2/6-31+G(d,p) ^b	MP2/6-31+G(d,p) MP2/6-31+G(d,p)	DF-LDF/DN ^c	HF/6-31G(d,p) ^d	DF-BLYP/TN ^e
Monómero a dímero						
1. $2 \text{ Si(OH)}_4 \rightarrow [\text{Si}_2\text{O(OH)}_6] + \text{H}_2\text{O}$	-5.3	-5.3	-6.7	-4.8	-7.8	-2.2
Monómero a tetrámero cíclico						
2. $4 \text{ Si(OH)}_4 \rightarrow [\text{Si}_4\text{O}_4(\text{OH})_8] + 4 \text{ H}_2\text{O}$	-22.8	-22.8	-23.8	-	-	-
Dímero a tetrámero cíclico						
3. $2 [\text{Si}_2\text{O(OH)}_6] \rightarrow [\text{Si}_4\text{O}_4(\text{OH})_8] + 2 \text{ H}_2\text{O}$	-12.0	-12.0	-10.4	-2.8	-	-
Isomerización						
4. $\text{Si(OH)}_4 [\text{S}_4] \rightarrow \text{Si(OH)}_4 [\text{D}_{2d}]$	2.8	-	2.6	-	3.2	1.8

 a. en kcal mol⁻¹

b. Energías calculadas al nivel PM3 con geometrías MP2/6-31+G(d,p).

 c. Ref. ⁷⁷

 d. Ref. ²⁴⁵

 e. Ref. ⁷⁶

Se evidencia además, como la formación de aluminosilicatos esta acompañada por la regla de Lowenstein,⁸⁷ la cual controla la distribución de los átomos de Al en la red de tetraedros, es decir, excluye la existencia de puentes Al-O-Al y nuestros resultados también encuentran poco favorecida la formación de estructuras con estos puentes (50-80 kcal/mol), siendo consistentes con esta regla. En estos casos, dos especies con carga unitaria negativa (-1) están siendo transformadas a una especie con el doble de carga (-2), la cual es menos estable y hace la reacción altamente endotérmica.

Se puede evidenciar como las reacciones muestran una fuerte preferencia energética para la formación de los puentes Si-O-Al. Por otra parte, la formación del anillo $[\text{Si}_3\text{O}_4\text{Al(OH)}_8]^-$ es más favorable si partimos de los monómeros que de los dímeros. La condensación de agregados de aluminosilicatos que contienen un átomo de aluminio es en general energéticamente favorable. En el caso de los silicatos, la formación del tetrámero cíclico es la más favorable, formándose en una conformación de corona estabilizada por la formación de fuertes puentes de hidrógeno intramoleculares. La energía de condensación concuerda con la reportada aplicando el nivel DF-BHL-DNP (-25.7 kcal/mol).⁹⁸

Tabla 3.3 Energías de condensación calculadas (ΔE) en fase gaseosa^a.

Reacciones	PM3	AM1	MP2/6-31+G(d,p)	GPW- BLYP/TZV2P	DF-LDF/DN ^b
Monómero a dímero					
1. $\text{Si}(\text{OH})_4 + [\text{Al}(\text{OH})_4]^- \rightarrow [\text{SiOAl}(\text{OH})_6]^- + \text{H}_2\text{O}$	2.3	-14.5	-25.7	-20.9	-27.0
2. $2 [\text{Al}(\text{OH})_4]^- \rightarrow [\text{Al}_2\text{OH}(\text{OH})_6]^- + \text{OH}^-$	59.8	57.7	37.6	43.0	41.1
3. $2 [\text{Al}(\text{OH})_4]^- \rightarrow [\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6]^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	84.8	77.5	65.0	48.0	53.0
Monómero a tetrámero cíclico					
4. $3 \text{Si}(\text{OH})_4 + [\text{Al}(\text{OH})_4]^- \rightarrow [\text{Si}_3\text{O}_4\text{Al}(\text{OH})_8]^- + 4 \text{H}_2\text{O}$	0.5	-43.2	-51.1	-33.7	-
Dímero a tetrámero cíclico					
5. $2 [\text{SiOAl}(\text{OH})_6]^- \rightarrow [(\text{SiAlO}_2)_2(\text{OH})_8]^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O}$	81.8	55.8	49.8	56.9	56.0
6. $[\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6] + [\text{SiOAl}(\text{OH})_6]^- \rightarrow [\text{Si}_3\text{O}_4\text{Al}(\text{OH})_8]^- + 2 \text{H}_2\text{O}$	3.6	-17.7	-19.4	-10.7	-11.3

a. en kcal mol⁻¹

b. Ref. ⁷⁷

Las energías de condensación entre especies neutras son poco beneficiadas, mientras que entre una neutra y una cargada, se presentan como las más favorables, esto demuestra que en estos estudios en fase gaseosa, las energías están controladas esencialmente por la distribución de cargas y dependen muy poco de los factores estructurales.

3.2.2 Efectos de la hidratación en las reacciones de condensación de silicatos, aluminatos y aluminosilicatos

Para estudiar el efecto de solvente en la formación de pequeños fragmentos de silicatos y aluminosilicatos, se aplicó la metodología de trabajo MMH. Para llevar a cabo este objetivo, se construyeron agregados moleculares formados por un número creciente de moléculas de agua y se exploran las hipersuperficies de energía potencial. Mediante el análisis estadístico realizado, no se observaron diferencias significativas entre las propiedades termodinámicas de asociación calculadas a la temperatura de 298K y 423K. Debido a ello, decidimos reportar los valores a 298K. Por otro lado, experimentalmente, el efecto de la temperatura debe de estar directamente relacionado con incrementar la velocidad de crecimiento del cristal y no afectar el comportamiento termodinámico de estas reacciones.¹⁰⁵

Después de seleccionar aquellas geometrías moleculares de mínimos locales que contribuyen al estado macroscópico del sistema, las funciones termodinámicas de asociación fueron calculadas. En la Tabla

3.4 se muestra el comportamiento de silicatos simples con diferentes grados de hidratación. Estos modelos son sistemas neutros y producen interacciones principalmente originadas por puentes de hidrógeno. Como una regla general, la mayor perturbación se obtiene con una sola molécula de agua mostrando a la energía de asociación (E^{asoc}) y energía libre de asociación (A^{asoc}) como ambas negativas. Esta estabilidad puede ser considerada que se deba a que con una molécula de agua, las estructuras más pobladas son aquellas en las que se forma un puente de hidrógeno doble, uno donando el H y el otro aceptando un H del grupo OH terminal del modelo de zeolita. Se observan también casos donde una sola molécula de agua está doblemente conectada como el donador de H en ambos casos. (Figura 3.1).

En el caso del $\text{Si}(\text{OH})_4$ se observa que la energía libre tiene un mínimo en el caso pentahidratado. Ésto se debe a un aumento de la entropía derivado del hecho de que el sistema muestra varias configuraciones diferentes con pequeñas diferencias de energía, comparado con el mínimo global. Esto es esperable debido a la naturaleza de la geometría tetraédrica. Las estructuras que representan alrededor del 25% de la población se muestran en la Figura 3.2.

También puede observarse que las asociaciones de agua aumentan con el número de moléculas consideradas, como es el caso del tetraedro cíclico (Figura 3.3). En el caso de asociación con 5 moléculas de agua las interacciones se comienzan a ver entre las moléculas de agua y no entre los silicatos y el agua. De acuerdo con las estructuras de mínima energía, en los agregados de dos y cuatro tetraedros se observan interacciones predominantes correspondientes al H de la molécula de agua con el átomo de O puente del agregado de zeolita, ésta es de alrededor 1.78 Å, en la literatura se reporta que es de 1.80 Å.²⁴⁶

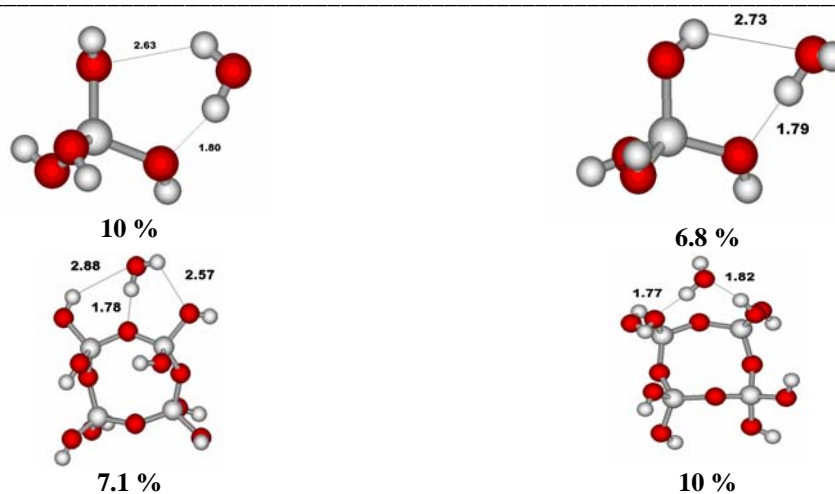


Figura 3.1 Estructuras más pobladas de los sistemas $\text{Si(OH)}_4[\text{H}_2\text{O}]$ y $\text{Si}_4\text{O}_4(\text{OH})_8[\text{H}_2\text{O}]$ respectivamente y sus respectivas poblaciones. Los átomos de O están representados en rojo, Si e H en blanco.

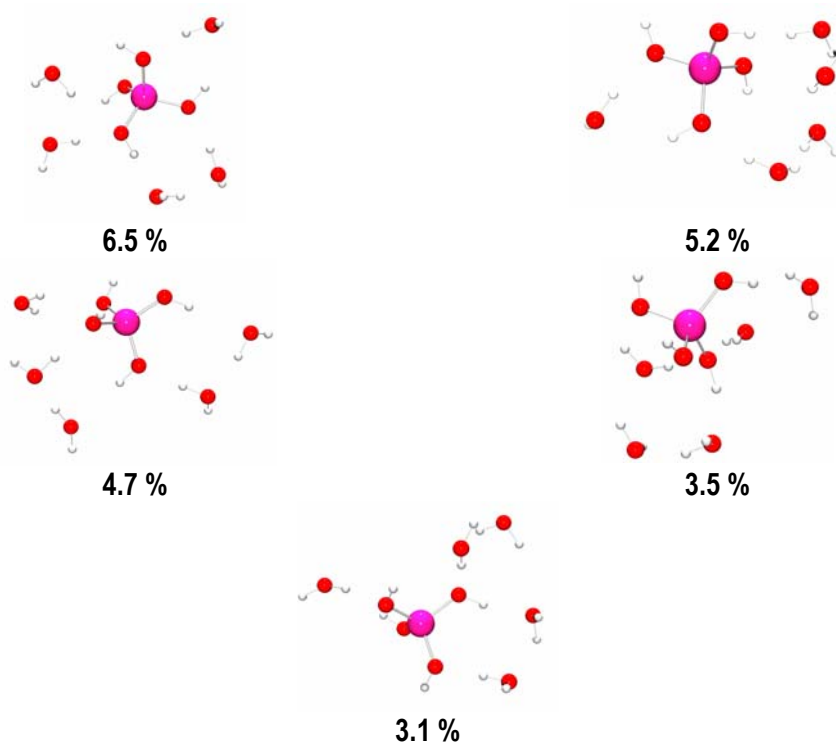


Figura 3.2 Estructuras que representan alrededor del 25 % del sistema $\text{Si(OH)}_4[\text{H}_2\text{O}]_5$ y sus respectivas poblaciones. Los átomos de O están representados en rojo, Si en rosado, H en blanco.

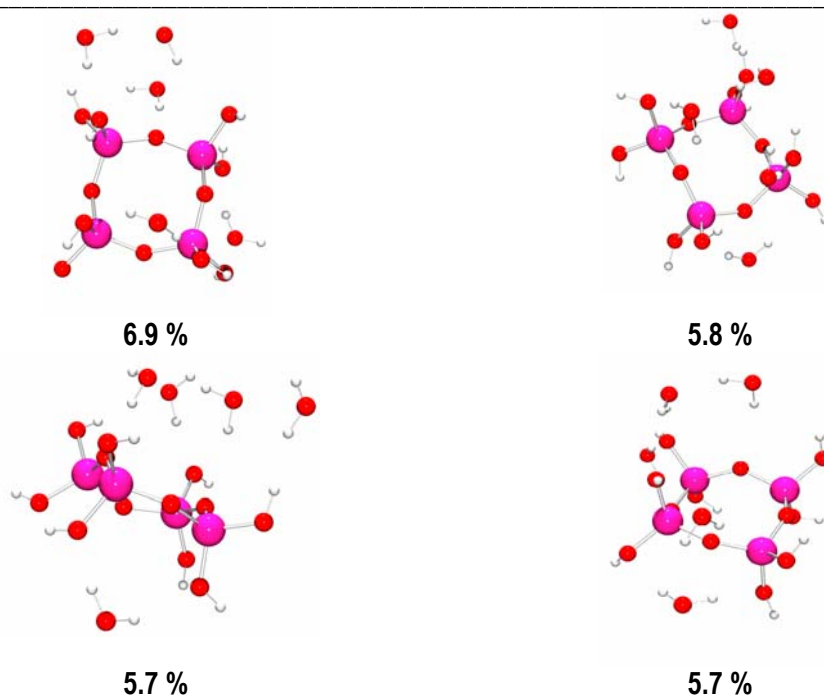


Figura 3.3 Estructuras que representan alrededor del 25 % del sistema $\text{Si}_4\text{O}_4(\text{OH})_8[\text{H}_2\text{O}]_5$ y sus respectivas poblaciones. Los átomos de O están representados en rojo, Si en rosado, H en blanco.

En las Tablas 3.5 y 3.6 se muestra el comportamiento de las energías de asociación de los aluminatos y aluminosilicatos con agua. Al igual que en el caso de los silicatos, una molécula de agua perturba todos los estados como regla general, mostrando bajos valores de energía de asociación E^{asoc} y energía libre de asociación A^{asoc} .

El valor negativo de la energía libre significa que los procesos de asociación son favorables desde el punto de vista termodinámico. Los resultados muestran además que las estructuras con mayor contenido de aluminio son las más hidrofílicas.

Tabla 3.4 Energías de hidratación de silicatos obtenidas por la metodología MMH – PM3 en kcal mol⁻¹ de agua.

n	Si(OH) ₄ [H ₂ O] _n		SiOSi(OH) ₆ [H ₂ O] _n		Si ₄ O ₄ (OH) ₈ [H ₂ O] _n	
	E _{asoc}	A _{asoc}	E _{asoc}	A _{asoc}	E _{asoc}	A _{asoc}
1	-4.9	-6.1	-6.1	-7.2	-6.8	-8.4
2	-4.4	-6.5	-5.3	-7.0	-6.2	-8.2
3	-4.2	-6.6	-4.7	-6.7	-6.0	-8.0
4	-4.5	-6.7	-4.6	-6.7	-5.9	-7.9
5	-4.4	-6.8	-4.7	-6.8	-6.0	-8.1

Tabla 3.5 Energías de hidratación de aluminatos obtenidas por la metodología MMH – AM1 en kcal mol⁻¹ de agua.

n	[Al(OH) ₄] ¹⁻ [H ₂ O] _n		[AlOAl(OH) ₆] ²⁻ [H ₂ O] _n		[AlOAlH(OH) ₆] ¹⁻ [H ₂ O] _n	
	E _{asoc}	A _{asoc}	E _{asoc}	A _{asoc}	E _{asoc}	A _{asoc}
1	-11.8	-13.4	-16.8	-18.5	-10.1	-11.6
2	-11.5	-13.2	-16.4	-18.3	-10.0	-12.0
3	-11.3	-12.9	-15.9	-18.1	-9.8	-12.0
4	-11.2	-12.7	-15.6	-17.8	-9.5	-11.8
5	-11.0	-12.5	-15.3	-17.5	-9.4	-11.7

Tabla 3.6 Energías de hidratación de aluminosilicatos obtenidas por la metodología MMH – AM1 en kcal mol⁻¹ de agua.

n	[SiOAl(OH) ₆] ⁻ [H ₂ O] _n		[(SiAlO ₂) ₂ (OH) ₈] ²⁻ [H ₂ O] _n		[(SiO) ₃ AlO(OH) ₈] ⁻ [H ₂ O] _n	
	E _{asoc}	A _{asoc}	E _{asoc}	A _{asoc}	E _{asoc}	A _{asoc}
1	-10.8	-12.0	-15.5	-17.0	-13.0	-14.2
2	-9.8	-11.5	-13.7	-15.5	-11.2	-13.1
3	-9.8	-12.0	-13.4	-15.3	-10.7	-12.7
4	-9.7	-12.0	-12.7	-14.7	-10.9	-12.8
5	-9.7	-11.7	-12.4	-14.5	-9.8	-12.0

Se aprecia en sentido general que los aluminosilicatos interaccionan más fuertemente con el agua cuando se comparan con los silicatos por su naturaleza iónica. De acuerdo con los mínimos de asociación obtenidos, la interacción que aparece más estable al igual que en el caso de los silicatos es aquella en la cual el H del agua interacciona con el O del modelo de zeolita a una distancia de 2.0 Å. Las interacciones con los aluminatos y aluminosilicatos cargados son las más fuertes pues el agua estabiliza estos aniones. Las energías de interacción por molécula de agua decrecen cuando su número se incrementa y no se observan cambios considerables después de 3 moléculas de agua.

La entropía de asociación del sistema es positiva en todos los casos y muestra un incremento de los grados de libertad de las moléculas interactuantes. Su valor presenta una indudable importancia al menos desde el punto de vista cualitativo, aunque las conclusiones cuantitativas deben tomarse con cautela debido a las aproximaciones realizadas al *Hamiltoniano* y por el muestreo inicial de estructuras. En este sentido se muestra el hecho de la necesidad del análisis de varias conformaciones cercanas al mínimo global.

Por otro lado, para probar la fiabilidad de nuestros valores numéricos se realizaron cálculos a un mayor nivel de calidad teórico con las estructuras obtenidas de la optimización con el *Hamiltoniano* PM3. En la Tabla 3.7 se observan los resultados de los cálculos de las funciones termodinámicas de interés para el modelo más simple de los silicatos con una molécula de agua. Se llevaron a cabo cálculos a los niveles B3LYP/6-31G(d,p)/PM3 y MP2/6-31G(d,p)/PM3 a un total de 75 celdas. Se hicieron correcciones del BSSE en cada caso, a través del método de CP.³⁸ En la tabla se muestra que, como promedio, las energías de hidratación calculadas con varios *Hamiltonianos* son bastante similares. Este interesante resultado se debe probablemente a las cancelaciones de errores sistemáticos.

Otra comprobación interesante, se estableció analizando las consecuencias energéticas de los efectos medioambientales por diferentes métodos. El método COSMO ha demostrado ser muy eficaz para este propósito.⁵ En la Tabla 3.8 se comparan algunos de los resultados MMH con simulaciones COSMO. Estos se han realizado con el mínimo más bajo, de n moléculas de H₂O con el funcional BLYP/DNP y corrigiendo el ambiente con la constante dieléctrica del agua. Puede observarse la buena concordancia de estos métodos esencialmente diferentes, desde el punto de vista de su formulación teórica, vinculados a

un objeto similar. Esto se hace evidente en el caso de la E_{asoc} con 1 o 2 moléculas de agua con el número del silicato.

Tabla 3.7 Comparación de energías de hidratación MMH del $\text{Si}(\text{OH})_4$ con diferentes Hamiltonianos (en kcal mol^{-1})

$\text{Si}(\text{OH})_4[\text{H}_2\text{O}]$	E_{asoc}	A_{asoc}
PM3 PM3	-4.9	-6.1
B3LYP/6-31G(d,p) PM3	-4.5	-5.8
MP2/6-31G(d,p) PM3	-3.8	-5.5

Tabla 3.8 Comparación de los valores de hidratación MMH con resultados DFT (en kcal mol^{-1})^a

n	$E_{asoc}(\text{MMH})$	$E_{min}(\text{MMH})$	$E(\text{BLYP/DNP})$	$E_{asoc}(\text{COSMO})$
$\text{Si}(\text{OH})_4[\text{H}_2\text{O}]_n$				
1	-4.9	-5.1	-8.0	-4.6
2	-4.4	-5.1	-8.0	-4.7
3	-4.2	-5.0	-8.5	-5.1
4	-4.5	-5.5	-8.6	-5.3
$\text{SiOSi}(\text{OH})_6[\text{H}_2\text{O}]_n$				
1	-6.1	-6.5	-8.2	-5.1
2	-5.3	-6.2	-8.0	-5.2

a. $E_{asoc}(\text{MMH})$ es la energía de asociación estadística reportada en la Tabla 3.4. $E_{min}(\text{MMH})$ es el resultado para el mínimo de energía de cada serie. $E(\text{BLYP/DNP})$ es la energía del mínimo del agregado obtenido de la ecuación $\text{M} + [\text{H}_2\text{O}]_n \rightarrow \text{M}[\text{H}_2\text{O}]_n$ y $E_{asoc}(\text{COSMO})$ es el resultado de este tipo de formación del agregado en el ambiente del agua con la constante dieléctrica del agua.

La formación de los tetrámeros cíclicos generalmente es favorecida por hidratación, desde el punto de vista del calor de reacción y la energía libre. El rasgo general de las reacciones es que se desfavorecen con una o dos moléculas de agua y la condensación se lleva a cabo de una forma más favorable sólo después de que la hidratación es extensa. Ésto significa que varios puentes de hidrógeno con los silica-

tos parecen ser necesarios para obtener las estructuras más probables (Tabla 3.9 y 3.10). El caso de la hidratación con 3 moléculas de agua, es generalmente perturbada por un efecto no originado por los silicatos, sino que aparece como una consecuencia de los agregados de agua. Se encontró que se forma un tetrámero de agua $[\text{H}_2\text{O}]_4$ con nuestra metodología, que parece ser un mínimo muy profundo en la hipersuperficie y da una estructura cíclica con un alto porcentaje de población. Este hecho no es observado en los otros casos.

