

# APLICACIÓN DEL MODELO DE CLÚSTER 3T-DFT PARA LA RACIONALIZACIÓN DE LA CATÁLISIS HETEROGÉNEA EMPLEANDO H-ZSM-5 EN LA TRANSESTERIFICACIÓN DE ACETATO DE VINILO Y ALCOHOL ISOAMÍLICO.

Pablo Corregidor<sup>1\*</sup>, Emilce Ottavianelli<sup>2</sup>, Delicia Acosta<sup>1</sup>, Hugo Destéfanis<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Facultad de Ingeniería, Consejo de Investigaciones de la UNSa, Instituto de Investigaciones para la Industria Química (INIQUI-UNSa-CONICET), Universidad Nacional de Salta, Av. Bolivia 5150, 4400, Salta, Argentina.

<sup>2</sup>Facultad de Ciencias Exactas, Consejo de Investigaciones de la UNSa, Instituto de Investigaciones para la Industria Química (INIQUI-UNSa-CONICET), Universidad Nacional de Salta, Av. Bolivia 5150, 4400, Salta, Argentina.

\*e-mail: [pcorregidor@unsa.edu.ar](mailto:pcorregidor@unsa.edu.ar)

## Introducción.

La catálisis heterogénea es un fenómeno inherentemente nanoscópico con importantes consecuencias tecnológicas en la conversión de energía y producción de compuestos químicos. Actualmente, gran parte de las reacciones catalizadas se llevan a cabo en superficies nanoestructuradas, realizándose grandes esfuerzos teóricos y experimentales dedicados a entender dicho fenómeno. Un grupo de catalizadores heterogéneos con gran versatilidad en diversos procesos son las zeolitas, consideradas por muchos investigadores como “la piedra filosofal” de la química moderna. Estas, han encontrado numerosas aplicaciones en la catálisis heterogénea y particularmente, ZSM-5, un prototipo de zeolita nanoestructurada, posee reconocida participación en diversos procesos, tales como las reacciones de transesterificación [1,2].

En búsqueda de un mejor entendimiento acerca del comportamiento de las zeolitas como catalizadores, una poderosa herramienta la constituyen los métodos computacionales, que se utilizan con la finalidad de estudiar el comportamiento de sitios catalíticos, empleando aproximaciones mecano-cuánticas y reduciendo el estudio de la superficie del catalizador a clusters sencillos. En particular, se puede obtener información valiosa de las propiedades electrónicas locales y estructurales de la zeolita, como así también la superficie de energía potencial de la interacción con diferentes moléculas huéspedes. En este sentido, los cálculos mecánico-cuánticos resultan de gran utilidad contribuyendo al análisis de estructuras, estimación de la naturaleza y estabilidad relativa de intermediarios de reacción y estados de transición en reacciones cuyo estudio resultaría experimentalmente complicado.

Es nuestro objetivo, proponer un mecanismo de reacción para la alcoholólisis de acetato de vinilo (AcOvin) y alcohol isoamílico (IsoamOH), empleando un catalizador tipo H-ZSM-5 que permita sustentar la información experimental en la preparación de acetato de isoamilo (AcOIsoam).

## Metodología.

La reacción de transesterificación de AcOvin e IsoamOH (figura 1) se realizó a escala analítica en viales de vidrio, contenidos en sendos orificios de un bloque de Cu mantenido a 110 °C bajo agitación constante. La curva de conversión se determinó tomando alícuotas a diferentes tiempos y los componentes presentes fueron cuantificados mediante Cromatografía Gaseosa (CG) y caracterizados mediante CG acoplada a espectrometría de masas.



Figura 1. Transesterificación de AcOvin e IsoamOH.

Para el estudio teórico del mecanismo de reacción se utilizó el cluster 3T (figura 2) como modelo de sitio ácido para ZSM-5 [3]. El mismo se generó tomando la porción estructural apropiada de los datos cristalográficos del sólido.

El camino de reacción propuesto se estudió optimizando las geometrías del clúster 3T, reactivos, productos y especies intermediarias, aplicando la metodología de la Teoría del Funcional de la Densidad y empleando el funcional B3LYP con el conjunto de bases 6-311+G(d) que se incluye en el paquete computacional de Gaussian 09.[4] Los cálculos con inclusión de solvente (Tolueno) se efectuaron recurriendo al Método del Continuo Polarizable y se determinaron las frecuencias vibracionales de todas las especies optimizadas, con la finalidad de definir mínimos locales y puntos de ensilladuras en la Superficie de Energía Potencial (SEP). Los estados de transición fueron confirmados mediante observación de los desplazamientos atómicos en las respectivas frecuencias imaginarias. Cálculos de Coordenada Intrínseca de Reacción fueron efectuados para verificar las conexiones propuestas entre estados de transición y mínimos locales de la SEP.

### Resultados.

La curva de conversión determinada bajo las condiciones explicadas se aproxima al 35 % de conversión y permanece constante luego de varias horas de reacción.

La reacción de transesterificación es una reacción de Sustitución Nucleofílica del Acilo, por lo que inicialmente podría considerarse que la catálisis ácida transcurre mediante un mecanismo que implique la generación de un intermediario de tipo tetraédrico. Sin embargo, en concordancia con otros trabajos [5,6], este tipo de intermediario nunca pudo ser encontrado. Por esta razón, al igual que ocurre en otras alcoholisis [6], se estudió el ataque del alcohol siguiendo un mecanismo de tipo concertado (figura 3).