Uno de los puntos relevantes en la aproximación termodinámica estadística es el hecho de que la modelación de reacciones lleva consigo muchas estructuras complejas, mostrando de esta manera muchas conformaciones y lugares de interacción por puentes de hidrógeno que apenas se representan cuando un solo mínimo global es considerado. Como se muestra en la Tabla 3.11, sólo el caso del monómero monohidratado y del dímero, puede representarse con cierta fiabilidad con un solo mínimo local, ya que la entropía de asociación es baja (se aprecia que pueden representarse el 50% de población del sistema con sólo 3 estructuras en el caso del monómero y 1 en el caso de dímero). Sin embargo, en el caso de las estructuras pentahidratadas, la entropía es más alta y por consiguiente, las estructuras de energía más bajas aumentan, necesitándose 15 geometrías del agregado asociado para representar el 50% de la población para el monómero y el tetrámero cíclico. Es muy interesante notar que hay pocas estructuras de dímeros hidratadas que aparezcan más estables y en este caso solo 10 de ellos representan el 50% de la población.

También se evidencia como los agregados pentahidratados muestran valores de entropía altos y si analizamos las estructuras que representan el 50% de la población llegamos a la conclusión que se necesitan 17 e incluso 28 estructuras, para poder describir adecuadamente el sistema.

En la Tabla 3.11 y 3.12, se reportan además, las entropías a 423 K, que es una temperatura más cercana a la usada en la síntesis hidrotérmica de zeolitas. La tendencia general, como era esperado, es un incremento de la entropía en todos los casos y consecuentemente un incremento de las estructuras necesarias para representar el 50 % de la población del sistema. La relación S^{423}/S^{298} muestra cómo en el caso de las estructuras monohidratadas el efecto de la temperatura es mayor que en las pentahidratadas, en las cuales prácticamente no afecta.

Tabla 3.9 Entalpías y energía libre de Gibbs de las reacciones de condensación considerando el efecto del solvente mediante el procedimiento MMH (kcal mol⁻¹ de cada molécula de producto).

Reacciones		Moléculas de H ₂ O (n)					
		0	1	2	3	4	5
Monómero a dímero							
1. 2 Si(OH) ₄ .[H ₂ O] _n →	ΔH ⁰	-5.4	-3.6	-5.0	-10.0	-5.9	-6.5
[Si ₂ O(OH) ₆].[H ₂ O] _n + H ₂ O.[H ₂ O] _n	ΔG ⁰		-3.5	-2.7	-5.3	-4.1	-4.0
Monómero a tertrámero cíclico							
2. 4 Si(OH) ₄ .[H ₂ O] _n + [H ₂ O] _n →	ΔH ⁰	-23.3	-18.2	-26.6	-44.0	-25.8	-30.3
[Si ₄ O ₄ (OH) ₈].[H ₂ O] _n + 4 H ₂ O.[H ₂ O] _n	ΔG ⁰		-20.0	-18.4	-31.9	-24.6	-25.6
Dímero a tetrámero cíclico							
3. 2 [Si ₂ O (OH) ₆].[H ₂ O] _n + [H ₂ O] _n →	ΔH ⁰	-12.5	-10.9	-13.7	-24.0	-14.1	-17.4
[Si ₄ O ₄ (OH) ₈].[H ₂ O] _n +2 H ₂ O.[H ₂ O] _n	ΔG ⁰		-13.0	-13.1	-21.2	-16.4	-17.6

Tabla 3.10 Entalpías y energía libre de Gibbs de las reacciones de condensación considerando el efecto del solvente mediante el procedimiento MMH (kcal mol⁻¹ de cada molécula de producto)^a.

		Moléculas de H ₂ O (n)					
		0	1	2	3	4	5
Reacciones							
Monómero a dímero							
1. Si(OH) ₄ · [H ₂ O] _n + [Al(OH) ₄] ⁻ · [H ₂ O] _n → [SiOAl(OH) ₆] ⁻ · [H ₂ O] _n + H ₂ O · [H ₂ O] _n	ΔH ⁰	-14.5	-10.2	-11.2	-11.9	-10.8	-12.8
	ΔG ⁰		-8.6	-9.4	-10.3	-10.3	-10.9
2. 2[Al(OH) ₄] ⁻ · [H ₂ O] _n → [Al ₂ OH(OH) ₆] ⁻ · [H ₂ O] _n + OH ⁻ · [H ₂ O] _n	ΔH ⁰	57.7	49.2	49.0	50.5	51.4	51.4
	ΔG ⁰		50.9	51.1	51.4	52.1	52.2
3. 2 [Al(OH) ₄] ⁻ · [H ₂ O] _n → [Al ₂ O(OH) ₆] ²⁻ · [H ₂ O] _n + 4 H ₂ O + H ₂ O · [H ₂ O] _n	ΔH ⁰	77.5	81.6	79.2	78.4	77.9	77.4
	ΔG ⁰		83.1	80.7	79.4	78.4	78.2
Monómero a tetramero cíclico							
4. 3 Si(OH) ₄ · [H ₂ O] _n + [Al(OH) ₄] ⁻ · [H ₂ O] _n → [Si ₃ O ₄ Al(OH) ₈] ⁻ · [H ₂ O] _n + H ₂ O + 3 H ₂ O · [H ₂ O] _n	ΔH ⁰	-43.2	-37.2	-43.0	-45.1	-42.7	-47.6
	ΔG ⁰		-33.2	-37.8	-38.9	-39.2	-41.1
Dímero a tetramero cíclico							
5. 2[SiOAl(OH) ₆] ⁻ · [H ₂ O] _n → [(SiAlO ₂) ₂ (OH) ₈] ²⁻ · [H ₂ O] _n + H ₂ O + H ₂ O · [H ₂ O] _n	ΔH ⁰	55.8	56.5	51.9	50.7	49.7	49.2
	ΔG ⁰		57.4	53.5	52.9	52.3	51.1
6. [Si ₂ O(OH) ₆] · [H ₂ O] _n + [SiOAl(OH) ₆] ⁻ · [H ₂ O] _n → [Si ₃ O ₄ Al (OH) ₈] ⁻ · [H ₂ O] _n + H ₂ O + H ₂ O · [H ₂ O] _n	ΔH ⁰	-17.7	-11.2	-17.2	-21.6	-23.3	-24.6
	ΔG ⁰		-11.2	-17.2	-20.5	-21.9	-22.7

Tabla 3.11 Análisis de poblaciones relevantes para algunos agregados de interés^a.

	$N_{25\%}$	$N_{50\%}$	$N_{75\%}$	S^{asoc} ($J K^{-1} mol^{-1}$)	S^{asoc} ($J K^{-1} mol^{-1}$)	S^{423}/S^{298}
Temperatura (K)	298	298	298	298	423	
Si(OH) ₄ ·[H ₂ O]	1	3	4	17.7	20.1	1.14
[Si ₂ O (OH) ₆] ₂ ·[H ₂ O]	1	1	3	15.8	18.3	1.16
[Si ₄ O ₄ (OH) ₈] ₂ ·[H ₂ O]	2	5	10	23.9	25.2	1.05
Si(OH) ₄ ·[H ₂ O] ₅	5	15	32	33.0	34.3	1.04
[Si ₂ O (OH) ₆] ₂ ·[H ₂ O] ₅	3	10	23	30.3	31.4	1.04
[Si ₄ O ₄ (OH) ₈] ₂ ·[H ₂ O] ₅	4	15	32	29.9	31.1	1.04

a. $N_X\%$ número de agregados necesarios para poblar hasta el X % del sistema.

Tabla 3.12 Análisis de poblaciones relevantes para algunos agregados de interés^a

Agregado	$N_{25\%}$	$N_{50\%}$	$N_{75\%}$	S^{assoc} ($J K^{-1} mol^{-1}$)	S^{assoc} ($J K^{-1} mol^{-1}$)	S^{423}/S^{298}
Temperatura (K)	298	298	298	298	423	
[Al(OH) ₄] ¹⁻ [H ₂ O]	2	4	8	22.6	22.9	1.01
[(SiO) ₃ AlO(OH) ₈] ⁻ [H ₂ O]	1	2	4	16.4	20.5	1.25
[(SiAlO ₂) ₂ (OH) ₈] ²⁻ [H ₂ O]	1	3	7	20.7	23.2	1.12
[Al(OH) ₄] ¹⁻ [H ₂ O] ₅	11	28	47	35.2	35.4	1.01
[(SiO) ₃ AlO(OH) ₈] ⁻ [H ₂ O] ₅	4	12	26	30.5	31.5	1.03
[(SiAlO ₂) ₂ (OH) ₈] ²⁻ [H ₂ O] ₅	4	11	20	29.5	30.7	1.04

a. $N_X\%$ número de agregados necesarios para poblar hasta el X % del sistema.

3.2.3 Conclusiones parciales del estudio teórico de la formación de silicatos, aluminatos y aluminosilicatos

En estos epígrafes se mostró como la aproximación MMH puede ser usada para describir el efecto del solvente (agua) en la estabilidad de las estructuras y en las reacciones de condensación de silicatos y aluminosilicatos. Se propusieron las estructuras hidratadas más probables y se calcularon las funciones termodinámicas de asociación. Se evidenció como la hidratación favorece este tipo de procesos al nivel molecular, lo que explica la esencia nanoscópica de los procesos hidrotérmicos industriales y también la formación de estos minerales en la naturaleza. Los *Hamiltonianos* semiempíricos AM1 y PM3 pueden ser usados para el estudio energético de estos sistemas comparando con otros niveles más rigurosos en teoría y teniendo en cuenta el ahorro en costo computacional de los mismos. Los cálculos aquí expuestos demuestran la importancia de considerar otras estructuras que no sean el mínimo más profundo en este tipo de estudios, teniendo un papel fundamental el análisis de la entropía de asociación de las especies moleculares. Las estructuras muestran muchas conformaciones posibles por la variedad de enlaces por puente de hidrógeno formados, por lo que estas reacciones son difícilmente representadas cuando solo un mínimo global es considerado. Solo los casos monohidratados pueden ser representados por solo un mínimo local con cierta confiabilidad ya que la entropía de asociación (S^{asoc}) es baja en esos casos.

3.3 Estudio teórico de procesos vinculados a la oxidación de alquenos con O_2 en cavidades de zeolitas

Con vistas a cumplimentar el segundo objetivo de nuestra tesis, en este epígrafe se estudian diferentes procesos vinculados con la oxidación de alquenos en zeolitas. Esto ha sido considerado como una primera etapa, para la posterior modelación de las reacciones de fotooxidación en este medio.

En primer lugar, se analiza la naturaleza de la interacción de la molécula de O_2 en sus estados electrónicos singlete y triplete con diferentes modelos de la estructura zeolítica y métodos de cálculo. Posteriormente, se modelan los espectros de absorción del propeno en un modelo de cavidades de zeolita, con el *Hamiltoniano* aproximado CNDOL.

3.3.1 Interacción de la molécula de O₂ en sus estados electrónicos singlete y triplete con diferentes modelos de zeolitas

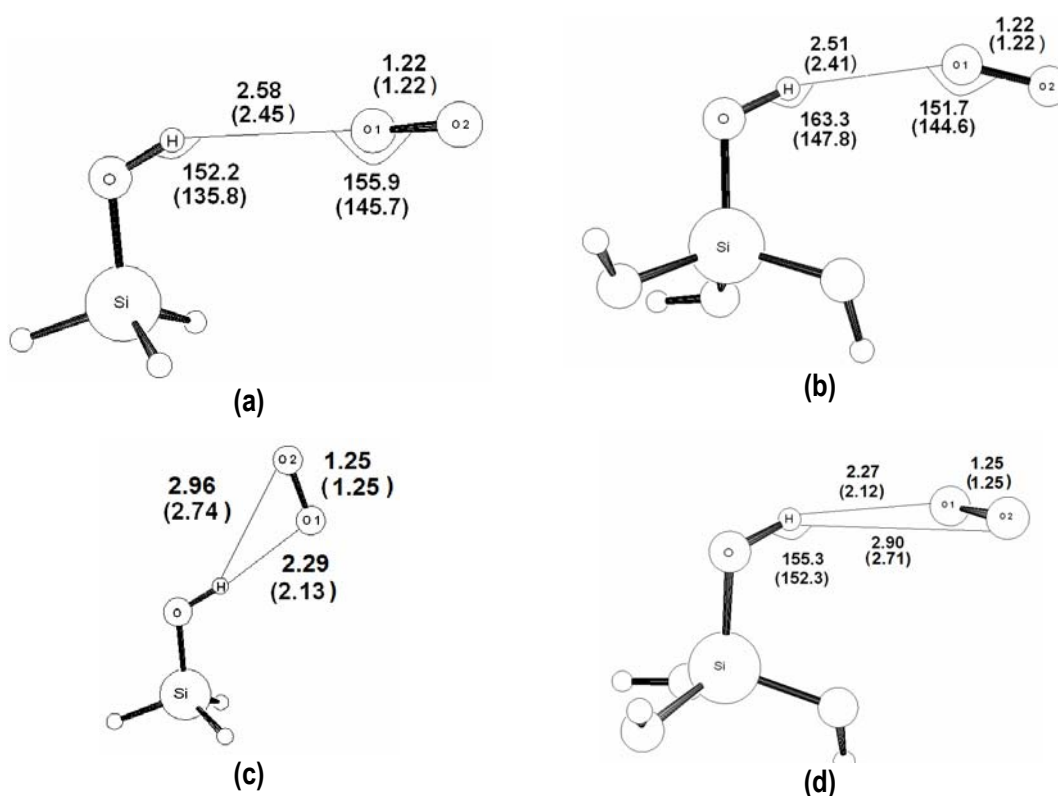
Como primera aproximación, se estudia la naturaleza de la interacción de la molécula de O₂, en sus estados electrónicos singlete y triplete, con modelos simplificados de 1T de silicatos, 2T y 3T de aluminosilicatos, usando métodos teóricos precisos, como es el perturbativo MP2. En este caso se analiza el efecto del BSSE en las geometrías y energías de los complejos y se realiza un estudio AIM en estos sistemas. Seguidamente, se procede al análisis de esta interacción con cationes incluidos en una estructura específica de zeolita (CHA), usando modelos periódicos y finitos hasta 48T. Se analiza el efecto de incluir la corrección de la dispersión al funcional B3LYP y el tamaño del modelo en las propiedades que se quieren estudiar, realizando una comparación de los resultados obtenidos.

3.3.1.1 Modelos de silicatos terminales [SiOH] al nivel MP2. Efecto del BSSE en la geometría y energía de los complejos.

La principal adsorción se evidencia a través de los oxígenos que forman puentes y de los cationes de condensación en la red zeolítica. En el caso de las zeolitas ácidas, estos cationes pueden ser tomados como protones mayormente. Los mismos se encuentran enlazados con un nivel covalente razonable a los oxígenos puente y su cantidad depende de la relación Si/Al. Sin embargo, debido a defectos en las estructuras zeolíticas, podemos encontrar grupos OH terminales con los que los adsorbatos también pueden interactuar. Para representar estos sitios se usaron los modelos H₃SiOH y (OH)₃SiOH, respectivamente. Las geometrías optimizadas al nivel MP2/6-311G(d,p) se muestran en el Capítulo II (Figura 2.2 a,b,c) y concuerdan con las reportadas en la literatura.¹⁴⁵

En la Figura 3.4, se muestran los parámetros geométricos relevantes de este tipo de interacción, obtenidos en la PES corregida y sin corregir de BSSE para cada tipo de orientación (lineal y perpendicular). Se obtuvo para el O₂ aislado una distancia para el triplete y el singlete sigma de 1.23 Å y 1.25 Å respectivamente. La interacción con los modelos hace que el O₂ pierda su simetría, por lo que solo para distinguir entre los dos estados electrónicos singletes se ha conservado la simetría en la nomenclatura de los mismos a lo largo de toda la tesis. Para los complejos H₃Si-OH...³O₂, (OH)₃Si-OH...³O₂, H₃Si-

$\text{OH}\dots^1\Delta_g\text{O}_2$ y $(\text{OH})_3\text{Si-OH}\dots^1\Delta_g\text{O}_2$, las estructuras con orientación perpendicular no se obtienen. Sin embargo, para los complejos $\text{H}_3\text{Si-OH}\dots^1\Sigma_g^+\text{O}_2$ y $(\text{OH})_3\text{Si-OH}\dots^1\Sigma_g^+\text{O}_2$, las estructuras tienden a una orientación que favorece la interacción con la nube π de la molécula de O_2 . En el caso de los complejos con O_2 triplete y con el singlete de menor energía, la molécula de O_2 no está localizada en línea recta con respecto al enlace O-H del modelo de zeolita. Es decir, tienen orientación angular. Por otro lado, no existen cambios apreciables en las geometrías de los complejos y de las moléculas por separado, por lo que podemos deducir que el O_2 solo se perturba débilmente con la presencia del silicato. Debido a la orientación adoptada por los aductos después de la optimización, no se observan interacciones significativas entre la molécula de O_2 y los átomos de oxígeno de los modelos de silicatos.



Distancias de enlace en Å y ángulos en grados.

Figura 3.4 Complejos con $^3\text{O}_2$ (a y b) y $^1\Sigma_g^+\text{O}_2$ (c y d) optimizados en la PES corregida y no corregida (en paréntesis) por CP, al nivel MP2/6-311G(d, p).

Los complejos con $^1\Sigma_g^+ \text{O}_2$ muestran interacciones más fuertes con los clusters. Esto se obtiene en ambas PES, la corregida y la no corregida. Como era esperado de manera general, se obtiene un incremento en las distancias internucleares para las geometrías corregidas de BSSE. Los resultados difieren alrededor de 0.1 Å, comparando con los valores obtenidos en las superficies no corregidas de BSSE. El efecto más importante del BSSE en los complejos está relacionado con la variación de los ángulos de la interacción. El ángulo $\varphi_{\text{O-H-O1}}$ y $\varphi_{\text{H-O1-O2}}$, determinan la orientación entre ambas moléculas interactuantes. El cambio observable es de alrededor de ocho grados. Después de la optimización corrigiendo el BSSE, las estructuras obtenidas están más cercanas de la linealidad, mostrando que el uso supérfluo de funciones de base del oxígeno en el proceso variacional de optimización disminuye el ángulo artificialmente. Este comportamiento muestra la importancia de llevar a cabo las optimizaciones en PES libres de BSSE.

Desde el punto de vista energético, todos los complejos obtenidos en ambos estados electrónicos, son de naturaleza atractiva y permiten la formación de complejos de adsorción. En la Tabla 3.13 se muestran las energías de asociación al nivel MP2/6-311G(d,p), de los tipos de interacciones estudiados. Los complejos Si-OH... $^1\Sigma_g^+ \text{O}_2$ son los más estables, debido a la mayor electroafinidad del $^1\Sigma_g^+ \text{O}_2$.

Tabla 3.13 Energías de asociación en kJ mol^{-1} de los complejos entre los modelos de silica y la molécula de O_2 al nivel MP2/6-311G(d,p).

Complejos	E_{nocorr}^a	$E_{\text{corr}}(\text{CP})^b$	$E_{\text{MP2/6-311++G(2d,2p)}}(\text{CP})^c$
$^3\text{O}_2\text{...H}_4\text{SiO}$	-6.04	-2.30	-2.08
$^3\text{O}_2\text{...H}_4\text{SiO}_4$	-6.96	-3.24	-2.32
$^1\Delta_g\text{O}_2\text{...H}_4\text{SiO}$	-6.36	-2.52	-2.12
$^1\Delta_g\text{O}_2\text{...H}_4\text{SiO}_4$	-4.25	-2.04	-1.95
$^1\Sigma_g^+ \text{O}_2\text{...H}_4\text{SiO}$	-11.21	-6.29	-6.57
$^1\Sigma_g^+ \text{O}_2\text{...H}_4\text{SiO}_4$	-16.01	-8.58	-9.37

^a Energía de estabilización: $E(\text{Modelo...}^1(3)\text{O}_2) - E(\text{Modelo}) - E(^1(3)\text{O}_2)$ contaminada por BSSE.

^b Energía de interacción corregida con el método CP cuando el BSSE es tenido en cuenta durante la optimización.

^c Energía de interacción corregida con el método CP al nivel MP2/6-311++G(2d,2p)//MP2/6-311G(d,p).

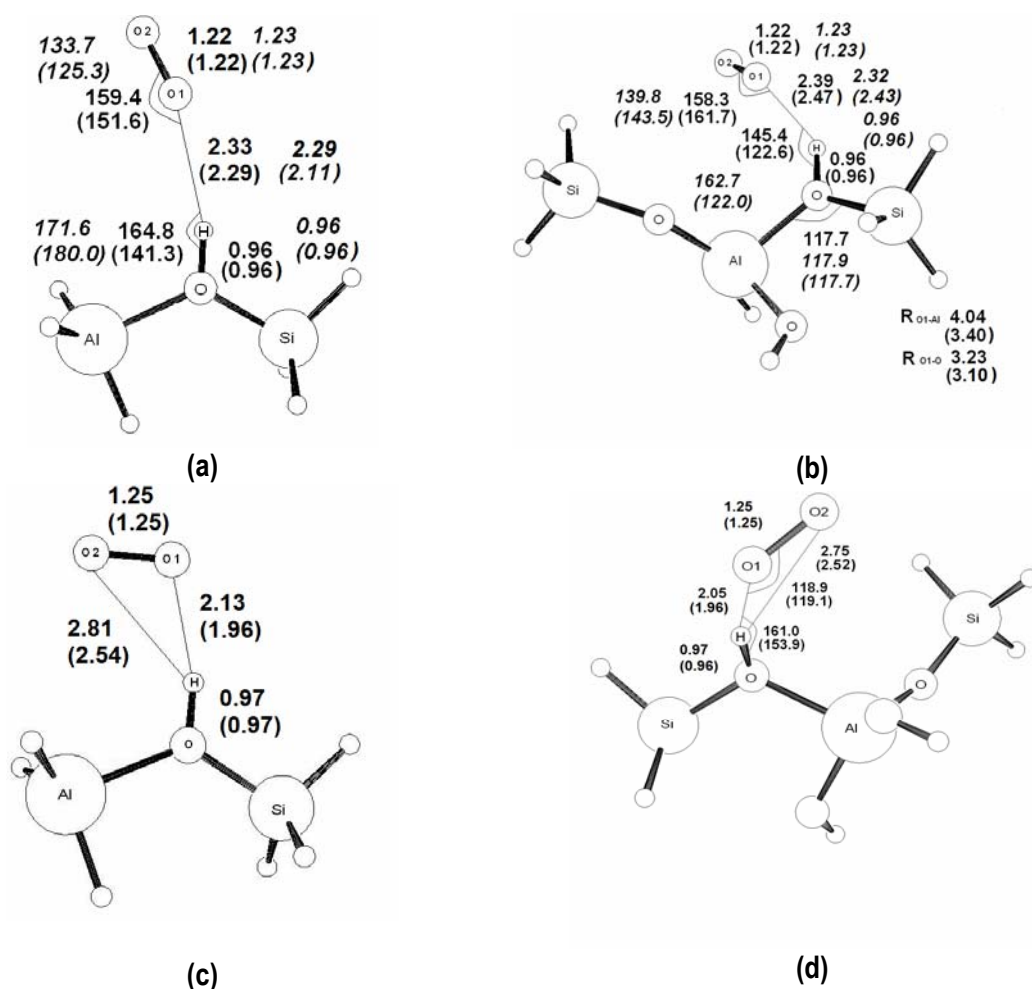
El BSSE es importante tanto en la PES corregida como en la no corregida. Para estos complejos, las correcciones del BSSE son de alrededor del 50% de la energía de interacción inicial. El BSSE obtenido en la PES corregida es siempre menor que en la no corregida. Sin embargo, los valores de BSSE aún siguen siendo considerables en las geometrías corregidas (ver Tabla A2.1 del *Anexo 2*). Estos altos valores de BSSE son comúnmente encontrados en los cálculos MP2, por lo que esto no es una sorpresa.²⁴⁷ Como se puede apreciar, hay una disminución del BSSE cuando se realizan evaluaciones de la energía al nivel MP2/6-311++G(2d,2p).

3.3.1.2 Modelos de sitios ácidos de Brønsted [Si(OH)Al] al nivel MP2. Efecto del BSSE en la geometría y energía de los complejos.

Los principales sitios de adsorción de las zeolitas ácidas son determinados por los grupos OH, puentes entre el silicio y el aluminio. Para este estudio se usaron los siguientes modelos: $\text{H}_3\text{Si}(\text{OH})\text{AlH}_3$ y $\text{H}_3\text{SiOAl}(\text{OH})_2(\text{OH})\text{SiH}_3$. Las estructuras optimizadas se muestran en el Capítulo II. En el modelo $\text{H}_3\text{SiOAl}(\text{OH})_2(\text{OH})\text{SiH}_3$ hay dos puentes Si-O-Al. El ángulo del puente Si-O(H)-Al es menor que el del Si-O-Al. Esto indica que el O del OH está siendo afectado por el efecto electrostático entre el protón y el átomo de Al. Esto está en concordancia con los resultados experimentales reportados, mostrando la relativa flexibilidad del enrejado zeolítico.

Los parámetros geométricos más significativos de las estructuras optimizadas aparecen reportados en la PES corregida y no corregida de BSSE de las Figuras 3.5. En el caso de los complejos con el modelo $\text{H}_3\text{Si}(\text{OH})\text{AlH}_3$, se obtienen aductos en los tres estados electrónicos. En todos los casos, las distancias entre la molécula de O_2 y el protón ácido del modelo de zeolita son mayores de 2 Å. Las energías de estabilización indican además que se trata de complejos débiles, teniendo un efecto leve en la geometría de las especies interactuantes. *Wakabayashi y col.*¹³⁵ reportaron experimentalmente que, la interacción del O_2 con los grupos hidroxilos de las zeolitas, puede ocurrir con preferencia angular y que es débil. Al mismo tiempo reportan que la frecuencia $\nu(\text{O}-\text{O})$ no cambia significativamente después de la asociación. Estos hechos también están en concordancia con los resultados DFT reportados por *Mikosch y col.*¹³⁷

El efecto del BSSE es realmente significativo en los complejos dando diferencias entre ambas estructuras de alrededor de 0.3 Å. Se vuelve a obtener que los complejos corregidos por BSSE, están más cercanos a la linealidad, debido al uso supérfluo de orbitales del átomo de O en las optimizaciones no corregidas. Como es esperado, las distancias de interacción obtenidas en las PES corregidas, son mayores que en las no corregidas.



Distancias de enlace en Å y ángulos en grados.

Figura 3.5 Complejos con ${}^3\text{O}_2$ (a y b), ${}^1\Delta_g\text{O}_2$ (a y b cursivas) y ${}^1\Sigma^+_g\text{O}_2$ (c y d), optimizados en las superficies corregidas y no corregidas (en paréntesis) por CP, al nivel MP2/6-311G(d, p).

Las energías de interacción se muestran en la Tabla 3.14. El valor absoluto de la energía de adsorción es mayor en el caso de la interacción con los sitios ácidos de Brønsted, en comparación con los silicatos terminales.

En la PES no corregida, para los complejos tripletes, los correspondientes valores de energía indican que la interacción angular es la más fuerte en comparación con la interacción a través de la nube electrónica π del O_2 . En todos los casos, las geometrías corregidas arrojan un reducido BSSE. (ver Tabla A2.2 del Anexo 2)

Tabla 3.14 Energías de asociación en kJ mol^{-1} de los complejos entre los modelos de aluminosilicatos y la molécula de O_2 al nivel MP2/6-311G(d,p).

Complejos	E_{nocorr}^a	$E_{\text{corr}}(\text{CP})^b$	$E_{\text{MP2/6-311++g(2d,2p)}}(\text{CP})^c$
$^3O_2 \dots H_7SiAlO$	-8.37	-4.16	-3.31
$^3O_2 \dots H_9Si_2AlO_4$	-11.03	-4.18	-4.30
$^1\Delta_g O_2 \dots H_7SiAlO$	-9.02	-4.84	-4.14
$^1\Delta_g O_2 \dots H_9Si_2AlO_4$	-11.68	-4.70	-4.61
$^1\Sigma_g^+ O_2 \dots H_7SiAlO$	-20.59	-11.87	-12.72
$^1\Sigma_g^+ O_2 \dots H_9Si_2AlO_4$	-25.53	-13.87	-17.92

^a Energía de estabilización como: $E(\text{Modelo} \dots ^1(^3O_2) - E(\text{Modelo}) - E(^1(^3O_2))$ contaminada por BSSE.

^b Energía de interacción corregida con el método CP cuando el BSSE es tenido en cuenta durante la optimización.

^c Energía de interacción corregida con el método CP al nivel MP2/6-311++G(2d,2p)//MP2/6-311G(d,p).

Las energías de estabilización obtenidas en las PES corregidas, confirman la debilidad de la interacción entre el O_2 y los modelos de zeolitas ácidas. En comparación con MP2/6-311++G(2d,2p), el BSSE es reducido.

3.3.1.3 ¿Como afecta la multiplicidad del O_2 la interacción con aluminosilicatos ácidos? Un estudio con la teoría AIM

En este epígrafe, se estudiaron los complejos del O_2 en los estados triplete y singlete $^1\Sigma_g^+ O_2$. No estudiamos los complejos con el estado singlete de menor energía, debido a la similitud de interacción con el triplete.

La topología de las interacciones obtenidas por AIM, están resumidas en la Tabla 3.15 y en la Figura 3.6 se muestra el mapa de la topología de la densidad electrónica para ambos estados. En todos los casos, se reporta la presencia de un *bcp* entre un átomo de oxígeno del O₂ y el átomo de hidrógeno del grupo hidroxilo. Esta interacción (O-H...O) es la responsable de la estabilización de los complejos en ambos estados. Las pequeñas densidades electrónicas (ρ) y los valores positivos de $\nabla^2\rho$ son característicos de interacciones débiles.

Tabla 3.15 Propiedades de los puntos críticos de enlace (en u.a.) para los complejos con O₂ singlete y triplete según la teoría AIM.

Complejos			ρ (<i>bcp</i>)	$\nabla^2\rho$ (<i>bcp</i>)	G (<i>bcp</i>)	V (<i>bcp</i>)	$\frac{ V(bcp) }{G(bcp)}$
Singletes							
H ₄ SiO		O-H...O	0.0112	0.0395	0.0085	-0.0071	0.8388
H ₄ SiO ₄		O-H...O	0.0122	0.0428	0.0095	-0.0083	0.8734
		O...O	0.0045	0.0192	0.0041	-0.0034	0.8253
		<i>rcp</i> (0.44Å) ^a	0.0041	0.0199	0.0040	-0.0031	0.7689
H ₇ SiAlO		O-H...O	0.0157	0.0569	0.0125	-0.0107	0.8585
		Al...O	0.0012	0.0049	0.0009	-0.0006	0.6506
		<i>rcp</i> (0.14Å) ^a	0.0012	0.0054	0.0010	-0.0006	0.6464
H ₉ Si ₂ AlO ₄		O-H...O	0.0185	0.0676	0.0151	-0.0133	0.8807
		O...O	0.0060	0.0241	0.0053	-0.0045	0.8575
		<i>rcp</i> (0.56Å) ^a	0.0049	0.0236	0.0049	-0.0039	0.8013
Tripletes							
H ₄ SiO		O-H...O	0.0046	0.0189	0.0039	-0.0031	0.7839
H ₄ SiO ₄		O-H...O	0.0051	0.0207	0.0042	-0.0033	0.7772
H ₇ SiAlO	lineal	O-H...O	0.0072	0.0318	0.0062	-0.0045	0.7245
	angular		0.0025	0.0109	0.0022	-0.0016	0.7252
H ₉ Si ₂ AlO ₄		O-H...O	0.0066	0.0286	0.0058	-0.0044	0.7595
		Si-H...O	0.0005	0.0024	0.0004	-0.0002	0.4853
		<i>rcp</i> (0.32Å) ^a	0.0004	0.0025	0.0004	-0.0002	0.4749

^aDistancia del *rcp* previo al *bcp*.

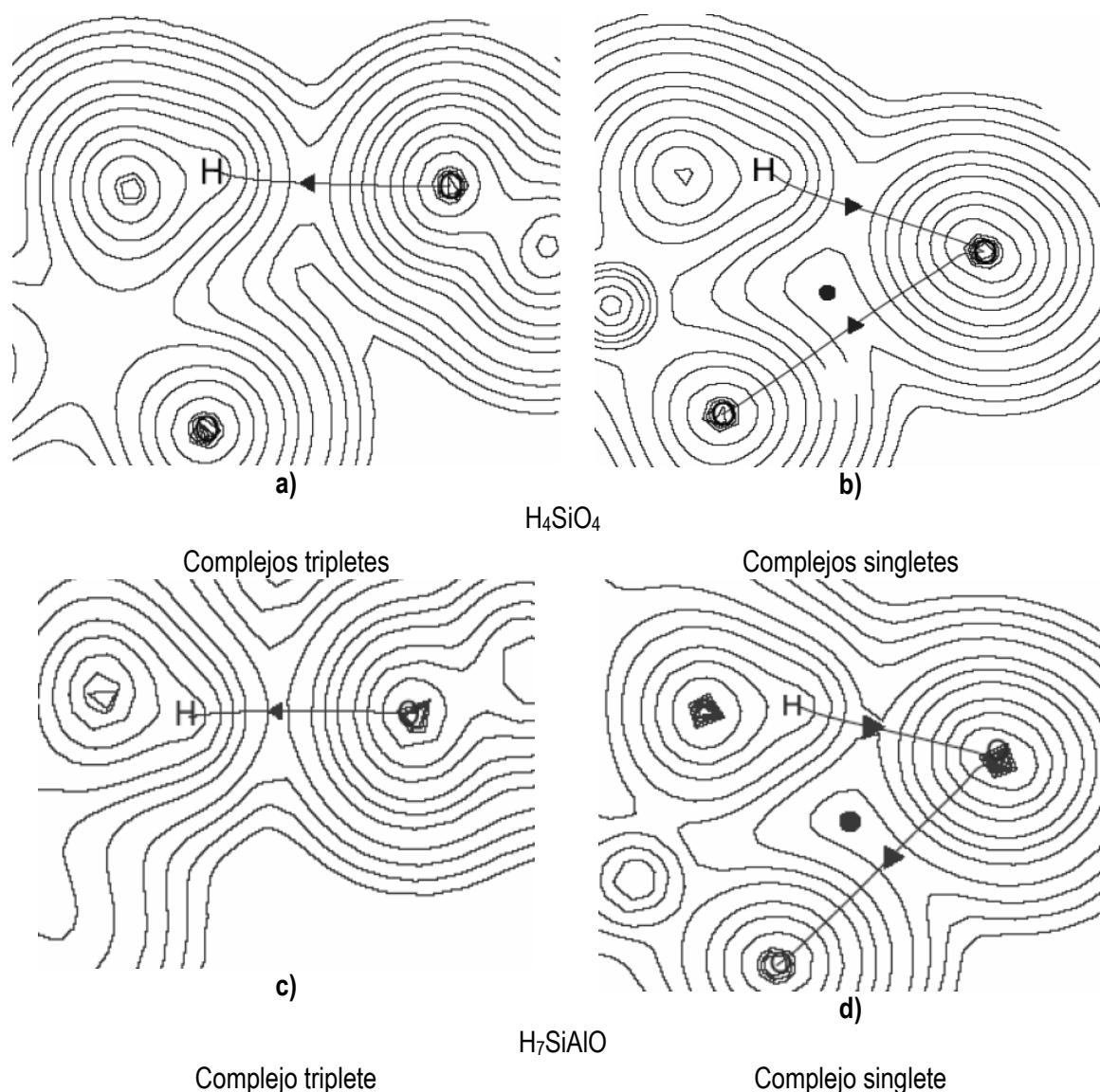


Figura 3.6 Mapa de contorno de la densidad electrónica de los complejos calculados al nivel MP2/6-311G(d,p): a) y c) plano formado por el átomo de hidrógeno del grupo OH del modelo de zeolita y los dos átomos de oxígeno de la molécula de O₂, b) y d) plano formado por el átomo de hidrógeno del grupo OH del modelo de zeolita, el oxígeno del modelo de zeolita más cercado al O₂ y el átomo de oxígeno de la molécula de O₂. Los bcp están marcados con triángulos, los rcp con puntos y los átomos de O e H que forman los planos correspondientes están representados con letras.

Las densidades electrónicas en los puntos críticos de enlace $\rho(bcp)$ son un poco menores que las reportadas en trabajos previos por Beckmann y col.¹⁴⁸ para este tipo de interacción. Los complejos con O₂ singlete son más estables debido a que las densidades electrónicas en estos complejos son al menos el doble del valor que para los tripletes. Es conocido que las interacciones típicas de enlaces por puente de hidrogeno (HBs) tienen mayores densidades electrónicas que las obtenidas para interacciones de vdW. Bader reportó un valor de $\rho(bcp)=0.0198$ y $\nabla^2\rho=0.0623$, para la interacción O-H...O en dímeros de agua, un complejo típico por puente de hidrógeno. Para complejos de vdW del tipo Ne-HF, la densidad electrónica es 0.0099 y $\nabla^2\rho=0.0484$.⁶⁵ Sin embargo, estas clasificaciones son controversiales y muchos criterios pueden ser establecidos. En nuestros complejos de aluminosilicato...O₂, el estado singlete se comporta similarmente a un típico HBs y los complejos en estado triplete a un similar vdW.

Para el estado singlete en los agregados H₄SiO₄ y H₉Si₂AlO₄, aparece una segunda interacción, O...O, entre un átomo de oxígeno del O₂ y un átomo de oxígeno que pertenece al agregado de zeolita a una distancia aproximada de 3.2 Å. Interacciones similares son obtenidas en modelaciones de hielo.²⁴⁸ Estas son más débiles que las interacciones anteriores O-H...O, así como sus valores de densidad electrónica. La interacción O-H...O y O...O genera una estructura cíclica con el correspondiente punto de anillo *rcp*.

Otras interacciones débiles que aparecen son: Al...O y Si-H...O. La interacción Al...O tiene muy pequeña densidad electrónica en el *bcp*, mientras que la interacción Si-H...O, en el modelo H₉Si₂AlO₄ es la más débil encontrada.

3.3.1.4 Modelo de zeolita tipo Chabasita (CHA) protónica y catiónica, usando métodos ONIOM y periódicos. Comparación de resultados.

Con el fin de desarrollar modelos más cercanos a la realidad experimental, se estudió mediante la aplicación de métodos híbridos (ONIOM, combinando métodos DFT con Semiempíricos y HF) y periódicos (al nivel DFT), la interacción del O₂ en sus estados electrónicos singlete y triplete con una zeolita tipo CHA. Posteriormente se comparan los resultados obtenidos del uso de diferentes métodos y modelos.

Primeramente, realizamos un estudio sobre la localización del catión ($M = H^+$, Na^+ y Cu^+) en la estructura de la CHA, usando un modelo periódico (MCHA). Analizamos en este caso, los diferentes modos de coordinación del metal en cada sitio y las energías relativas correspondientes. Posteriormente, presentamos los resultados de la adsorción de 3O_2 en el modelo periódico de CHA. En esta etapa, discutimos la naturaleza de la interacción y las diferencias entre los tres cationes y sus posibles ocupaciones. Tomando las geometrías 3O_2 -MCHA como referencia, construimos un modelo finito para reproducir la adsorción del O_2 triplete y singlete. Finalmente evaluamos el efecto del ambiente zeolítico en la diferencia de energía entre los estados singletes y triplete usando los modelos más simplificados.

3.3.1.4.1 Preferencia para situarse el catión

Dos de los tres sitios posibles para localizar los cationes Na^+ y Cu^+ han sido considerados en nuestro estudio (Figura 3.7, MCHA(I) y MCHA(IV)).⁷¹⁻⁷³ La tercera posición (III)^{196,201} no ha sido estudiada ya que los resultados experimentales muestran que ni el Na^+ , ni el Cu^+ ocupan esta posición.^{249,250} Al mismo tiempo, para el caso del H^+ , solo la protonación en los sitios O2 (IV) y O3 (I) ha sido evaluada (Figura 3.7b) ya que solo estos dos son los más accesibles por las moléculas huéspedes.²⁵¹ La nomenclatura O_z corresponde a un átomo de oxígeno perteneciente a la estructura de la zeolita.

Las geometrías optimizadas de las estructuras considerando cada sitio, están representadas en la Figura 3.8 y las energías relativas con respecto al Sitio (I) están resumidas en la Tabla 3.16. En el caso de la zeolita ácida se forman complejos estables. Para las posiciones Sitio (I) y Sitio (IV), el H^+ está coordinado solo a un átomo de O, adyacente al aluminio, a una distancia de 0.97 Å, siendo la localización preferente en el Sitio (IV) por solo 7.9 kJ mol⁻¹. Para los cationes Na^+ y Cu^+ también se forman compuestos estables. Los mismos presentan diferentes modos de coordinación (Sitio (I) y Sitio (IV)). En el Sitio (I), ambos cationes están casi en el medio del plano del anillo. Debido a que el Na^+ tiene un radio mayor, este se coordina a cuatro oxígenos con distancias entre 2.30 y 2.43 Å, mientras que el Cu^+ está solo tri-coordinado a una distancia metal-O entre 2.03 y 2.23 Å. Existen estudios donde reportan que el catión Cu^+ puede presentar números de coordinación 2, 3, 4 en zeolitas.^{252,253} En el Sitio (IV), ambos cationes están bi-coordinados y cerca de la pared del canal (distancia M-O a 2.31 Å para el Na^+ y 2.07 y 2.26 Å para el Cu^+).

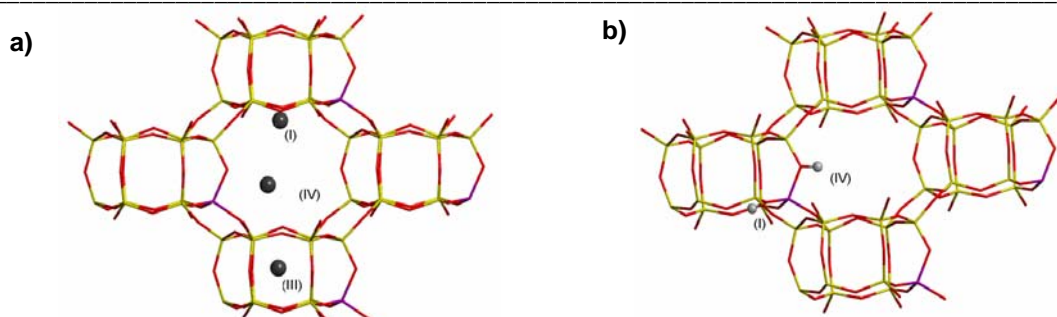


Figura 3.7 Posibles sitios de localización del catión de compensación en la estructura de la zeolita chabasita (CHA), a) Sitios para el Na⁺ y Cu⁺; b) Sitios para el H⁺.

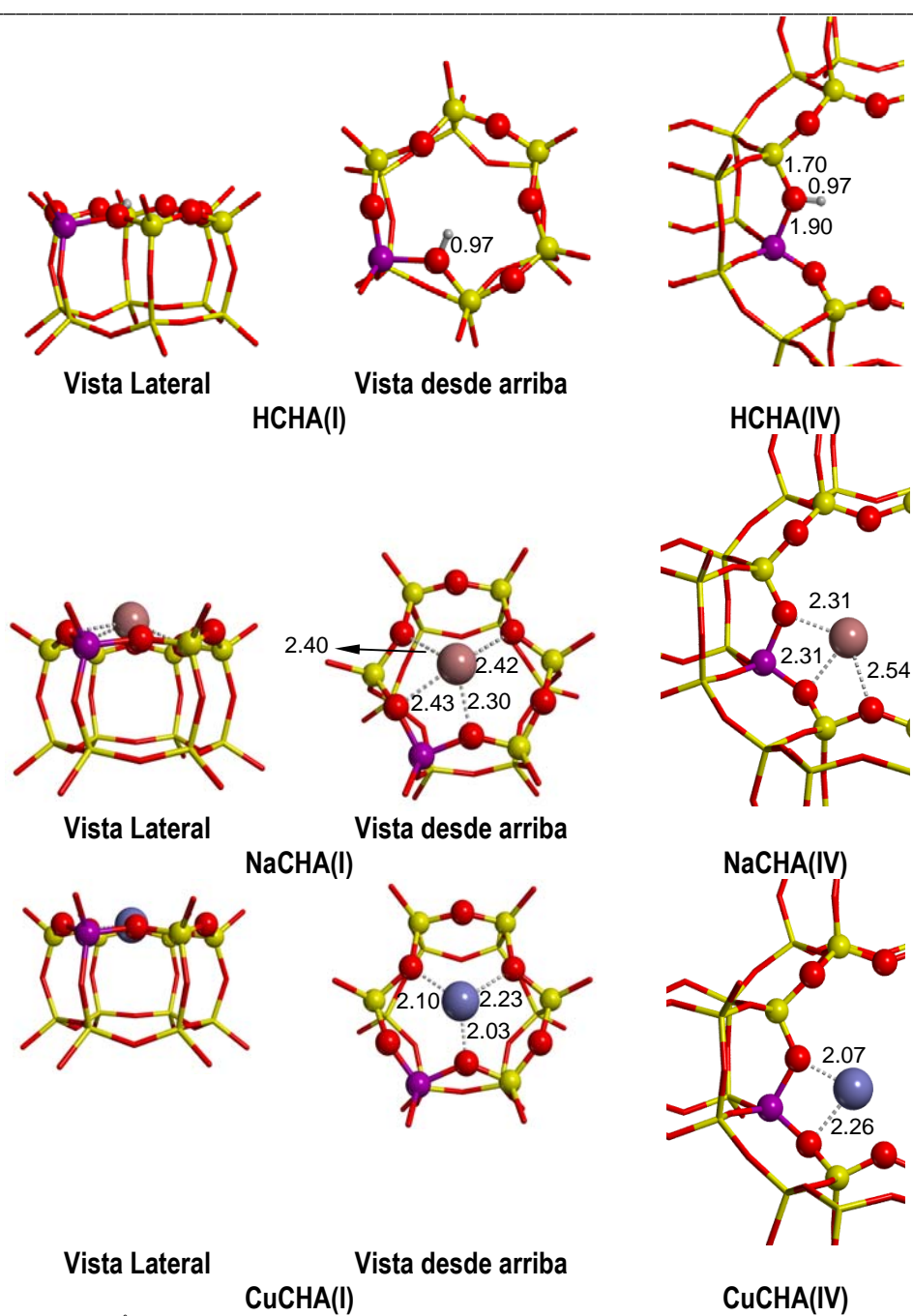
Tabla 3.16 Estabilidades relativas en kJ mol⁻¹ de los dos sitios preferenciales para los cationes H⁺, Na⁺ y Cu⁺ en la zeolita chabasita (MCHA).