Los pasos para el camino propuesto consisten en: 1) adsorción del éster, 2) ataque nucleofílico del alcohol, 3) tautomerización del alcohol vinílico y 4) desorción de acetato de isoamilo. Los valores de Diferencia de Entalpía ( $\Delta H$ ) y Energías de activación ( $\Delta H_{act}$ ) se pueden observar en la figura 4. Según nuestro estudio, el mecanismo propuesto permite una interacción entre la zeolita y acetato de vinilo que se presenta como una primera etapa fuertemente exotérmica, resultando en una gran disminución de la energía del sistema, lo que facilita el posterior ataque nucleofílico por parte del alcohol. La desorción del producto se presenta como un paso endotérmico.

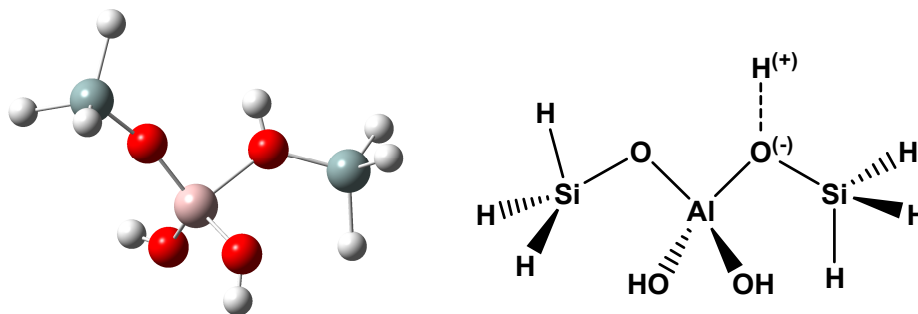


Figura 2. Modelo de clúster 3T empleado en los cálculos.

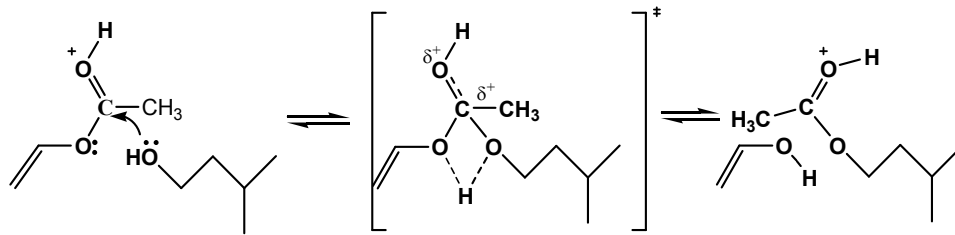


Figura 3. Etapa concertada en la alcoholísis catalizada por ácido entre AcOvin e IsoamOH (no se incluye el clúster-3T a fin de simplificar el esquema).

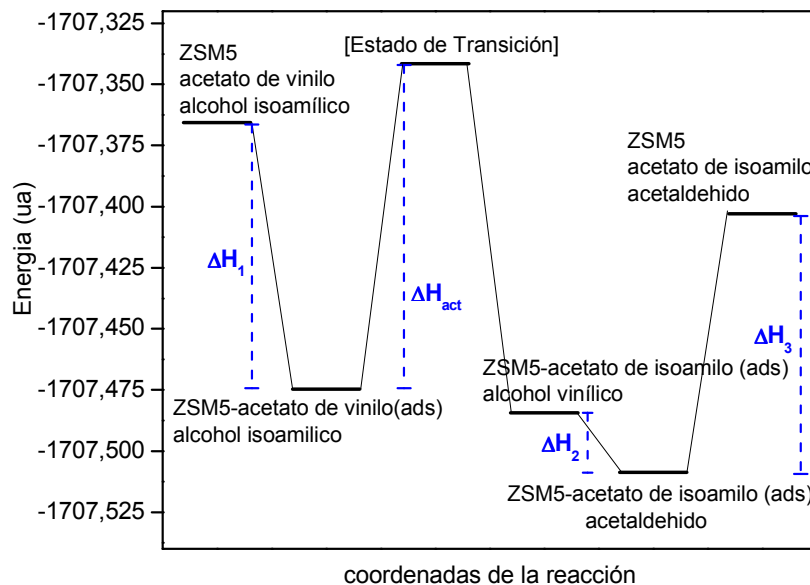


Figura 4. Diagrama de energía de la reacción (B3LYP/6-311+G(d)).

### Conclusiones.

La alcoholísis de AcOvin empleando IsoamOH ocurre irreversiblemente a 110 °C, empleando un catalizador heterogéneo del tipo H-ZSM-5. Del estudio teórico (B3LYP/6-311+G(d)) se puede concluir que no es factible la generación de un intermediario tetraédrico, sino que el mismo procede mediante un estado de transición tetraédrico que acontece de manera concertada con el ataque nucleofílico del alcohol. La interacción entre el éster y el cluster 3T genera un paso fuertemente exotérmico que favorece el posterior ataque por parte del alcohol.

### Referencias.

- [1] Shamshuddin, S.Z.M. y col. J. Mol. Catal. A. 273 (2007) 55.
- [2] Jothiramalingam, R. y col. ChemInform, 42 (2011).
- [3] Plank, C.J. y col. J. Colloid Sci. 2 (1947) 399.
- [4] Gaussian 09, Revision A1, Frisch, M. J. y col. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [5] Fox, J.M y col. J. Org. Chem. 69 (2004) 7317.
- [6] Zaramello, L. y col. Fuel 94 (2012) 473.