	M = H ⁺	M = Na ⁺	M = Cu ⁺
MCHA(I) ^a	0.0	0.0	0.0
MCHA(IV) ^a	-7.9	13.0	40.5

^a Ver Figura 3.7

La alta coordinación en el Sitio (I) hace esta localización más favorable por 13.0 y 40.5 kJ mol⁻¹ para las NaCHA y CuCHA respectivamente. Estos resultados están en total concordancia con los ya reportados para estos mismos sistemas.^{196,201}

Mediante reportes de rayos X, experimentalmente se plantea que el Cu⁺ puede estar doble o triplemente coordinado con los átomos de oxígeno pertenecientes a la zeolita (O₂) y a una distancia Cu-O cercana a los 2 Å como promedio.²⁵⁴



Distancias en Å.

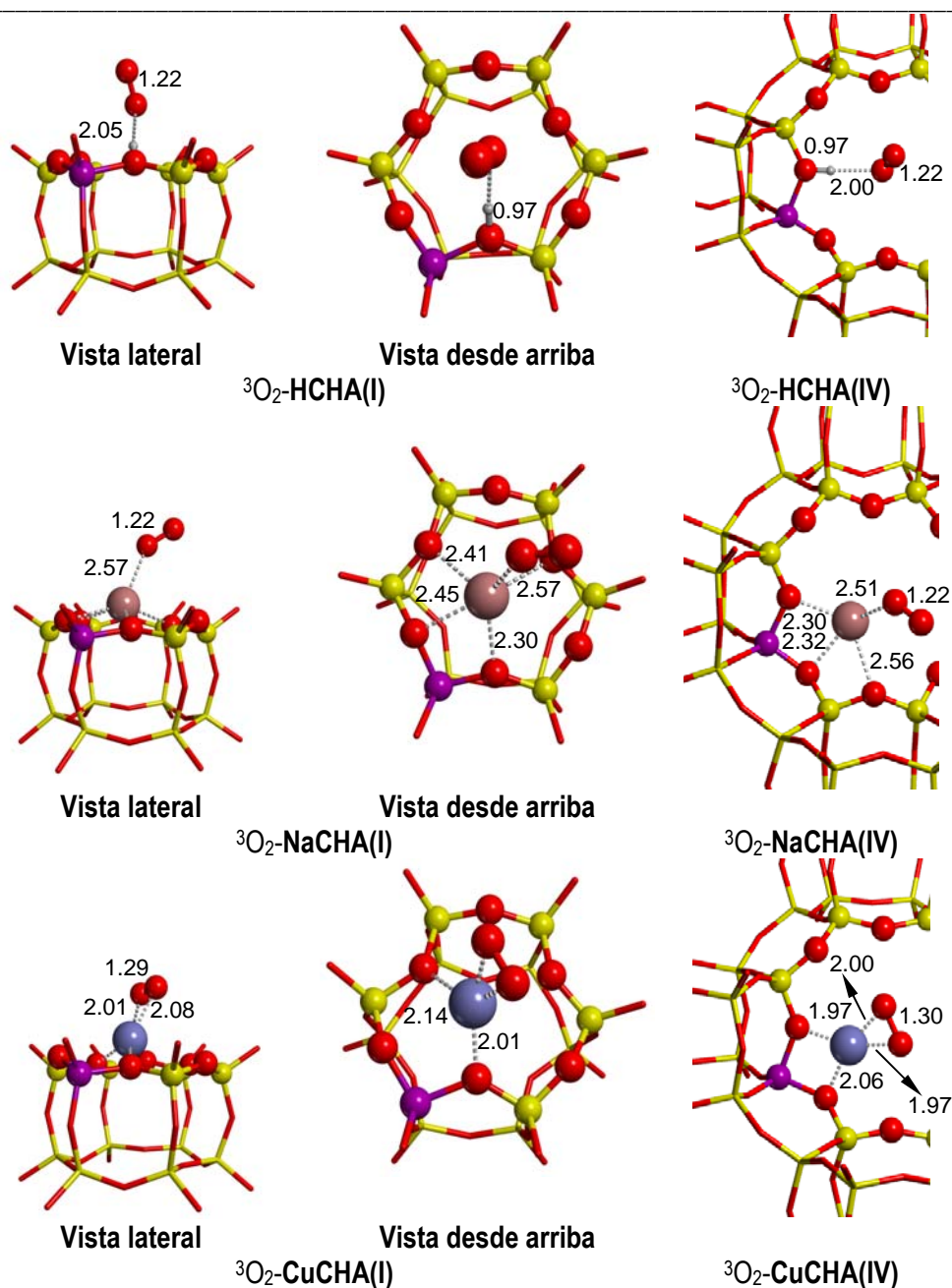
Figura 3.8 Estructuras periódicas optimizadas con el funcional B3LYP MCHA(N) (N = I y IV; M= H⁺, Na⁺ o Cu⁺).

3.3.1.4.2 Adsorción de O₂ triplete en modelos periódicos

La adsorción de O₂ triplete puede tener lugar en cualquiera de los dos lugares preferenciales de localización del catión. Las geometrías del O₂ triplete interaccionando con MCHA(I) y MCHA(IV) (M = H⁺, Na⁺ y Cu⁺) se muestran en la Figura 3.9. Las energías de adsorción para el complejo ³O₂-MCHA(N) (N = I o IV)) y el análisis de poblaciones de Mulliken son mostrados en las Tablas 3.17 y 3.18 respectivamente.²⁵⁵ La energía de adsorción está descompuesta por dos términos: la energía de interacción y la corrección de las fuerzas dispersivas. Se puede apreciar que todos los complejos tienen naturaleza atractiva cuando las fuerzas dispersivas son tomadas en cuenta. Independientemente del sitio del protón, el O₂ se adsorbe débilmente en HCHA sin modificar considerablemente la geometría del O₂, ni la del modelo H-CHA. El ángulo O₂H··O-O es cercano a 120° y la distancia O₂H··O₂ es de 2.00 y 2.05 Å en HCHA(IV) y HCHA(I) respectivamente. Todo lo anterior correlaciona con los valores obtenidos de energía de adsorción (-18.4 vs. -14.6 kJ mol⁻¹).

La adsorción de O₂ en NaCHA es también débil y a través de una estructura angular, independientemente del sitio de preferencia del catión Na⁺. Los dos fragmentos (O₂ y NaCHA(N) (N = I o IV)) casi no están afectados por la interacción O₂-NaCHA. Sin embargo, la distancia Na··O₂ y el ángulo Na··O-O varían significativamente de un sitio a otro. La distancia Na··O₂ es 2.57 Å para el Sitio (I) y 2.51 Å para el Sitio (IV) y el ángulo Na··O-O es 111.3° y 131.6° para el Sitio (I) y Sitio (IV) respectivamente. En ambos casos, el catión Na⁺ mantiene la interacción O₂··Na⁺ casi idéntica en comparación con el modelo sin considerar el O₂. Estas geometrías se ajustan con los valores de energía de interacción obtenidos para el Sitio (IV) (-17.6 vs. -16.3 kJ mol⁻¹). Las geometrías reportadas aquí concuerdan con lo más reciente publicado en agregados de zeolitas,²⁵⁶ pero están en contraste con la estructura lineal del sistema [NaO₂]⁺ reportada.²⁵⁷

Cuando analizamos el origen de la E_{ads} reportada, se observa claramente que el O₂ se absorbe en HCHA y NaCHA fundamentalmente debido a la corrección de las fuerzas dispersivas. La contribución E_{int} es de naturaleza electrostática, partiendo del hecho de que no hay transferencia de carga entre la zeolita y el O₂. Es evidente que en ambos casos la estabilización surge del término de corrección de Grimme (D).



Distancias en Å

Figura 3.9 Estructuras periódicas optimizadas usando el funcional B3LYP para los complejos $^3\text{O}_2\text{-MCHA(N)}$ (N = I y IV; M = H^+ , Na^+ or Cu^+).

Sin embargo, la situación es un poco más compleja debido a que la geometría del complejo de adsorción está principalmente controlada por una interacción electrostática local entre los cationes H^+ o Na^+ y

la molécula de O_2 , ya que la corrección de Grimme tenida en cuenta en cada etapa de la optimización, no afecta significativamente la geometría del mínimo en la superficie de energía potencial.

En conclusión, la naturaleza de la interacción es equivalente en los dos sitios y consiste en una pequeña contribución electrostática local que controla la geometría del complejo adsorbido donde la energía es dominada por el término dispersivo. La diferencia entre el Sitio (I) y Sitio (IV) se deben a la diferente estructura de los sitios.

Tabla 3.17 Energías de adsorción del 3O_2 (en kJ mol^{-1}) en HCHA, NaCHA y CuCHA. La energía total de absorción (E_{ads}) ha sido dividida en dos términos: energía de interacción (E_{int}) y corrección de la dispersión (D).^a

	E_{ads}	E_{int}	D
3O_2 -HCHA(I)	-14.6	+1.3	-15.9
3O_2 -HCHA(IV)	-18.4	+2.1	-20.5
3O_2 -NaCHA(I)	-16.3	0.0	-16.3
3O_2 -NaCHA(IV)	-17.6	0.0	-17.6
3O_2 -CuCHA(I)	-26.8	-11.3	-15.5
3O_2 -CuCHA(IV)	-68.1	-48.5	-19.6

^a Ver ecuaciones 1.12, 2.2 y 2.3

Experimentalmente, estudios de calorimetría^{144,218,258} y espectroscopía IR²⁵⁹ han permitido estimar los calores de adsorción del O_2 en varias zeolitas protónicas y alcalinas y también en silicalitas. Todos los valores reportados están en el rango entre 15 y 18 kJ mol^{-1} . La comparación entre el calor de adsorción observado para el O_2 en zeolitas intercambiadoras de cationes alcalinos y en silicalitas (sin presencia de sitios ácidos) le permiten a Gorte y col. concluir que la interacción local entre el O_2 y el metal del catión es débil y fundamentalmente debida a las fuerzas de vdW.¹⁴⁴ Los resultados reportados aquí concuerdan completamente con este hecho. Las energías de adsorción obtenidas para el HCHA y NaCHA son asignadas al término dispersivo. Adicionalmente, la casi no variación en la geometría de las moléculas por separado, concuerda con el muy pequeño corrimiento en las frecuencias ν_{O_2-H} y ν_{O-O} obtenidas experimentalmente.²⁵⁹⁻²⁶⁴

La geometría del complejo $^3\text{O}_2\text{-CuCHA}$ presenta una estructura completamente diferente y la energía de adsorción es mucho mayor. Independientemente de la localización del catión Cu^+ , se forma una estructura con el O_2 a través de una coordinación con los dos átomos de oxígeno. En el Sitio (I), la coordinación es menos favorable, ambas distancias $\text{Cu}\cdots\text{O}$ son mayores que las correspondientes para el Sitio (IV). Esta configuración solo puede ser alcanzada después de una reorganización de la estructura zeolítica, donde el catión Cu^+ pierde una de las interacciones $\text{O}_2\cdots\text{Cu}^+$ y se mueve fuera del plano del anillo de seis miembros durante el proceso de adsorción, mostrando una estructura un poco distorsionada en comparación con la resultante para la interacción con el Sitio (IV). La distancia final $\text{Cu}\cdots\text{O}_2$ (2.01 Å y 2.08 Å) es menor que aquella reportada para las zeolitas intercambiadoras de H^+ y Na^+ . Por otro lado, el doble enlace del O_2 queda alargado con respecto al de la molécula $^3\text{O}_2$ libre (1.29 Å vs. 1.22 Å). La adsorción en el Sitio (IV) requiere menor reorganización en el modelo CuCHA (IV), esto permite que la distancia Cu-O sea menor que la del Sitio (I) y la energía de interacción $\text{Cu}\cdots\text{O}_2$ mayor. El complejo de adsorción $\text{O}_2\text{-CuCHA}$ tiene muchas similitudes geométricas con el caso de la adsorción del H_2 en CuCHA¹⁹⁶, NO_2 en CuZSM5¹⁹⁴, NO_2 en modelos de 3T de zeolitas²⁶⁵ y complejos de Cu- O_2 vinculados a procesos biológicos.²⁶⁶

Mediante el análisis de las poblaciones de Mulliken²⁵⁵ se evidencia que la molécula de O_2 en el complejo $\text{O}_2\text{-CuCHA(N)}$ ($\text{N} = \text{I o IV}$) tiene una carga negativa significativa, este hecho está asociado a una deslocalización de la densidad de espín. En este caso, la interacción no es solo electrostática. De hecho, hay una importante donación desde el átomo de cobre al O_2 , la que se convierte en la principal contribución a la energía de adsorción final para el complejo CuCHA(IV). Por otro lado, las fuerzas dispersivas no aparecen despreciables, E_{INT} es -11.3 y 48.5 kJ mol⁻¹ mientras que D es -15.5 y -19.6 kJ mol⁻¹ en el Sitio(I) y Sitio(IV) respectivamente. Esta donación ya ha sido previamente descrita para otros sistemas tipo L-CuZ y su origen ha sido bien establecido en la literatura.^{194,196} De igual manera se reporta este tipo de interacción con una zeolita tipo Cu-ZSM5.²⁶⁷ Los átomos de oxígeno de la zeolita, coordinados al metal, polarizan los orbitales *d* del Cu doblemente ocupados (Figura 3.10). Esta polarización reduce la repulsión electrostática con el par libre del oxígeno y al mismo tiempo favorece la donación electrónica a cualquier ligando. Debido a ello, la molécula de O_2 después de la adsorción tiene carga parcial negativa. Los cationes H^+ y Na^+ no tienen orbitales *d*, por lo que este tipo de interacción no es observada en esos casos.

Tabla 3.18 Análisis de población de Mulliken para los complejos de adsorción $^3\text{O}_2$ -MCHA.

	q_z	S_z	q_M	S_M	q_{O_2}	S_{O_2}
$^3\text{O}_2$ -HCHA(I) ^a	-0.39	0.01	+0.35	0.00	+0.04	1.99
$^3\text{O}_2$ -HCHA(IV) ^a	-0.35	0.00	+0.35	0.00	0.00	2.00
$^3\text{O}_2$ -NaCHA(I) ^a	-0.92	0.01	+0.91	0.00	+0.01	1.99
$^3\text{O}_2$ -NaCHA(IV) ^a	-0.93	0.00	+0.93	0.00	0.00	2.00
$^3\text{O}_2$ -CuCHA(I) ^a	-0.48	0.04	+0.69	0.33	-0.21	1.63
$^3\text{O}_2$ -CuCHA(II) ^a	-0.59	0.02	+0.64	0.16	-0.05	1.82
$^3\text{O}_2$ -CuCHA(IV) ^a	-0.49	0.07	+0.72	0.36	-0.23	1.57

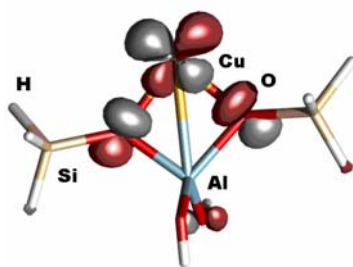
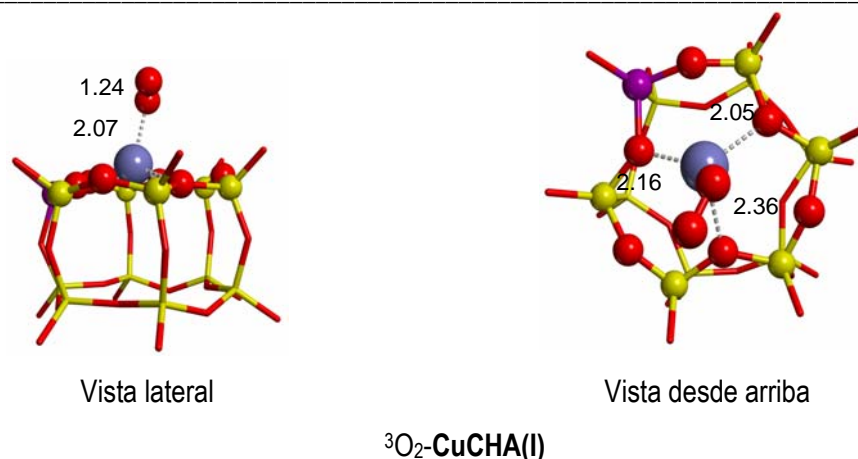


Figura 3.10 Orbitales del sistema Cu3T que participan en la donación $d\pi \text{ Cu} \rightarrow \pi^* \text{O}_2$

Finalmente, es importante mencionar, que se obtuvo una estructura angular en el Sitio (I). El ángulo $\text{Cu} \cdots \text{O}-\text{O}$ aparece como 114.7° y la distancia de enlace $\text{O}=\text{O}$ es solo poco modificada debido a la interacción (Figura 3.11). Esta estructura, con 7.9 kJ mol^{-1} por encima de la anterior, presenta menor transferencia de carga desde el Cu^+ al O_2 , esta interacción es cercana a la descrita para el caso de las zeolitas intercambiadoras de H^+ y Na^+ .



Distancias en Å.

Figura 3.11 Estructura periódica optimizada del complejo ${}^3\text{O}_2\text{-CuCHA}$.

En resumen, la molécula de ${}^3\text{O}_2$ se adsorbe en HCHA y NaCHA con una gran influencia de las fuerzas dispersivas, la interacción es a través de estructuras angulares controladas por interacciones electrostáticas entre el metal y el O_2 . Sin embargo, la desestabilización originada entre la interacción del O_2 y los pares no enlazantes de los átomos de oxígeno de la estructura zeolítica hace esta contribución menor y por tanto la energía de adsorción esta controlada por las fuerzas dispersivas. Los valores están en el orden de los experimentales, por lo que la corrección de Grimme es probablemente suficiente en estos casos. En el caso del CuCHA la interacción es fundamentalmente debido a una transferencia de carga desde el catión Cu^+ al O_2 , participando los orbitales d del cobre.^{138,256}

3.3.1.4.3 Adsorción de O_2 con los agregados 3T y 12T:48T mediante métodos DFT y procedimientos ONIOM

Las geometrías optimizadas para el sistema ${}^3\text{O}_2\text{-MZ}$ (Z = agregado de zeolita) obtenidas con los modelos M3T y M12T:48T, se muestran en la Figura 3.13. El caso del Cu12T:48T no ha sido considerado debido a que el hamiltoniano MNDO dispone de parametrización para el elemento Cu. Estos modelos son sólo representativos para el Sitio (IV) ya que en el estudio anterior demostramos que es donde la adsorción ocurre más favorablemente independientemente del catión considerado.

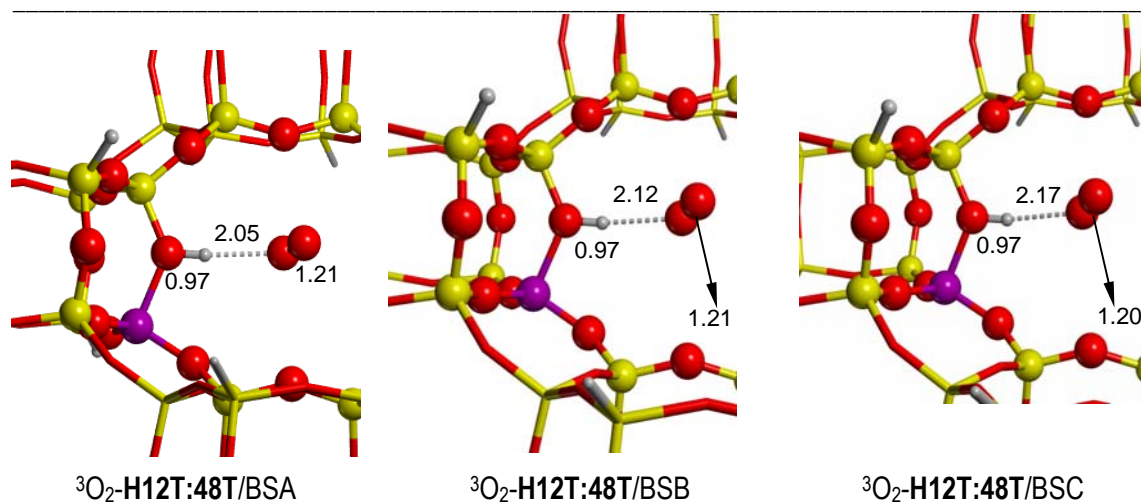
Se comprobó el efecto de incluir la corrección de Grimme en cada paso de la optimización para el complejo $^3\text{O}_2\text{-H12T:48T}$ (ver Anexo 3, Figura A3.1). Los resultados de la optimización mediante B3LYP+D mostraron muy poca variación y solo se produjeron pequeños cambios en la distancia $\text{O}_2\text{H} \cdots \text{O}_2$ (0.04 Å) e incrementos en la energía de adsorción de 1.6 kJ mol⁻¹.

El efecto de la calidad de la base BSA fue comprobada en este modelo H12T:48T mediante una comparación con cálculos usando las bases 6-31++G(d,p) (BSB) y 6-311++G(3df,2pd) (BSC).^{231,232} Se puede evidenciar en la Tabla 3.19 y en la Figura 3.12 que los resultados solo fueron levemente afectados por el tamaño de la base. Cuando se incrementó el tamaño de la base, se obtuvieron mayores distancias $\text{O}_2\text{H} \cdots \text{O}_2$ y por tanto energías de interacción $\text{O}_2\text{-H12T:48T}$ menores. Las diferencias estuvieron en el rango de 0.15 Å y 2 kJmol⁻¹ respectivamente, lo cual resulta despreciable para el análisis que nos ocupa.

Tabla 3.19 Energías de adsorción con $^3\text{O}_2$ (en kJ mol⁻¹) en el sistema H12T:48T usando diferentes bases. La energía de adsorción total (E_{ads}) ha sido descompuesta en dos términos: la energía de interacción (E_{int}) y dispersión (D)

	E_{ads}	E_{INT}	D
$^3\text{O}_2\text{-H12T:48T/BSA}^a$	-16.7	+1.3	-18.0
$^3\text{O}_2\text{-H12T:48T/BSA+D}^a$	-18.3	+1.5	-19.8
$^3\text{O}_2\text{-H12T:48T/BSB}^a$	-14.8	+0.8	-15.6
$^3\text{O}_2\text{-H12T:48T/BSC}^a$	-14.8	+0.4	-15.2

^a Ver ecuaciones 1.12, 2.2 y 2.3.



Distancias en Å.

Figura 3.12 Estructuras optimizadas ${}^3\text{O}_2\text{-H12T:48T}$ usando las combinaciones B3LYP/BSA:MNDO, B3LYP/BSB:MNDO y B3LYP/BSC:MNDO.

En la Tabla 3.20 se muestran las energías de adsorción (E_{ads}) usando la misma partición anterior: E_{int} y corrección de la dispersión (D).

Tabla 3.20 Energías de adsorción del ${}^3\text{O}_2$ (en kJ mol^{-1}) en HZ, NaZ y CuZ (Z=agregado de zeolita). La energía total de absorción (E_{ads}) ha sido dividida en dos términos: energía de interacción (E_{int}) y dispersión (D).

	E_{ads}	E_{int}	D
${}^3\text{O}_2\text{-H3T}^a$	-8.8	-2.9	-5.9
${}^3\text{O}_2\text{-H12T:48T}^a$	-16.7	+1.3	-18.0
${}^3\text{O}_2\text{-Na3T}^a$	-9.2	-8.4	-0.8
${}^3\text{O}_2\text{-Na12T:48T}^a$	-18.4	-9.6	-8.8
${}^3\text{O}_2\text{-Cu3T}^a$	-79.8	-76.0	-3.8

^a Ver ecuaciones 1.12, 2.2 y 2.3.

El uso de un modelo finito no altera los modos de coordinación de la molécula de $^3\text{O}_2$, ni de los cationes, en cualquiera de las zeolitas estudiadas (H^+ , Na^+ o Cu^+). Los dos fragmentos (MZ y O_2) no varían significativamente después de la adsorción del O_2 en HZ y NaZ (Figura 3.13).

El agregado Cu3T sufre una reorganización similar a la descrita para el CuCHA periódico. Sin embargo, es importante mencionar que los modelos de agregado (3T) reproducen distancias mayores $\text{M}\cdots\text{O}_2$ para HZ y NaZ. Esto sugiere un decremento en la interacción $\text{M}\cdots\text{O}_2$ con respecto a los resultados ONIOM y periódicos. Preliminarmente se realizó a este nivel un estudio de las interacciones entre el O_2 triplete con el modelo de 3T de zeolita intercambiadora de Na^+ y Cu^+ . Se partió de tres orientaciones con respecto al catión: lineal, angular y perpendicular, evidenciando el carácter σ y π de los acercamientos, haciendo correcciones del BSSE durante las optimizaciones. En el caso de la interacción con Na^+ , se encontró la orientación angular como la más estable, aunque solo a 0.7 kJ/mol se obtuvo una estructura con orientación lineal. En ambos casos la distancia de coordinación entre el catión sodio y los átomos de oxígeno de la zeolita no fue afectada considerablemente, siendo las distancias de interacción similares en las dos estructuras obtenidas. Se realizaron cálculos puntuales añadiendo funciones de base difusas sobre todos los átomos y se observa la misma tendencia. Con respecto a la interacción entre el Cu3T y el dioxígeno triplete, se encontró además de la estructura reportada en la Figura 3.13, una estructura con orientación angular parecida a la obtenida para el Sitio (I) en los cálculos periódicos con una energía de interacción de -43.5 kJ/mol, mucho menos estable que la orientación perpendicular.

El análisis de las energías de adsorción y en particular, las contribuciones, revelan una situación más compleja. Cuando se aplica la corrección de CP, el BSSE obtenido es grande y el balance de energía produce complejos mucho menos estables. Las energías obtenidas para los complejos con el modelo M12T:48T, son en general cercanos a las correspondientes con el modelo periódico y en particular las diferencias en las dos contribuciones son menores de 10 kJ mol⁻¹. Como es de esperar, los complejos con el agregado M3T producen energías de adsorción muy pequeñas, ya que las fuerzas dispersivas son menos significativas por la cantidad de átomos considerados. A pesar de que para M3T las distancias $\text{H}^+\cdots\text{O}_2$ y $\text{Na}^+\cdots\text{O}_2$ son grandes, el término E_{INT} es mayor. Esto puede estar debido a la ausencia de interacciones dispersivas entre el par libre del O_2 y los átomos de oxígeno de la estructura de la zeolita. Sin embargo, el agregado M12T:48T incluye el anillo zeolítico y en sentido general, el modelo parece

ser suficiente para reproducir la química de la adsorción del O₂ en zeolitas catiónicas y protónicas ya que: i) incluye apropiadamente los efectos electrostáticos locales, ii) su tamaño es suficiente para tener en cuenta la contribución dispersiva.

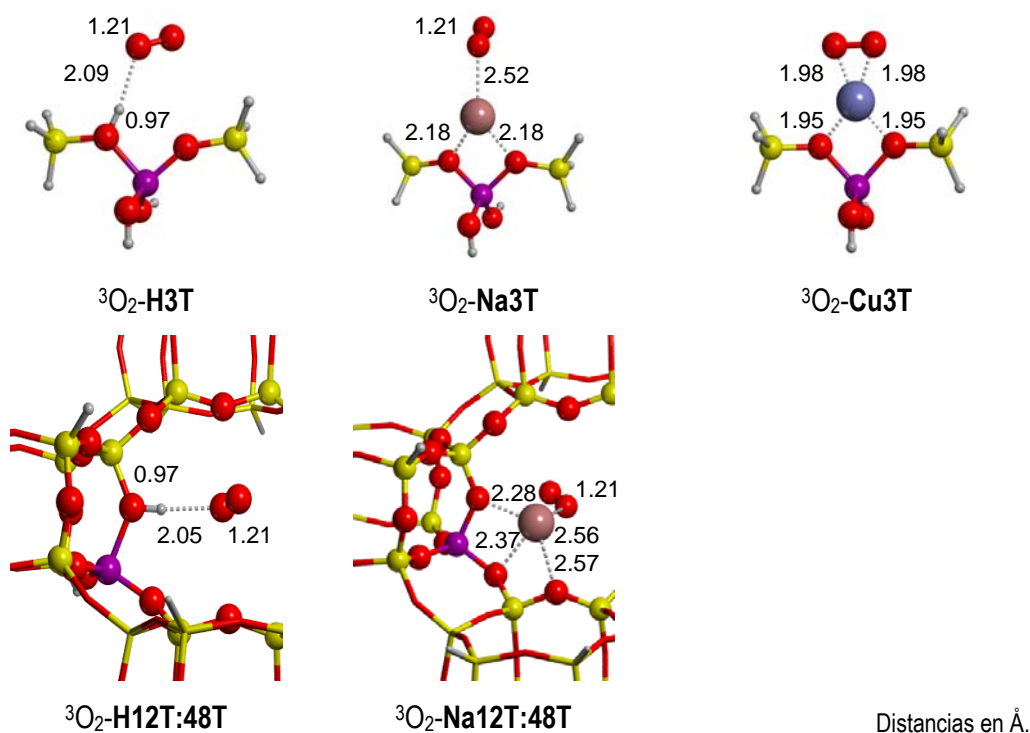


Figura 3.13 Estructuras optimizadas de los complejos $^3\text{O}_2\text{-MZ}$ ($Z = 12\text{T}:48\text{T}$ o 3T ; $M = \text{H}^+$, Na^+ o Cu^+).

En la Figura 3.14 y Figura 3.15 se muestran los complejos del O₂ singlete en MZ ($M = \text{H}^+$, Na^+ , Cu^+ ; $Z = 12\text{T}:48\text{T}$ o 3T). La Tabla 3.21 muestra las cargas de Mulliken y de NBO asociadas. Las geometrías optimizadas para la molécula adsorbida en el estado $^1\Delta_g$ O₂ en H12T:48T y Na12T:48T, están cercanas a las obtenidas para el $^3\text{O}_2$.

En el caso del $^1\Sigma_g^+$ O₂ adsorbido en H12T:48T y Na12T:48T a través de la misma coordinación, todas las estructuras obtenidas presentan menores distancias. Esto está asociado con una interacción más fuerte que en el estado triplete. Para el complejo, $^1\Delta_g\text{O}_2\text{-Cu3T}$, las distancias Cu...O obtenidas son cercanas a las obtenidas en el estado fundamental. Sin embargo, la distancia O-O es 0.03 Å más larga que en el estado triplete, indicando una transferencia de carga desde el metal al O₂.

Tabla 3.21 Análisis de población de Mulliken y NBO para los complejos de adsorción con $^1\Delta_g$ y $^1\Sigma_g^+$ O₂

	Mulliken		NBO	
	q_{MZ}	q_{O2}	q_{MZ}	q_{O2}
$^1\Delta_g$ O ₂ -H12T:48T	-0.05	0.05	-0.04	0.04
$^1\Sigma_g^+$ O ₂ -H12T:48T	-0.07	0.07	-0.01	0.01
$^1\Delta_g$ O ₂ -Na12T:48T	-0.08	0.08	-0.02	0.02
$^1\Sigma_g^+$ O ₂ -Na12T:48T	-0.03	0.03	-0.01	0.01
$^1\Delta_g$ O ₂ -Cu3T	+0.34	-0.34	+0.55	-0.55
$^1\Sigma_g^+$ O ₂ -Cu3T	+0.48	-0.48	+0.56	-0.56

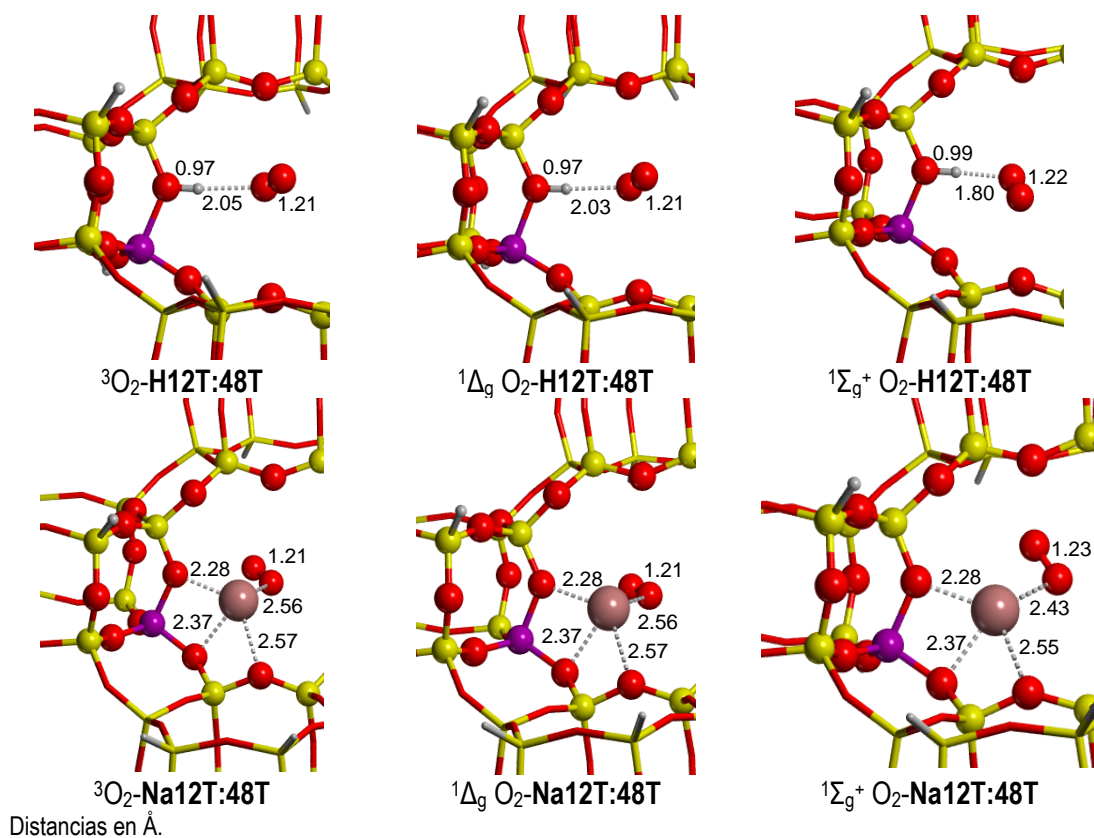


Figura 3.14 Estructuras optimizadas de los complejos O₂-MZ (Z =12T:48T).

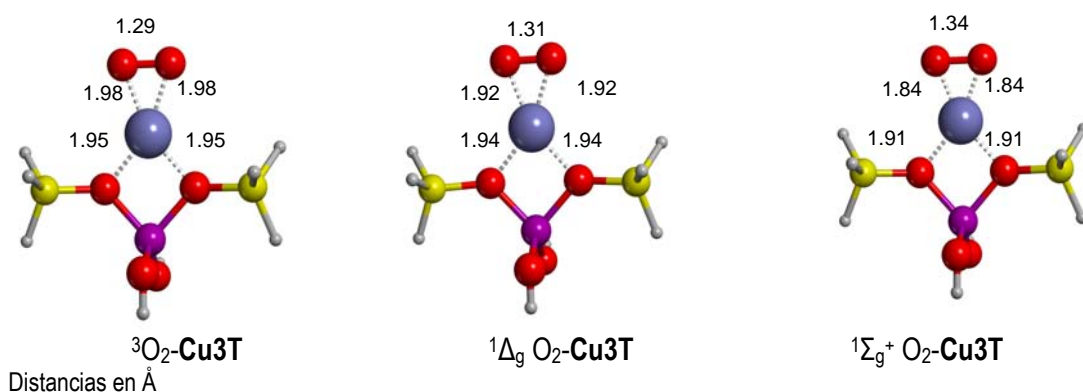


Figura 3.15 Estructuras optimizadas de los complejos con ${}^1\Delta_g$ y ${}^1\Sigma_g^+$ $\text{O}_2\text{-Cu3T}$.

Por otro lado, el complejo ${}^1\Sigma_g^+\text{O}_2\text{-Cu3T}$ presenta menores distancias $\text{Cu}\cdots\text{O}$ (1.84 Å) y una larga distancia de 1.34 Å, para el enlace $\text{O}=\text{O}$, la cual está cercana a la distancia de enlace del $\text{O}-\text{O}$ para la especie libre O_2 . El análisis de población de Mulliken indica que la transferencia de carga desde el cobre al O_2 es aún más importante en este caso. Esta larga transferencia de carga $\text{Cu}\rightarrow\text{O}_2$ puede ser explicada debido a que la adsorción con el modelo Cu3T permite una estructura electrónica donde los orbitales doblemente ocupados π^* son perpendiculares al plano de interacción $\text{Cu}\cdots\text{O}_2$ y el vacío corresponde al orbital π^* en el plano (ver Figura 3.16). Esto disminuye la repulsión electrónica entre el doblemente ocupado en el plano del orbital del cobre $d\pi$ y el orbital π^* con apropiada simetría para interaccionar.

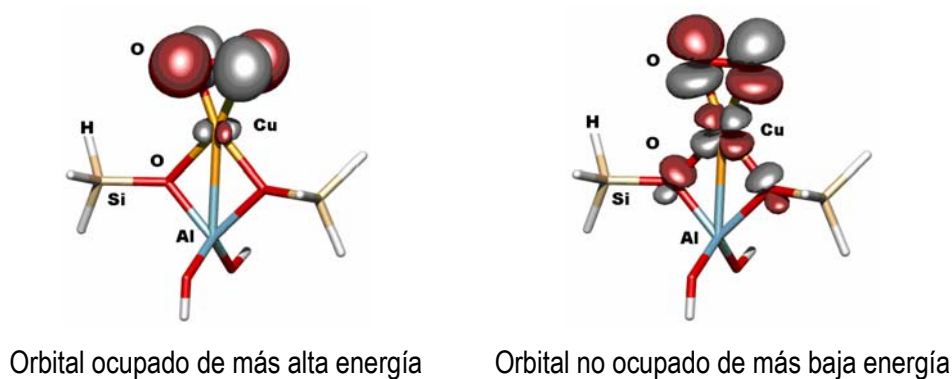


Figura 3.16 Orbitales fronteras del complejo ${}^1\Sigma_g^+ \text{O}_2\text{-Cu3T}$

3.3.2 Conclusiones parciales del estudio teórico de la interacción del O₂ con zeolitas

El método DFT periódico y el ONIOM, pueden ser utilizados para describir la naturaleza y energías de interacción del O₂ en zeolitas intercambiadoras de H⁺, Na⁺ y Cu⁺. Las energías DFT han sido corregidas y se han usado diferentes modelos para modelar estas interacciones. Las energías obtenidas están en el mismo rango experimental, por lo que se demuestra la potencialidad de combinar el funcional B3LYP con la corrección de Grimme y de BSSE, cuando se quieren modelar interacciones débiles. En cuanto a los modelos, se demuestra que cualquier modelo que se quiera usar para estudios posteriores, debe incluir, al menos, el anillo del canal.

3.3.3 Efecto del ambiente zeolítico en la diferencia de energía triplete-singlete del O₂.

La fotoquímica y fotofísica del dioxígeno singlete afecta nuestra vida significativamente. El O₂ constituye el oxidante primario en los procesos fotoquímicos en zeolitas, por tal motivo, nos pareció interesante evaluar la diferencia de energía triplete-singlete aislado y cuando está interaccionando con la zeolita. En este epígrafe se analiza la influencia del ambiente en las energías relativas en fase gaseosa, entre los estados electrónicos del O₂ (³Σ_g⁻ - ¹Δ_g y ³Σ_g⁻ - ¹Σ_g⁺). Para este estudio, se usaron modelos de aluminosilicatos con sitios ácidos (3T), modelos de M12T:48T para la zeolita intercambiadora del protón y del sodio y el modelo Cu3T para el cobre. Estos modelos finitos permiten controlar la contaminación de espín y el control de los estados electrónicos. En todos los casos la energía es positiva, pues consideramos el estado triplete como referencia.

Debido a que el sistema O₂ ¹Δ_g y sus respectivos complejos se trataron con el formalismo no restringido y que el mismo presenta la llamada contaminación de espín, esta tuvo que corregirse mediante la proyección de *Yamaguchi*. En la Tabla 3.22 se muestra la diferencia de energía entre los estados del O₂: ³Σ_g⁻ y ¹Δ_g, después de aplicar esta proyección. La diferencia de energía triplete-singlete del O₂ libre se reproduce bien independientemente de la base usada, por lo que es válida esta proyección. Lo anterior concuerda con los resultados obtenidos por X. Xu y W. A. Goddard III.²⁶⁸

Tabla 3.22 Diferencia de energía (ΔE en kJ mol^{-1}) entre los estados del O_2 $^3\Sigma_g^-$ y $^1\Delta_g$ después de aplicar la proyección de espín de Yamaguchi

Nivel de teoría	ΔE^a
B3LYP/6-31G(d,p)	87.2
B3LYP/6-31++G(d,p)	86.9

^a Diferencia de energía entre los estados del O_2 $^3\Sigma_g^-$ y O_2 $^1\Delta_g$

Se plantea que la modelación del dioxígeno singlete puede ser llevada a cabo a través de métodos multiconfiguracionales usando interacción de configuraciones de simples y dobles excitaciones.¹¹⁹ Se demuestra en nuestro trabajo que también pueden aplicarse de forma exitosa los métodos MP2 y DFT a estos sistemas. Por otro lado, la consistencia con el tamaño, ausente en los formalismos de interacción de configuraciones, puede ser importante cuando tratamos con complejos moleculares y estados pre-reactivos. En este sentido, realizamos una comparación de la diferencia de energía triplete-singlete del O_2 aislado calculado por diferentes métodos y lo comparamos con los valores experimentales (Tabla 3.23). Usamos los métodos B3LYP, MP2, CCSD(T) y CISD, combinados con diferentes bases. Se evidencia que la energía calculada al nivel MP2 y DFT concuerda bien con los valores experimentales. Se chequeó además mediante un análisis por NBO y se obtiene una correcta distribución de la densidad electrónica en dependencia del espín después de aplicar los procedimientos de simples determinantes.

Los resultados considerando la interacción de los modelos de zeolitas con el O_2 se muestran en la Tabla 3.24. El efecto del ambiente origina una estabilización de los estados singletes con respecto al estado aislado. Con el dioxígeno singlete $^1\Sigma_g^+ \text{O}_2$ se obtiene la estabilización más importante. En el caso del modelo de 3T calculado con el método MP2, la estabilización es alrededor de 13.7 kJ/mol (usando energías MP2 corregidas por CP con la base: 6-311++g(2d,2p)). Para el caso de los resultados DFT, se obtuvo que las zeolitas HCHA y NaCHA interaccionan semejantemente con $^3\text{O}_2$ y $^1\Delta_g \text{O}_2$, por lo que no se observan estabilizaciones significativas en la diferencia de energía $^3\text{O}_2 \rightarrow ^1\Delta_g$ después de la adsorción. Sin embargo, la interacción del HCHA y NaCHA con el estado del O_2 más energético es mayor y por tanto, reduce esta diferencia con respecto al estado fundamental entre 13.9 y 24 kJ mol^{-1} respectivamente.

Tabla 3.23 Estabilidades relativas respecto al estado triplete de los dos primeros estados singletes de la molécula de O₂ en fase gaseosa. (en kJ mol⁻¹)

Nivel de teoría	³ O ₂ - ¹ Δ _g O ₂ ^a	³ O ₂ - ¹ Σ _g ⁺ O ₂
MP2 / 6-311G(d,p)	98.0	130.2
MP2/ 6-311++G(2d,2p)	95.5	125.4
B3LYP 6-31G(d,p)	87.2	164.3
CCSD(T) /6-311++G(2d,2p)	83.2	126.9
CISD/6-311++G(2d,2p)	112.5	157.0
MRCI / [5s4p(3 + 1)d 2f 1g] + (sp) ¹¹⁹	94.2	-
Experimental ²⁶⁹	94.6	157.7

^a Diferencia de energía después de la corrección de la contaminación de espín por Yamaguchi y col.²⁷⁰

Tabla 3.24 Estabilidades relativas respecto al estado triplete de los dos primeros estados singletes de la molécula de O₂ en fase gaseosa y dentro de las zeolitas con H⁺, Na⁺ y Cu⁺, usando métodos MP2 y DFT. (en kJ mol⁻¹)

Nivel de teoría	³ O ₂ - ¹ Δ _g O ₂ ^a	³ O ₂ - ¹ Σ _g ⁺ O ₂
B3LYP 6-31G(d,p)		
O ₂	87.2	164.3
B3LYP 6-31G(d,p):HF/3-21G		
O ₂ - H12T:48T	85.3 (1.9)	140.3 (24.0)
O ₂ - Na12T:48T	87.7 (0.5)	150.4 (13.9)
O ₂ - Cu3T	64.0 (23.2)	60.1 (104.2)

^a Diferencia de energía después de la corrección de la contaminación de espín por Yamaguchi y col.²⁷⁰

^b En ambiente zeolítico fue calculado según: E (Zeo...¹O₂) - E (Zeo...³O₂)

^c Entre paréntesis diferencia con respecto al O₂ aislado

Por otro lado, CuCHA interacciona fuertemente con los dos estados singletes, por lo que, después de la adsorción, la estabilización es de alrededor de 23.2 kJ mol^{-1} y $104.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ respectivamente. En este caso, se determinó una transferencia de carga desde el cobre al O_2 y por tanto es de esperar, que la estabilización de los estados electrónicos sea mayor.

*Fois y col.*²⁷¹ estudiaron oxidaciones dentro de cajas de sodalitas mediante métodos de dinámica molecular de *Carr-Parrinello*, sus resultados también sugieren una reducción de la diferencia de energía triplete-singlete en la molécula de O_2 .

De manera general, mediante estos resultados, se muestra como las zeolitas constituyen un medio propicio para llevar a cabo reacciones de fotoxidación en sus cavidades.

3.3.4 Estudio de las propiedades espectroscópicas de alquenos en cavidades de zeolitas. Espectro UV-Vis del sistema propeno-zeolita mediante CNDOL

Las reacciones de oxidación de zeolitas ocurren también en presencia de energía luminosa. Con vistas a obtener información acerca de la interacción de la luz con el sistema propeno-zeolita, se realizó una modelación de los espectros mediante la aproximación CNDOL, desarrollada en nuestro laboratorio. Primeramente se calcularon diferentes distribuciones del átomo de Al entre los 3 anillos variando la relación Si/Al desde 17 hasta 2. Todas las estructuras no equivalentes generadas fueron optimizadas por métodos semiempíricos y se calcularon distribuciones de Boltzman en cada caso.

Para el modelo Z171 ($\text{Si}_{17}\text{AlO}_{42}\text{H}_{13}$), se encontró solo una estructura de mínimo para el sistema, donde el átomo de Al está localizado en el anillo superior del modelo. Cuando se construyeron los modelos de Z162 ($\text{Si}_{16}\text{Al}_2\text{O}_{42}\text{H}_{14}$) con dos átomos de Al en sustitución de dos de Si y se llevaron a cabo todas las posibles combinaciones, se encuentran dos estructuras de mínimo posibles. Las otras obtenidas no contribuyen significativamente a la función de partición molecular. Para Z153 ($\text{Si}_{15}\text{Al}_3\text{O}_{42}\text{H}_{15}$), se encuentran 4 estructuras que caen en el rango de 0-6 kJ/mol de energía relativa. Estas corresponden a diferentes distribuciones de un Al en un anillo del extremo y otro con dos Al en el otro anillo del extremo. Se observan tres mínimos entre 0-5.5 kJ/mol de energía relativa para el modelo Z144 ($\text{Si}_{14}\text{Al}_4\text{O}_{42}\text{H}_{16}$). Los átomos de Al están localizados en los anillos de los extremos en combinaciones de 3-1 y 2-2. La estructura de Z135 ($\text{Si}_{13}\text{Al}_5\text{O}_{42}\text{H}_{17}$), muestra solo una estructura preferencial para el mínimo y los Al es-

tán ubicados como era de esperar, en los anillos de los extremos. Finalmente para Z126 ($\text{Si}_{12}\text{Al}_6\text{O}_{42}\text{H}_{18}$), se obtiene también solo un mínimo definido.

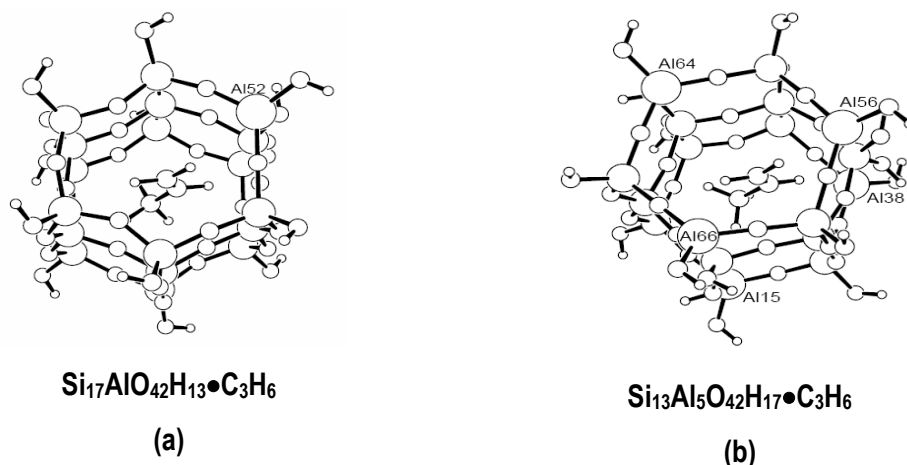


Figura 3.17 Estructura de mínimo de energía obtenida al nivel semiempírico para dos modelos de zeolitas.

Como regla general, los tetraedros de Al estabilizan los modelos de zeolitas cuando están ubicados lo más separadamente posible entre ellos. Esto corrobora la conocida regla de Lowenstein.

Después de encontrar las estructuras de mínima energía más apropiadas para los modelos de zeolitas, se procedió a introducir la molécula de propeno y se optimizó todo el sistema (Fig. 3.17). Primeramente se calcularon los espectros UV-Vis del modelo de zeolita y del propeno por separado, con el fin de analizar posteriormente, como se afectaban los estados electrónicos del sistema interactuante en comparación con los sistemas aislados.

Los cálculos de las excitaciones electrónicas CNDOL están resumidos en la Tabla 3.25. Se refleja como el efecto supramolecular cambia la absorción UV-Vis del propeno incluido en la cavidad de zeolita, resultados similares se reportan en la literatura en el caso del eteno.¹⁹¹ Solo reportamos las energías de excitación electrónicas más importantes (la primera transición y la transición más intensa).

La absorción del propeno aislado muestra dos bandas en UV del vacío a 195.3 nm (6.34 eV) con una baja intensidad ($f = 0.0001$) y una banda más intensa que aparece a 161.3 nm (7.69 eV). Por otro lado, todos los modelos de zeolitas muestran transiciones en el UV lejano. Sin embargo, una nueva banda de

absorción aparece en el visible o UV-cercano cuando la molécula de propeno es incluida en la cavidad de la zeolita. Cuando el propeno esta en el modelo Z171, la banda se desplaza hacia el UV cercano y el sistema absorbe a 282 nm (4.4 eV). Cuando introducimos el propeno dentro de zeolitas con baja relación Si/Al, la absorción aparece aun más perturbada. Si la relación Si/Al se aproxima a la existente en las zeolitas comunes, por ejemplo la correspondiente a la zeolita tipo Y (Si/Al=2), el sistema absorbe en el visible.

Cuando calculamos las transiciones electrónicas considerando Z162•C₃H₆ y Z153•C₃H₆ con dos y tres átomos de aluminio, aparecen a 349 nm y 403 nm. En el caso de Z144•C₃H₆ y Z135•C₃H₆, se observa que casi llegan al rango del visible (387 nm, 392 nm). Finalmente, con la inclusión de 6 átomos de aluminio al sistema, Z126•C₃H₆, la primera banda aparece a 473 nm, en la región visible del espectro. Para este caso, dos o más bandas aparecen en las regiones del visible y del UV cercano (400 nm, 327 nm) respectivamente. Esto es consistente con el hecho que presentan algunas zeolitas donde se manifiestan transiciones de transferencia de carga entre el alqueno y la zeolita.^{192,193} Podemos concluir además que el número de átomos de Aluminio presentes en la estructura de la zeolita modifica los estados electrónicos de todo el sistema y produce consecuentemente cambios observables en el espectro UV-Vis.

La naturaleza *a priori* del Hamiltoniano CNDOL, brinda la posibilidad de hacer interpretaciones del origen de las bandas obtenidas para sistemas de muchos átomos. En todos los casos, verificamos transiciones preferiblemente de origen $\sigma\text{-}\sigma^*$, involucrándose los orbitales frontera (el HOMO, localizado sobre la molécula de propeno y el LUMO perteneciente a la caja de zeolita). Es importante tener en cuenta que el modelo propeno-zeolita tiene una estructura tridimensional y los orbitales σ pueden mostrar paralelismo espacial con los orbitales π en otra parte de la molécula. Se observa claramente que la diferencia de energía de la banda entre el HOMO y el LUMO decrece en comparación con los sistemas aislados.

Tabla 3.25 Excitaciones electrónicas calculadas de estados singletes mediante el *Hamiltoniano* CNDOL.

Modelos	E (ev)	λ (nm)	f	Modelos	E (ev)	λ (nm)	f	Si/Al
Z171	10.8	115	0.0039	Z171•C ₃ H ₆	3.7	331	0.0001	17
	13.3	93	0.0161		4.4	282	0.0255	
Z162	10.3	120	0.0001	Z162• C ₃ H ₆	3.6	349	0.0002	8
	13.9	90	0.0246		4.2	294	0.0277	
Z153	10.2	122	0.0001	Z153•C ₃ H ₆	3.1	403	0.0198	5
	12.7	98	0.0166		3. 6	348	0.0002	
Z144	10.3	121	0.0001	Z144 •C ₃ H ₆	3.2	387	0.0011	3.5
	12.8	97	0.0270		4.9	252	0.0314	
Z135	10.3	120	0.0001	Z135 •C ₃ H ₆	3.2	392	0.0011	2.6
	12.7	98	0.0236		3.3	378	0.0252	
Z126	10.9	114	0.0003	Z126 •C ₃ H ₆	2.6	473	0.0008	2
	13.6	91	0.0331		3.1	400	0.0031	
					3.8	327	0.0430	
C ₃ H ₆	6.3	195	0.0001					
	7.7	161	0.1657					

^a λ es la longitud de la onda, E es la energía de cada transición y f es la fortaleza del oscilador para cada transición.

En el caso del Z153•C₃H₆, una contribución significativa (99%) de la transición a 403 nm está originada por una transferencia de carga desde el HOMO al LUMO. El LUMO de todo el sistema en este ambiente, aparece localizado fundamentalmente por los orbitales atómicos tipo s del H (el hidrógeno ácido perteneciente al óxido de aluminio), el átomo de Si (adyacente al Al) y oxígenos del modelo de zeolita. En el caso de Z144•C₃H₆, la primera banda de absorción aparece a 386 nm. Ésta corresponde fundamentalmente (96%) a una transición entre el HOMO localizado en el propeno y el LUMO localizado en los orbitales atómicos tipo s de átomos de H, Si y O de la zeolita, en los cuáles el tetraedro de Si esta adyacente a un tetraedro de Al.

El cluster $Z135 \bullet C_3H_6$ muestra una contribución importante (94%) de la transición, a 392 nm, a una transferencia de carga desde el HOMO al LUMO. El HOMO constituido por orbitales atómicos del propeno y el LUMO por orbitales atómicos de los átomos de H, Si, O del agregado de zeolita. La banda más intensa aparece en el UV cercano a 378 nm y está originada por una transferencia de carga entre el HOMO, hacia un orbital molecular deslocalizado en los átomos del modelo de zeolita.

Por último, en el caso del $Z126 \bullet C_3H_6$, la primera banda de absorción aparece en la región visible a 473 nm. Esta absorción esta originada (97%) entre el HOMO del propeno y el LUMO formado por combinación lineal de orbitales atómicos de los átomos H, Si y O que pertenecen al agregado de zeolita, la localización de los átomos de la estructura del aluminosilicato, es similar en todos los casos.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

En el presente trabajo de investigación se estudiaron modelos teóricos capaces de explicar la formación de silicatos y aluminosilicatos en presencia de agua y los procesos vinculados con la oxidación de alquenos, mediante la aplicación de diferentes metodologías, usando los métodos mecano-cuánticos de la química computacional. Esto permitió arribar a las siguientes conclusiones:

- Los *Hamiltonianos* semiempíricos pueden ser empleados, de manera general, para la modelación de sistemas zeolíticos, ya que reproduce la energética de las reacciones de condensación de silicatos y aluminosilicatos en fase gaseosa. Esto implica que se pueda alcanzar resultados cuánticos confiables en sistemas de escalas nanoscópicas que tienen interés práctico directo, pues los costos computacionales son moderados.
- Se encontró poco favorecida la formación de estructuras con puentes Al-O-Al, siendo consistente con la regla de Lowenstein. Por otro lado, la formación de los puentes de Si-O-Al muestra una fuerte preferencia energética. Estas consideraciones siguen siendo válidas aun con la presencia de moléculas de agua que simulan las condiciones de síntesis hidrotérmica de este tipo de materiales.
- En la aplicación de los procedimientos MMH, para la modelación del efecto del ambiente molecular sobre las estructuras de monómeros, dímeros y tetrámeros cíclicos, se obtuvieron especies estables según los valores de energía de asociación y energía libre de asociación con respecto a las especies separadas. Las interacciones del agua con los aluminatos y aluminosilicatos cargados son las más fuertes. Todo lo anterior esta en correspondencia con los comportamientos esperados, lo que valida positivamente los métodos originales utilizados.
- De manera general, la energía de interacción por molécula de agua decrece cuando el número de éstas se incrementa y no se observan cambios considerables después de 3 moléculas de agua en las unidades más elementales de aluminosilicatos.
- Los procedimientos MMH pueden ser utilizados para obtener información acerca de las reacciones de condensación. Las mismas aparecieron favorecidas por la hidratación desde el punto de vista termodinámico.
- Para el estudio de la interacción del O₂ en sus estados triplete y singlete con los modelos de zeolita, se demostró la importancia de corregir el BSSE para obtener valores confiables de energía de asociación en complejos débiles. Esta corrección debe hacerse, siempre que sea posible, durante el proceso de optimización geométrica.

- Los procedimientos ONIOM y periódicos DFT, pueden ser utilizados para describir la naturaleza y energía de asociación del O₂ en zeolitas intercambiadoras de H⁺, Na⁺ y Cu⁺.
- En el caso de los complejos de los modelos de zeolitas intercambiadores con H⁺ y Na⁺, con ³O₂ y el primer estado singlete del O₂, se obtienen estructuras controladas por interacciones con alta contribución dispersiva. Las energías obtenidas están en el mismo rango de los resultados experimentales. Para el caso de los complejos con ¹Σ_g⁺O₂ todas las estructuras resultantes presentan menores distancias, lo cual está asociado con una interacción más fuerte.
- Se demuestra la potencialidad de combinar el funcional B3LYP con la corrección de Grimme, cuando se quiere modelar adsorciones débiles en zeolitas, ya que no solo reproduce las principales tendencias, sino que predicen razonablemente la contribución dispersiva.
- Para el complejo ¹Σ_g⁺O₂-Cu3T se obtienen pequeñas distancias Cu···O y altas energías de asociación debido a una transferencia de carga desde el cobre al O₂.
- El efecto del ambiente zeolítico en la estabilización del oxígeno singlete ¹Σ_g⁺O₂ es importante, estando en el rango de 13.9 y 24 kJ mol⁻¹ para las zeolitas protónicas y sódica respectivamente y de alrededor de 104.2 kJ mol⁻¹ para las zeolitas intercambiadoras de Cu⁺, evidenciándose el propicio ambiente de zeolitas para llevar a cabo reacciones de fotooxidación.
- Los modelos adecuados para estudiar las reacciones de oxidación de alquenos en zeolitas deben incluir al menos, el anillo del canal donde la adsorción tomaría lugar.
- Mediante el *Hamiltoniano* aproximado CNDOL se obtuvieron bandas de absorción en el visible del propeno incluido en cavidades de zeolitas de baja relación Si/Al. En este sentido se produce una fuerte perturbación de los estados electrónicos del alqueno en la presencia de un medio altamente polar, mostrando un desplazamiento batocrómico asociado con una transferencia de carga entre los orbitales localizados en el propeno, hacia aquellos ubicados en el modelo de zeolita.

RECOMENDACIONES

RECOMENDACIONES

A medida que la disponibilidad de cómputo aumente, se podrán realizar estudios cada vez más complejos de los sistemas zeolíticos. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el presente trabajo, se proponen algunas recomendaciones que constituyen un paso posterior, en la modelación teórica de los problemas abordados.

En el estudio de la formación de cadenas de silicatos y aluminosilicatos mediante la metodología MMH, se podría extender su aplicación a reacciones de condensación de otros agregados con mayor complejidad y número de átomos, así como el efecto de las interacciones con otros tipos de solventes usados en estas síntesis, junto a la presencia de cationes de compensación y efecto del alto PH en el medio.

Por otra parte, en el estudio de los procesos vinculados a la oxidación de alquenos con O_2 en presencia de un ambiente zeolítico, sería interesante obtener los espectros electrónicos del complejo de transferencia de carga alqueno- O_2 , tanto en fase gaseosa, como en presencia de zeolita, ya que este es el paso inicial donde participa la luz y comparar los resultados obtenidos. En este sentido se deben usar los diferentes métodos desarrollados en la literatura para este fin. De igual manera, se podría proceder a la modelación del mecanismo de oxidación de alquenos con O_2 en fase gaseosa y en medio zeolítico y realizar las comparaciones pertinentes. El poder combinar este estudio usando diferentes tipos de alquenos, así como la combinación de distintas estructuras de zeolitas, como la CHA y la FAU y estudiar el efecto de ambas en estos procesos, serían aspectos también muy interesantes.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Phan, A.; Doonan, C. J.; Uribe-Romo, F. J.; Knobler, C. B.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43, 58.
- (2) Upadhyay, D. M.; Mishra, P. C. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2003**, 624, 201.
- (3) <http://ismm.edu.cu/index.php>. "Confirman potencialidades de Zeolita cubana en Tercer Taller Internacional sobre el tema", 2009.
- (4) Catlow, C. R. A.; Bromley, S. T.; Hamad, S.; Mora-Fonz, M.; Sokol, A. A.; Woodley, S. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 786.
- (5) Mora-Fonz, M. J.; Catlow, C. R. A.; Lewis, D. W. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2005**, 44, 3082.
- (6) Graaf, B. v. d.; Njo, S. L.; Simirnov, K. S. **2000**, Vol. 14, p 137.
- (7) Parshall, G. W.; Ittel, S. D. *Homogeneous Catalysis*, 1992.
- (8) Frei, H. *Science* **2006**, 313, 309.
- (9) Frei, H.; Blatter, F.; Sun, H. *CHEMTECH* **1996**, 26, 24.
- (10) Tung, C.-H.; Wu, L.-Z.; Zhang, L.-P.; Chen, B. *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 39.
- (11) Catlow, C. R. A. *Modelling of Structure and Reactivity in Zeolites*, 1992.
- (12) Catlow, C. R. A.; van Santen, R. A.; Smit, B. *Computer modeling of microporous materials*, 2004.
- (13) Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley: Chichester ; New York, ed., 1999.
- (14) Cramer, C. J. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, 2nd ed.; Wiley: Chichester, West Sussex, England; Hoboken, NJ, ed., 2004.
- (15) P.J.Ortiz; Pérez, C. S. *Elementos de Mecánica Cuántica y Estructura Atómica*; Facultad de Química, Universidad de la Habana, 1982.
- (16) Born, M.; Oppenheimer, R. *Annalen Der Physik* 1927; Vol. 84.
- (17) *Química Teórica y Computacional*, Castelló de la Plana: Publicaciones de la Universitat Jaume I, D. L. 2000 p. il ; cm. -(Ciències experimentals; 2) ed.
- (18) Roothaan, C. C. J. *Reviews of Modern Physics* **1951**, 23, 69.
- (19) Yamaguchi, K.; Jensen, F.; Dorigo, A.; Houk, K. N. *Chemical Physics Letters* **1988**, 149, 537.
- (20) Foster, J. M.; Boys, S. F. *Reviews of Modern Physics* **1960**, 32, 300.
- (21) Foresman, J. B.; Head-Gordon, M.; Pople, J. A.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 135.
- (22) Krishnan, R.; Schlegel, H. B.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 4654.
- (23) Moller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, 46, 618.
- (24) Pople, J. A.; Seeger, R.; Krishnan, R. *Int. J. Quant. Chem.* **1977**, 149.
- (25) Krishnan, R.; Pople, J. A. *Int. J. Quant. Chem.* **1978**, 14, 91.
- (26) Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev. B* **1964**, 136, B864.
- (27) Kohn, W.; Becke, A. D.; Parr, R. G. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 12974.
- (28) Kohn, W.; Sham, L. *J. Phys. Rev.* **1965**, 140, 1133.
- (29) Parr, R. G.; Yang, W. T. *Annual Review of Physical Chemistry* **1995**, 46, 701.
- (30) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.
- (31) Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- (32) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11623.

- (33) Sousa, S. F.; Fernandez, P. A.; Ramos, M. J. *Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 10439.
- (34) Grimme, S. *Journal of Computational Chemistry* **2006**, *27*, 1787.
- (35) Grimme, S. *Journal of Computational Chemistry* **2004**, *25*, 1463.
- (36) Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*; Dover Publications: Mineola, N.Y., 1996.
- (37) Vanduijneveldt, F. B.; Vanduijneveldtvanderijdt, J. G. C. M.; Vanlenthe, J. H. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1873.
- (38) Boys, S. F.; Bernardi, F. *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553
- (39) Hobza, P.; Havlas, Z. *Theoretical Chemistry Accounts* **1998**, *99*, 372.
- (40) Simon, S.; Bertran, J.; Sodupe, M. J. *Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 4359.
- (41) Simon, S.; Duran, M.; Dannenberg, J. J. *Journal of Physical Chemistry A* **1999**, *103*, 1640.
- (42) Paizs, B.; Suhai, S. *Journal of Computational Chemistry* **1998**, *19*, 575.
- (43) Mayer, I. *Int. J. Quant. Chem.* **2004**, *100*, 559.
- (44) Dewar, M. J. S.; Thiel, W. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)* **1977**, *46*, 89.
- (45) Ridley, J.; Zerner, M. *Theoretica Chimica Acta* **1973**, *32*, 111.
- (46) Del Bene, J.; Jaffe, H. H. *Journal of Chemical Physics* **1968**, *48*, 4050.
- (47) Thiel, W. *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103*, 1413.
- (48) Stewart, J. J. P. *Journal of Computational Chemistry* **1989**, *10*, 221.
- (49) Stewart, J. J. P. *Journal of Computational Chemistry* **1991**, *12*, 320.
- (50) Stewart, P. J. *Comp. Chem.* **1989**, *10*, 209.
- (51) Montero, L. A.; Alfonso, L.; Alvarez, J. R.; Perez, E. *International Journal of Quantum Chemistry* **1990**, *37*, 465.
- (52) Pople, J. A.; Beveridge, D. L. *Approximate Molecular Orbital Theory*; McGraw-Hill, New York, 1970.
- (53) Padrón-García, J. A.; Crespo-Otero, R.; Hernández-Rodríguez, E. W.; Garriga, P.; Montero, L. A.; García-Piñeiro, J. C. *Proteins* **2004**, *57*, 392.
- (54) Montero, L. A.; Esteva, A. M.; Molina, J.; Zapardiel, A.; Hernandez, L.; Marquez, H.; Acosta, A. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 12023.
- (55) Namuangruk, S.; Pantu, P.; Limtrakul, J. *Chem. Phys. Chem.* **2005**, *6*, 1333.
- (56) Namuangruk, S.; Tantanak, D.; Limtrakul, J. J. *Mol. Cat. A: Chemical* **2006**, *256*, 113.
- (57) Yuan, S.; Shi, W.; Li, B.; Wang, J.; Jiao, H.; Li, Y.-W. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 2594.
- (58) Morokuma, K. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2003**, *24*, 797.
- (59) Car, R.; Parrinello, M. *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55*, 2471.
- (60) Vondele, J. V.; Krack, M.; Mohamed, F.; Parrinello, M.; Chassaing, T.; Hutter, J. *Computer Physics Communications* **2005**, *167*, 103.
- (61) Saukkoriipi, J.; Laasonen, K. *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 993.
- (62) Crespo-Otero, R.; Pérez-Badell, Y.; Padrón-García, J. A.; Montero-Cabrera, L. A. *Theoretical Chemistry Accounts* **2007**, *118*, 649.
- (63) Montero, L. A.; Molina, J.; Fabian, J. *International Journal of Quantum Chemistry* **2000**, *79*, 8.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (64) Codorniu-Hernandez, E.; Mesa-Ibérico, A.; Hernandez-Santiesteban, R.; Montero-Cabrera, L. A.; Martinez-Luzardo, F.; Santana-Romero, J. L.; Borrmann, T.; Stohrer, W.-D. *International Journal of Quantum Chemistry* **2005**, *103*, 82.
- (65) Bader, R. F. W. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893.
- (66) Rozas, I.; Alkorta, I.; Elguero, J. J. *Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11154.
- (67) Dyer, A. Zeolites. In *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*; King, R. B., Ed.; John Wiley and Sons: Chichester, 1994; Vol. 8; pp 4363.
- (68) Corma, A. *Journal of Catalysis* **2003**, *216*, 298.
- (69) Corma, A. *Chemical Reviews* **1997**, *97*, 2373.
- (70) J.M.Newsan Zeolites, "Solid State Chemistry Compounds"; Oxford Science Pub., 1992; Vol. 7.
- (71) Calligaris, M.; Nardin, G.; Randaccio, L. *Zeolites* **1984**, *4*, 251.
- (72) Calligaris, M.; Nardin, G.; Randaccio, L. *Zeolites* **1983**, *3*, 205.
- (73) Mortier, W. J.; Pluth, J. J.; Smith, J. V. *Materials Research Bulletin* **1977**, *12*, 241.
- (74) Graaf, B. v. d.; Njo, S. L.; Simirnov, K. S. "Introduction to zeolite modeling". *Reviews in Computational Chemistry*, 2000; Vol. 14.
- (75) Salvador, A. R. R.; Lewis, D. W.; Soneira, J. R.; Fuentes, G. R.; Sierra, L. R.; Catlow, C. R. A. *J. Phys. Chem.* **1998**, *102* 8417.
- (76) Catlow, C. R. A.; Coombes, D. S.; Lewis, D. W.; Pereira, J. C. G. *Chem. Mat.* **1998**, *10*, 3249.
- (77) Catlow, C. R. A.; George, A. R.; Freeman, C. M. *Chem. Commun.* **1996**, 1311, 3249.
- (78) Evleth, E. M.; Kassab, E.; Jessri, H.; Allavena, M.; Montero, L.; Sierra, L. R. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 11368.
- (79) Zwiijnenburg, M. A.; Bromey, S. T.; van Alsenoy, C.; Maschmeyer, T. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 12376.
- (80) Pérez-Badell, Y.; Solans-Monfort, X.; Sodupe, M.; Montero, L. A. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*, 442.
- (81) Barrer, R. M. *Hydrothermal chemistry of zeolites*; Academic Press, London, 1982.
- (82) Szostak, R. *Molecular Sieves - Principles of Synthesis and Identification*, 2nd ed.; Blackie: London ed., 1998.
- (83) Mora-Fonz, M. J.; Catlow, C. R. A.; Lewis, D. W. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 18155.
- (84) Cundy, C. S.; Cox, P. A. *Chemical Review* **2003**, *103*, 663.
- (85) Han, O. H.; Kim, C. S.; Hong, S. B. *Int. Ed. Angew. Chem.* **2002**, *41*, 469.
- (86) Albery, A. "Crystal chemistry of Si-Al distribution in natural zeolites"; Instituto di Mineralogia, Università di Ferrara, Italy., 1991.
- (87) Loewenstein, W. *Am. Mineral.* **1954**, *39*, 92.
- (88) Dempsey, E.; Kuehl, G. H.; Olson, D. *J. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 387.
- (89) Schroeder, K. P.; Sauer, J. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6579.
- (90) Slaughter, M.; Yu, J.-Y. Binding Energies and Structural Properties of the Heulandite-Clinoptilolite Series. Zeolite '93: 4th International Conference on the Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites.
- (91) Halstead, P. E.; Moore, A. E.; . *J. Appl. Chem.* **1962**, *12*, 413.
- (92) Macedonia, M. D.; Moore, D. D.; Maginn, E. J.; Olken, M. M. *Langmuir* **2000**, *16*, 3823.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (93) Bell, R. G.; R.A, J.; C.R.A., C. *Zeolites* **1992**, 12, 870.
- (94) Mellot-Draznieks, C.; Buttefey, S.; Boutin, A.; Fuchs, A. H. *Chem. Commun.* **2001**, 21, 2200.
- (95) Lewis, D. W.; Catlow, C. R. A.; Thomas, J. M. *J. Chem. Soc. Faraday Discuss.* **1997**, 106, 451.
- (96) Catlow, C. R. A.; Coombes, D. S.; Lewis, D. W.; Pereira, J. C. G. *Chem. Mater.* **1998**, 10, 3249.
- (97) Moravetski, V.; Hill, J. R.; Eichler, U.; Cheetham, A. K.; Sauer, J. J. *Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 13015.
- (98) Pereira, J. C. G.; Catlow, C. R. A.; Price, G. D. *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 3252.
- (99) Chatterjee, A.; Vetrivel, R. *J. Mol. Catal. A* **1996**, 106, 75.
- (100) Bolis, V.; Busco, C.; Ugliengo, P. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 14849.
- (101) Zygmunt, S. A.; Curtiss, L. A.; Iton, L. E. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 3034.
- (102) Krossner, M.; Sauer, J. *J. Phys. Chem. B* **1996**, 100, 6199.
- (103) Solans-Monfort, X.; sodupe, M.; Mó, O.; Yáñez, M.; Elguero, J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 19301.
- (104) Verstraelen, T.; Szyja, B. M.; Lesthaeghe, D.; Declerck, R.; Speybroeck, V. V.; Waroquier, M.; Jansen, A. P. J.; Aerts, A.; Follens, L. R. A.; Martens, J. A.; Kirschhock, C. E. A.; Santen, R. A. v. *Top Catal* **2009**, 52, 1261.
- (105) Cundy, C. S.; Cox, P. A. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 663.
- (106) Haase, F.; Saber, J. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 3083.
- (107) Pereira, J. C. G.; Catlow, C. R. A.; Price, G. D.; Almeida, R. M. *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **1997**, 8, 55.
- (108) Trinh, T. T.; Jansen, A. P. J.; Santen, R. A. v.; Meijer, E. J. *Journal of Physical Chemistry C Letters* **2009**, 113, 2647.
- (109) Sheldon, R. A.; Dakka, J. *Catal. Today* **1994**, 19, 215.
- (110) Ellis, P. E.; Lynons, J. E. *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 105, 181.
- (111) Lyons, J. E.; Ellis, P. E. Chapter 10. In *In Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations*; Sheldon, R. A. Marcel Dekker: New York, 1994.
- (112) Sun, H.; Blatter, F.; Frei, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6873.
- (113) Blatter, F.; Sun, H.; Frei, H. *Catal. Lett.* **1995**, 35, 1.
- (114) Panov, A. G.; Larsen, R. G.; Totah, N. I.; Larsen, S. C.; Grassian, V. H. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 5706.
- (115) Calero, S.; Dubbeldam, D.; Krishna, R.; Smit, B.; Vlugt, T. J. H.; Denayer, J. F. M.; Martens, J. A.; Maesen, T. L. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 11377.
- (116) Simperler, A.; Bell, R. G.; Philippou, A.; Anderson, M. W. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 10944.
- (117) Plevet, J.; Di Renzo, F.; F., F.; G., C. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 10340.
- (118) Rao, V. J.; Perlstein, D. L.; Robbins, R. J.; Lakshminarasimhan, P. H.; Kao, H.-M.; Grey, C. P.; Ramamurthy, V. *Chem. Commun* **1998**, 269.
- (119) Partridge, H.; Bauschlicher, C. W.; Langhoff, S. R.; Taylor, P. R. *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 8292.
- (120) Schweitzer, C.; Schmidt, R. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1685.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (121) Paterson, M. J.; Christiansen, O.; Jensen, F.; Ogilby, P. R. *Photochemistry and Photobiology* **2006**, 82, 1136.
- (122) Krylova, I. V. *Russian Journal of Physical Chemistry A, Focus on Chemistry* **2007**, 81, 13.
- (123) Bates, S.; Dwyer, J. *J Phys Chem B* **1993**, 97, 5897.
- (124) Garrone, E.; Kazansky, V. B.; Kustov, L. M.; Senchenya, I. N.; Sauer, J.; Ugliengo, P. *J Phys Chem B* **1992**, 96, 1040.
- (125) Wakabagashi, F.; Kondo, J. N.; Domer, K. W. a.; Hirose, C. *J. Phys. Chem. A* **1993**, 97, 10761.
- (126) Peter, S. A.; Sebastian, J.; Jasra, R. V. *Ind Eng Chem Res* **2005** 44, 6856.
- (127) Jousse, F.; Cohen de Lara, E. *J. Phys. Chem. A* **1996**, 100, 238.
- (128) Liu, H.; Kao, H.-M.; Grey, C. P. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 4786.
- (129) Shen, D.; Bülow, V.; Jale, S. R.; Fitch, F. R.; Ojo, A. F. *Microporous and Mesoporous Materials* **2001**, 48, 211.
- (130) Tejerina, B.; Gordon, M. S. *J Phys Chem B* **2002** 106, 11764.
- (131) Feuerstein, M.; Accordi, R. J.; Lobo, R. F. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 10282.
- (132) Plevart, J.; Menorval, L. C. d.; Renzo, F. D.; Fajula, F. *J. Phys. Chem. B* **1992**, 102, 3412.
- (133) Salla, I.; Salagre, P.; Cesteros, Y.; Medina, F.; E., S. J. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 5359.
- (134) Wakabagashi, F.; Kondo, V.; Domer, K.; Hirose, C. *Microporous Materials* **1997**, 8, 29.
- (135) Wakabagashi, F.; Kondo, J. N.; Domer, K.; Hirose, C. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 4154.
- (136) Wakabayashi, F.; Fujimo, T.; Kondo, J. N.; Domen, K.; Hirose, C. *J. Phys. Chem. A* **1995**, 99, 14805.
- (137) Mikosch, H.; Uzunova, E. L.; Nikolov, G. S. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 11119.
- (138) Papai, I.; Goursot, A.; Fajula, F.; Plee, D.; Weber, J. *Journal of Physical Chemistry* **1995**, 99, 12925.
- (139) Solans-Monfort, X.; Branchadell, V.; Sodupe, M. *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, 106, 1372.
- (140) Peirs, J. C.; DeProft, F.; Baron, G.; VanAlsenoy, C.; Geerlings, P. *Chemical Communications* **1997**, 531.
- (141) Chen, N.; Yang, R. T. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1996**, 35, 4020.
- (142) Kopylov, V. B.; Yakovlev, I. A. *Russ. J. Gen. Chem.* **2001**, 71, 639.
- (143) Gaffney, T. R. *Current Opinion in Solid State & Materials Science* **1996**, 1, 69.
- (144) Savitz, S.; Myers, A. L.; Gorte, R. J. *Microporous and Mesoporous Materials* **2000**, 37, 33.
- (145) Sauer, J.; Ugliengo, P.; Garrone, E.; Saunders, V. R. *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2095.
- (146) Pelmeshnikov, A. G.; Morosi, G.; Gamb, A. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 7422.
- (147) Ugliengo, P.; Ferrari, A. M.; Zecchina, A.; Garrone, E. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100 3632.
- (148) Beckmann, J.; Grabowsky, S. *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 2011.
- (149) Salazar, M. F.; Peruchena, M. *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 7848.
- (150) Gibbs, G. V.; Jayatilaka, D.; Spackman, M. A.; Cox, D. F.; Rosso, K. M. *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 12678.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (151) Kyrilidis, A.; Cook, S. J.; Chakraborty, A. K.; Bell, A. T.; Theodorou, D. N. *J. Phys. Chem* **1995**, 99, 1505.
- (152) Kramer, G. J.; de Man, A. J. M.; van Santen, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6435.
- (153) Okulik, N. B.; Diez, R. P.; Jubert, A. H. *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 6225.
- (154) Kuriyama, Y.; Ogilby, P. R.; Mikkelsen, K. V. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11918.
- (155) Clennan, E. L.; Sram, J. P. *TETRAHEDRON Lett.* **2000**, 56, 6945.
- (156) Clennan, E. L.; Sram, J. P.; Pace, A.; Vincer, K.; White, S. J. *Org. Chem.* **2002**, 67, 3975.
- (157) Scaiano, J. C.; Garcia, H. *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 783.
- (158) Li, X. Y.; Ramamurthy, V. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, 118, 10666.
- (159) Ramamurthy, V.; Lakshminarasimhan, P.; Grey, C. P.; Johnston, L. J. *Chemical Communications* **1998**, 2411.
- (160) Ramamurthy, V.; Shailaja, J.; Kaanumalle, L. S.; Sunoj, R. B.; Chandrasekhar, J. *Chemical Communications* **2003**, 1987.
- (161) Clennan, E. L. Mechanisms of oxygenations in zeolites. In *Advances in Physical Organic Chemistry*, 2008; Vol. 42; pp 225.
- (162) Clennan, E. L. *Tetrahedron* **2000**, 56, 9151.
- (163) Clennan, E. L.; Pace, A. *Tetrahedron* **2005**, 61, 6665.
- (164) Corma, A.; Garcia, H. *Chemical Communications* **2004**, 1443.
- (165) Stratakis, M.; Orfanopoulos, M. *Tetrahedron* **2000**, 56, 1595.
- (166) Tung, C. H.; Wu, L. Z.; Zhang, L. P.; Chen, B. *Accounts of Chemical Research* **2003**, 36, 39.
- (167) Kaanumalle, L. S.; Shailaja, J.; Robbins, R. J.; Ramamurthy, V. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry* **2002**, 153, 55.
- (168) Shailaja, J.; Sivaguru, J.; Robbins, R. J.; Ramamurthy, V.; Sunoj, R. B.; Chandrasekhar, J. *Tetrahedron* **2000**, 56, 6927.
- (169) Sivaguru, J.; Natarajan, A.; Kaanumalle, L. S.; Shailaja, J.; Uppili, S.; Joy, A.; Ramamurthy, V. *Accounts of Chemical Research* **2003**, 36, 509.
- (170) Stratakis, M.; Froudakis, G. *Organic Letters* **2000**, 2, 1369.
- (171) Maldotti, A.; Molinari, A.; Amadelli, R. *Chemical Reviews* **2002**, 102, 3811.
- (172) Kasuriya, S.; Namuangruk, S.; Treesukol, P.; Tirtowidjojo, M.; Limtrakul, J. *Journal of Catalysis* **2003**, 219, 320.
- (173) Limtrakul, J.; Nanok, T.; Jungsuttiwong, S.; Khongpracha, P.; Truong, T. N. *Chemical Physics Letters* **2001**, 349, 161.
- (174) Hansen, N.; Brueggemann, T.; Bell, A. T.; Keil, F. J. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112, 15402.
- (175) Namuangruk, S.; Pantu, P.; Limtrakul, J. *Journal of Catalysis* **2004**, 225, 523.
- (176) Smit, B. *Chemical Reviews* **2008**, 108, 4125.
- (177) Pidko, E. A.; van Santen, R. A. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, 2963.
- (178) Yang, X.; Toby, B. H.; Cambor, M. A.; Lee, Y.; Olson, D. V. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 7894.
- (179) Boronat, M.; Viruela, P. M.; Corma, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3300.
- (180) Limtrakul, J.; Nanok, T.; Jungsuttiwong, S.; Khongpracha, P.; Truong, T. N. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 349, 161.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (181) Kaanumalle, L. S.; Shailaja, J.; Robbins, R. J.; Ramamurthy, V. *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2002**, 153, 55.
- (182) Soscun, H.; Hernández, J.; Castellano, O.; Arrieta, F.; Ruetter, F.; Sierralta, A.; Machado, F.; Rosa-Brusin, M. *J. Mol. Catal. A: CHEMICAL* **2003**, 192, 63.
- (183) Shailaja, J.; Sivaguru, J.; Robbins, R. J.; Ramamurthy, V.; Sunoj, R. B.; Chandrasekhar, J. *TETRAHEDRON* **2000**, 56, 6927.
- (184) Montero, L. A. D., L. A.; Castillo, N. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 364, 176.
- (185) Clennan, E. L.; . *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2002**, 153, 55.
- (186) Ghandi, K.; Zahariev, F. E.; Wang, Y. A. *J. Phys Chem A* **2005**, 109, 7242.
- (187) Pidko, E. A.; van Santen, R. A. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 2963.
- (188) Vasenkov, S.; Frei, H. *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, 102, 8177.
- (189) Xu, J. *J. Phys. Chem B* **2005**, 109, 18361.
- (190) Ramamurthy, V. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Review* **2000**, 1, 145.
- (191) Montero, L. A.; Diaz, L. A.; Castillo, N. *Chemical Physics Letters* **2002**, 364, 176.
- (192) Ward, J. W. *J. Catal. Letter* **1968**, 10, 34.
- (193) Stamires, D. N.; Turkevich, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 749.
- (194) Rodriguez-Santiago, L.; Sierka, M.; Branchadell, V.; Sodupe, M.; Sauer, J. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120, 1545.
- (195) Solans-Monfort, X.; Branchadell, V.; Sodupe, M. *Journal of Physical Chemistry A* **2000**, 104, 3225.
- (196) Solans-Monfort, X.; Branchadell, V.; Sodupe, M.; Zicovich-Wilson, C. M.; Gribov, E.; Spoto, G.; Busco, C.; Ugliengo, P. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, 8278.
- (197) Sierralta, A.; Anez, R.; Brussin, M. R. *Journal of Catalysis* **2002**, 205, 107.
- (198) Solans-Monfort, X.; Sodupe, M.; Branchadell, V.; Sauer, J.; Orlando, R.; Ugliengo, P. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, 3539.
- (199) Dapprich, S.; Komaromi, I.; Byun, K. S.; Morokuma, K.; Frisch, M. J. *Journal of Molecular Structure-Theochem* **1999**, 461, 1.
- (200) Vreven, T.; Morokuma, K. *Journal of Computational Chemistry* **2000**, 21, 1419.
- (201) Civalleri, B.; Ferrari, A. M.; Llunell, M.; Orlando, R.; Merawa, M.; Ugliengo, P. *Chemistry of Materials* **2003**, 15, 3996.
- (202) Torres, F. J.; Civalleri, B.; Pisani, C.; Ugliengo, P. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, 10467.
- (203) Torres, F. J.; Ugliengo, P.; Civalleri, B.; Terentyev, A.; Pisani, C. *International Journal of Hydrogen Energy* **2008**, 33, 746.
- (204) Ugliengo, P.; Busco, C.; Civalleri, B.; Zicovich-Wilson, C. M. *Molecular Physics* **2005**, 103, 2559.
- (205) Krack, M.; Parrinello, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 2105.
- (206) Klamt, A. J.; . *Phys. Chem.* **1995**, 99, 2224.
- (207) Baldrige, K.; Klamt, A. *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 6622.
- (208) Montero, L. A.; Molina, J.; Fabian, J. *Int. J. Quant. Chem.* **2000**, 79, 8.
- (209) Montero, L. A. MOPAC6J package for molecular orbital calculations based in: Stewart JJP. MOPAC: A general molecular orbital package.; 6.0 ed. Havana, 2004.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (210) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; J. A. Montgomery, J.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. Gaussian 98, Revision A.7. In *Gaussian 98*; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, 1998.
- (211) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; J. A. Montgomery, J.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. Gaussian 03; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, 2003.
- (212) CP2K. The CP2K developers group, <http://cp2k.berlios.de/2004>.
- (213) Kerber, T.; Sierka, M.; Sauer, J. *Journal of Computational Chemistry* **2008**, 29, 2088.
- (214) Tuma, C.; Sauer, J. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, 8, 3955.
- (215) Rimola, A.; Sodupe, M.; Tosoni, S.; Civalieri, B.; Ugliengo, P. *Langmuir* **2006**, 22, 6593.
- (216) Rimola, A.; Sodupe, M.; Ugliengo, P. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129, 8333.
- (217) Rimola, A.; Tosoni, S.; Sodupe, M.; Ugliengo, P. *Chemphyschem* **2006**, 7, 157.
- (218) Dunne, J. A.; Mariwals, R.; Rao, M.; Sircar, S.; Gorte, R. J.; Myers, A. L. *Langmuir* **1996**, 12, 5888.
- (219) Gorte, R. J. *Catalysis Letters* **1999**, 62, 1.
- (220) Jentys, A.; Mukti, R. R.; Tanaka, H.; Lercher, J. A. *Microporous and Mesoporous Materials* **2006**, 90, 284.
- (221) Clark, L. A.; Sierka, M.; Sauer, J. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, 2136.
- (222) De Moor, B. A.; Reyniers, M. F.; Sierka, M.; Sauer, J.; Marin, G. B. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112, 11796.
- (223) Crespo-Otero, R.; Montero Luis, A.; Stohrer, W.-D.; Garcia de la Vega Jose, M. *Journal of Chemical Physics* **2005**, 123, 134107.
- (224) Konig, F. B.; Schonbohm, J.; Bayles, D. J. *Comp. Chem.* **2001**, 22, 545.
- (225) Becke, A. D. *Journal of Chemical Physics* **1993**, 98, 5648.
- (226) Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G. *Physical Review B* **1988**, 37, 785.
- (227) Hehre, W. J.; Ditchfie.R; Pople, J. A. *Journal of Chemical Physics* **1972**, 56, 2257.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (228) Harihara.Pc; Pople, J. A. *Theoretica Chimica Acta* **1973**, 28, 213.
- (229) Harihara.Pc; Pople, J. A. *Chemical Physics Letters* **1972**, 16, 217.
- (230) Schafer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R. *Journal of Chemical Physics* **1994**, 100, 5829.
- (231) Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *Journal of Chemical Physics* **1980**, 72, 650.
- (232) McLean, A. D.; Chandler, G. S. *Journal of Chemical Physics* **1980**, 72, 5639.
- (233) Jiang, N.; Yuan, S.; Wang, j.; Qin, Z.; Jiao, H. *J. Mol. Cat. A: Chemical* **2005**, 242, 105.
- (234) Solans-Monfort, X.; Bertran, J.; Branchadell, V.; Sodupe, M. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 10220.
- (235) Dewar, M. J. S.; Thiel, W. *Journal of the American Chemical Society* **1977**, 99, 4899.
- (236) Lesthaeghe, D.; De Sterck, B.; Van Speybroeck, V.; Marin, G. B.; Waroquier, M. *Angewandte Chemie-International Edition* **2007**, 46, 1311.
- (237) Catti, M.; Civalleri, B.; Ugliengo, P. *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, 104, 7259.
- (238) Civalleri, B.; Casassa, S.; Garrone, E.; Pisani, C.; Ugliengo, P. *Journal of Physical Chemistry B* **1999**, 103, 2165.
- (239) Pascale, F.; Ugliengo, P.; Civalleri, B.; Orlando, R.; D'Arco, P.; Dovesi, R. *Journal of Chemical Physics* **2002**, 117, 5337.
- (240) Dovesi, R.; Roetti, C.; Freyriafova, C.; Prencipe, M.; Saunders, V. R. *Chemical Physics* **1991**, 156, 11.
- (241) Saunders, V. R.; Dovesi, R.; Roetti, C.; Orlando, R.; Zicovich-Wilson, C. M.; Harrison, N. M.; Doll, K.; Civalleri, B.; Bush, I.; D'Arco, P.; Llunell, M. *CRYSTAL03 User's Manual* Torino, 2003.
- (242) Ugliengo, P.; Viterbo, D.; Chiari, G. *Kristallogr.* **1993**, 9, 207.
- (243) Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.* **1997**, 30, 565
- (244) L.R.Sierra; E.Kassab; E.Evleth; L.A.Montero. *Fol. Chim. Theoret. Lat.* **1994**, XXII, 61.
- (245) Sauer, J. *Chem. Rev.* **1989**, 89, 199.
- (246) Solans-Monfort, X.; Sodupe, M.; Mó, O.; Yáñez, M.; J., E. *J.Phys. Chem. B* **2005**, 109, 19301.
- (247) Simon, S.; Duran, M.; Dannenberg, J. J. *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 11024.
- (248) Jenkins, S.; Morrison, I. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 317, 97.
- (249) Smith, L. J.; Eckert, H.; Cheetham, A. K. *Chemistry of Materials* **2001**, 13, 385.
- (250) Smith, L. J.; Eckert, H.; Cheetham, A. K. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, 1700.
- (251) Smith, L. J.; Davidson, A.; Cheetham, A. K. *Catalysis Letters* **1997**, 49, 143.
- (252) Zheng, X.; Bell, A. T. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 5043.
- (253) Dedeczek, J.; Wicheterlová, B. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 629.
- (254) Zheng, X.; Zhang, Y.; Bell, A. T. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 13442.
- (255) Mulliken, R. S. *Journal of Chemical Physics* **1955**, 23, 1833.
- (256) Mikosch, H.; Uzunova, E. L.; St Nikolov, G. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, 11119.
- (257) Partridge, H.; Bauschlicher, C. W.; Sodupe, M.; Langhoff, S. R. *Journal of Chemical Physics* **1992**, 96, 7871.
- (258) Soussenjacob, J.; Tsakiris, J.; Delara, E. C. *Journal of Chemical Physics* **1989**, 91, 2649.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

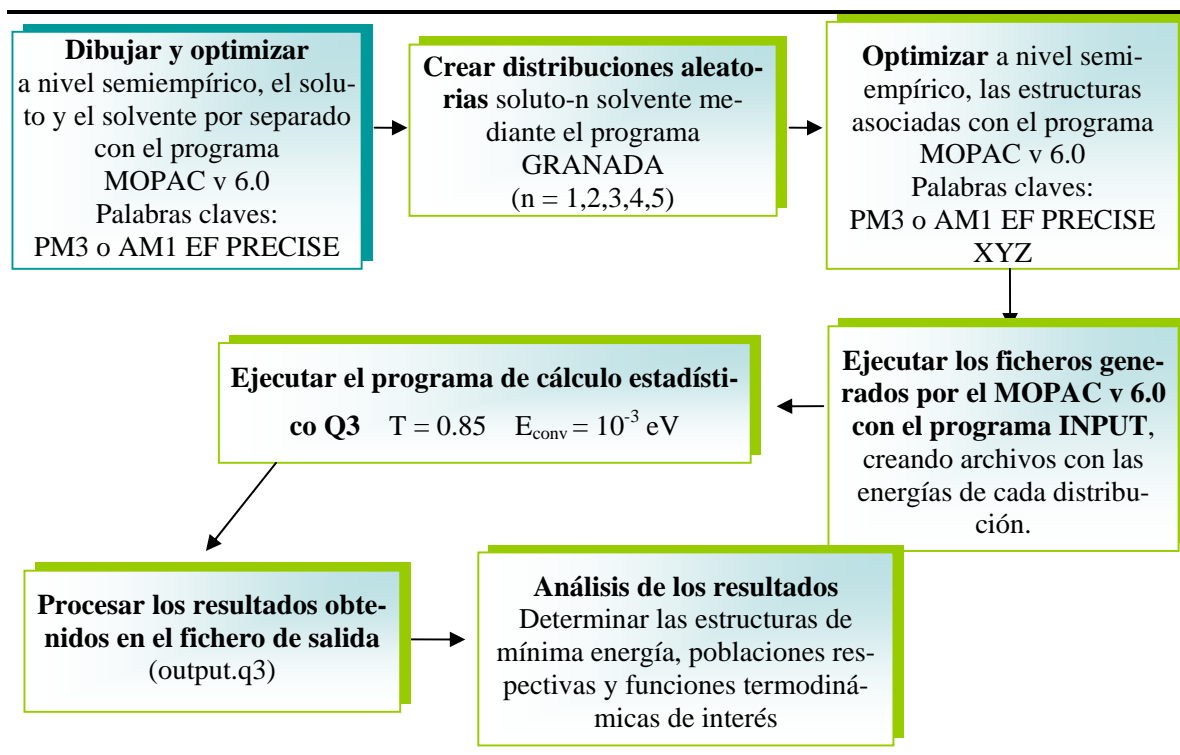
-
- (259) Gribov, E. N.; Cocina, D.; Spoto, G.; Bordiga, S.; Ricchiardi, G.; Zecchina, A. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, 8, 1186.
- (260) Wakabayashi, F.; Fujino, T.; Kondo, J. N.; Domen, K.; Hirose, C. *Journal of Physical Chemistry* **1995**, 99, 14805.
- (261) Wakabayashi, F.; Kondo, J. N.; Domen, K.; Hirose, C. *Microporous Materials* **1997**, 8, 29.
- (262) Wakabayashi, F.; Kondo, J. N.; Domen, K.; Hirose, C. *Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100, 4154.
- (263) Jousse, F.; Larin, A. V.; DeLara, E. C. *Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100, 238.
- (264) Koubi, L.; Blain, M.; deLara, E. C.; Leclercq, J. M. *E.C.C.C. 1 Computational Chemistry - F.E.C.S. Conference* **1995**, 330, 227.
- (265) Sierraalta, A.; Añez, R.; Brussin, M.-R. *J. Phys. Chem A* **2002**, 106, 6851.
- (266) Mirica, L. M.; Ottenwaelde, X.; Stack, T. D. P. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 1013.
- (267) Smeets, P. J.; Woertink, J. S.; Sels, B. F.; Solomon, E. I.; Scoonheydt, R. A. *Inorganic Chemistry* **2010**, 49, 3573.
- (268) Xu, X.; Goddard, W. A. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2002**, 99, 15308.
- (269) Slinger, T. G.; Cosby, P. C. *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 267.
- (270) Yamaguchi, K.; Jensen, F.; Dorigo, A.; Houk, K. N. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 149.
- (271) Fois, E.; Gamba, A.; Tabacchi, G. *Chemical Physics Letters* **2000**, 329, 1.

ANEXOS

ANEXO 1

RESUMEN DE LA METODOLOGÍA MMH

Esquema A1.1 Resumen de la metodología de Hipersuperficies de Múltiples Mínimos (MMH)



ANEXO 2

BSSE CALCULADO PARA LOS COMPLEJOS CON O₂ CON EL MÉTODO MP2.**Tabla A2.1** BSSE encontrado en los complejos silica-O₂ en la PES corregida y no corregida al nivel MP2/6-311G(d,p).

Complejos	BSSE _{nocorrPES} ^a	BSSE _{corrPES} ^b	BSSE _{corrPES} MP2/6-311++g(2d,2p) ^c
³ O ₂ ...H ₄ SiO	4.78	2.72	1.89
³ O ₂ ...H ₄ SiO ₄	5.86	2.98	2.43
¹ Δ _g O ₂ ...H ₄ SiO	5.14	4.65	2.96
¹ Δ _g O ₂ ...H ₄ SiO ₄	8.70	5.94	4.26
¹ Σ _g ⁺ O ₂ ...H ₄ SiO	4.94	4.39	2.91
¹ Σ _g ⁺ O ₂ ...H ₄ SiO ₄	8.71	5.96	4.34

a. Error de superposición de base encontrado en la PES no corregida.

b. Error de superposición de base encontrado en la PES corregida.

c. Error de superposición de base al nivel MP2/6-311++G(2d,2p)//MP2/6-311G(d,p).

Tabla A2.2 BSSE encontrado en los complejos aluminosilicatos-O₂ en las PES corregida y no corregida al nivel MP2/6-311G(d,p).

Complejos	BSSE _{nocorrPES} ^a	BSSE _{corrPES} ^b	BSSE _{corrPES} MP2/6-311++g(2d,2p) ^c
³ O ₂ ... H ₇ SiAlO	5.15	3.09	2.64
³ O ₂ ... H ₉ Si ₂ AlO ₄	9.29	4.50	3.68
¹ Δ _g O ₂ ... H ₇ SiAlO	4.98	3.77	2.91
¹ Δ _g O ₂ ... H ₉ Si ₂ AlO ₄	9.68	4.37	3.61
¹ Σ _g ⁺ O ₂ ... H ₇ SiAlO	7.57	7.29	4.31
¹ Σ _g ⁺ O ₂ ... H ₉ Si ₂ AlO ₄	13.43	9.49	6.59

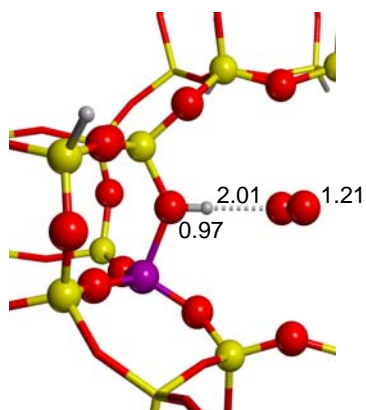
a. Error de superposición de base encontrado en la PES no corregida.

b. Error de superposición de base encontrado en la PES corregida.

c. Error de superposición de base al nivel MP2/6-311++G(2d,2p)//MP2/6-311G(d,p).

ANEXO 3

GEOMETRÍA OPTIMIZADA TENIENDO EN CUENTA LA CORRECCIÓN DE GRIMME



³O₂-H12T:48T_{grimme}

Figura A3.1 Estructura optimizada al nivel B3LYP+D:MND0 del complejo ³O₂-H12T:48T. Distancias en Å.

ANEXO 4

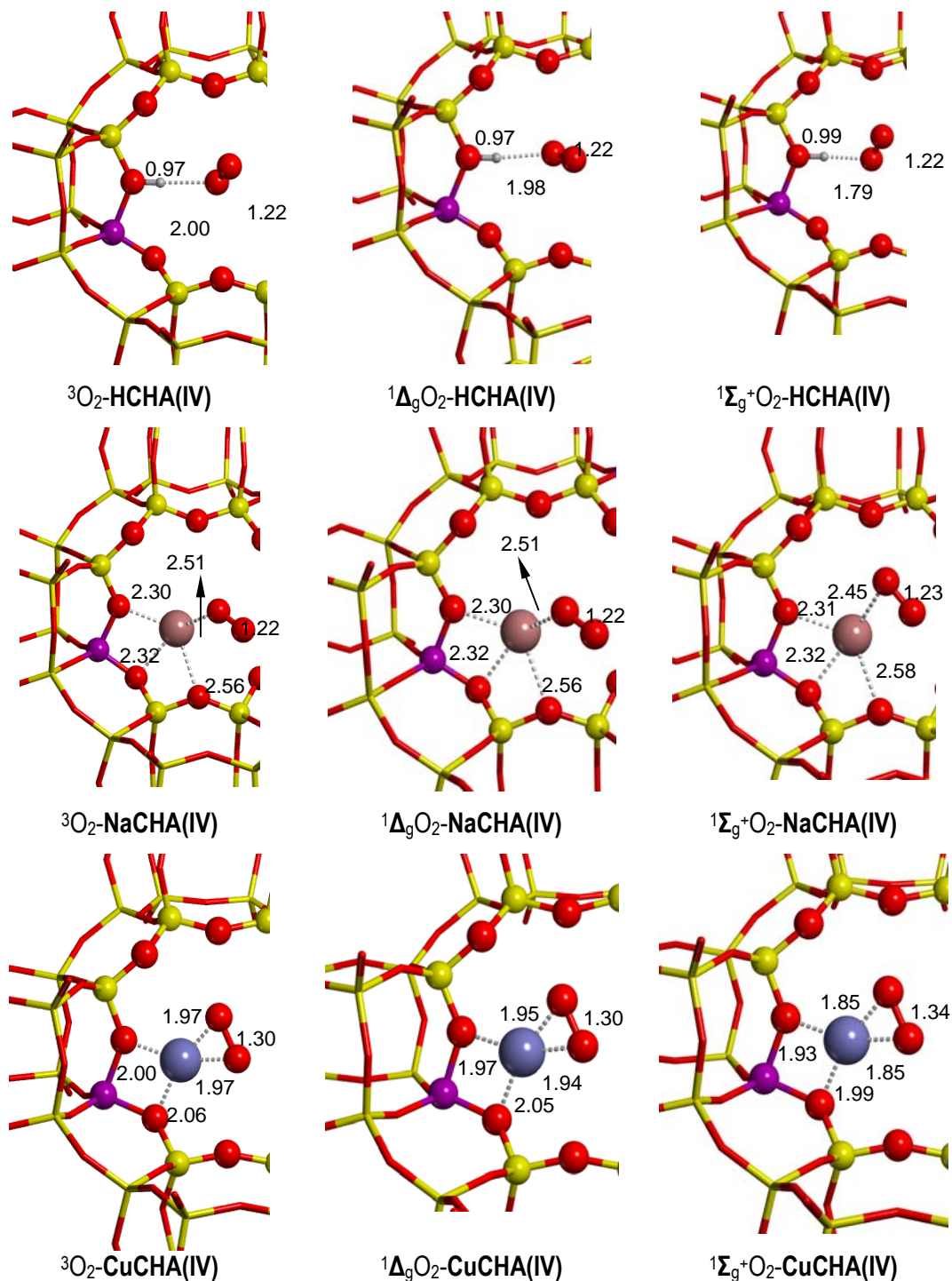
ESTRUCTURA DE LOS COMPLEJOS $^1\Delta_g$ O₂ y $^1\Sigma_g^+$ O₂ con MCHA (M= H⁺, Na⁺ o Cu⁺)

Figura A4.1 Estructuras optimizadas usando métodos periódicos, $^1\Delta_g$ y $^1\Sigma_g^+$ O₂-MCHA (M= H⁺, Na⁺ o Cu⁺). Distancias en Å

ANEXO 5

PRODUCCIÓN CIENTÍFICA DE LA AUTORA SOBRE EL TEMA DE LA TESIS

Publicaciones Internacionales:

1- **Yoana Pérez-Badell**, Xavier Solans-Monfort, Mariona Sodupe, Luis A. Montero, "A DFT periodic study on the interaction between O₂ and cation exchange chabazite MCHA (M=H⁺, Na⁺, Cu⁺): effects in the triplet-singlet energy gap", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12, (2), 442-452, **2010**.

2- **Yoana Pérez-Badell**, Rachel Crespo-Otero, Enrique Méndez-Vega, Luis A. Montero, "Molecular orbital model of the influence of interaction between O₂ and aluminosilicate sites on the triplet-singlet energy gap and reactivity", *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 28, 746-754, **2010**.

3- **Yoana Pérez-Badell**, Luis A. Montero, "Multiple Minima Hypersurfaces Studies of aluminosilicate hydration", *International Journal of Quantum Chemistry*, 110, (3), 586-594, **2010**.

4- Luis A. Montero, **Yoana Pérez-Badell**, Miguel J. Mora – Fonz, "An approach to hydration of model silicate materials by exploring their multiple minima hypersurfaces", *Journal of Physical Chemistry A*, 112, 2880-2887, **2008**.

5- **Yoana Pérez-Badell**, Luis A. Montero, Carlos Pérez, "Effect of the Si/Al distribution on the UV-Vis spectrum of propene-zeolite system. A theoretical approach", *Journal of Molecular Structure, THEOCHEM*, 769, 1-3, 77-82, **2006**.

Publicaciones Nacionales:

1- **Yoana Pérez-Badell**, Rachel Crespo, Luis A. Montero, W-Dieter Sthorer, "Singlet and triplet oxygen adsorption on acid zeolites. A theoretical approach." CD-ROM del VI Congreso Internacional de Química e Ingeniería Química, La Habana, Cuba, Octubre, **2006**. Publicación electrónica.

ISBN: 959-282-27-X

Eventos científicos nacionales e internacionales en los que se han presentado resultados de este trabajo

1. Fotociencia 2005, III Simposio de Fotobiología, Fotofísica y Fotoquímica, Instituto de Materiales y Reactivos para la Electrónica, Universidad de la Habana, Ciudad de la Habana, Cuba, Marzo de **2005**.
2. XXXI Congreso Internacional de Químicos Teóricos de Expresión Latina, Isla de Margarita, Venezuela, Octubre de **2005**.
3. Simposio Cuba-UK en química y ciencias de La vida, Universidad de la Habana, Ciudad de la Habana, Cuba, Enero de **2006**.
4. Cuarto Encuentro Internacional de Fotodinámica 2006, Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas, Ciudad de la Habana, Cuba, Febrero de **2006**.
5. XXXII Congreso Internacional de Químicos Teóricos de Expresión Latina, Túnez, Septiembre de **2006**.
6. VI Congreso Internacional de Química e Ingeniería Química, Ciudad de la Habana, Cuba, Octubre de **2006**.
7. III Simposio Internacional de Química (SIQ 07), Villa Clara, Cuba, Junio de **2007**.
8. XXXIII Congreso Internacional de Químicos Teóricos de Expresión Latina, Universidad de la Habana, La Habana, Cuba, Septiembre de **2007**.
9. Quinto Encuentro Internacional de Fotodinámica 2008, Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas, Ciudad de la Habana, Cuba, Febrero de **2008**.
10. VII SEADIMB, Universidad de la Habana, La Habana, Cuba, Agosto de **2009**.
11. VII Congreso Internacional de Química e Ingeniería Química, Ciudad de la Habana, Cuba, Octubre de **2009**.
12. Sexto Encuentro Internacional de Fotodinámica 2010, Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas, Ciudad de la Habana, Cuba, Febrero de **2010**.