



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

---

---

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS  
EXTRACTIVAS

SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

**“SIMULACIÓN MOLECULAR DE LAS REACCIONES  
DE  
ISOMERIZACIÓN DE n-PARAFINAS”**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

CON ESPECIALIDAD EN INGENIERÍA  
QUÍMICA

**P R E S E N T A**

Diego Alejandro Espindola Velasco

**DIRECTOR DE TESIS**

Dr. Rogelio Sotelo Boyás



México D.F.

2015



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

SIP-14

*ACTA DE REVISIÓN DE TESIS*

En la Ciudad de  México, D. F.,  siendo las  18:00  horas del día  10  del mes de  Julio  del  2015  se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de  ESIQIE  para examinar la tesis titulada:

**“Simulación molecular de las reacciones de isomerización de n-parafinas**

Presentada por el alumno:

**ESPINDOLA**  
Apellido paterno

**VELASCO**  
Apellido materno

**DIEGO ALEJANDRO**  
Nombre(s)

Con registro: 

A	1	3	0	2	6	2
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

**MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACIÓN DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

**LA COMISIÓN REVISORA**

Director de tesis

DR. ROGELIO SOTELO BOYÁS

DR. OCTAVIO ELIZALDE SOLÍS

DR. SERGIO ODÍN FLORES VALLE



JORGE LUIS ROSAS TRIGUEROS

DRA. VIOLETA YASMÍN MENA CERVANTES  
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS  
SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

DR. ELÍAS RANGEL GALINAS



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

**CARTA CESIÓN DE DERECHOS**

En la Ciudad de México, D.F. el día 10 del mes de Julio del año 2015, el que suscribe DIEGO ALEJANDRO ESPINDOLA VELASCO alumno del Programa de Maestría en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Química con número de registro A130262, adscrito a la Sección de Investigación de la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, manifiesta que es el autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dr. Rogelio Sotelo Boyás y cede los derechos del trabajo titulado “SIMULACIÓN MOLECULAR DE LAS REACCIONES DE ISOMERIZACIÓN DE n-PARAFINAS”, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección [diego\\_dave@msn.com](mailto:diego_dave@msn.com). Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

\_\_\_\_\_  
DIEGO ALEJANDRO ESPINDOLA VELASCO  
Nombre y firma

## AGRADECIMIENTOS

Le doy gracias a Dios por todas las virtudes que me ha dado y por ponerme en mi vida a las personas adecuadas en mi vida.

Agradezco a mi director de tesis Dr. Rogelio Sotelo Boyás por sus enseñanzas, su paciencia y su apoyo total para la elaboración de la presente tesis.

Le agradezco a mi familia por el apoyo incondicional que desde siempre me ha brindado.

Agradezco al Consejo de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y al Instituto Politécnico Nacional (IPN) por ponerme los medios económicos y educativos para la realización de este trabajo.

<b>ÍNDICE</b>	<b>Página</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>9</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>12</b>
<b>CAPÍTULO I. GENERALIDADES</b>	<b>14</b>
1.1 La industria de la refinación de las gasolinas	15
1.2 Calidades de las gasolinas (número de octano)	18
1.3 Proceso de Hidroisomerización	20
1.3.1 Descripción	20
1.3.2 Catalizadores en los procesos de Isomerización de parafinas	21
1.3.2.1 Función ácida: Zeolitas	21
Zeolita Beta	22
Zeolita Mordenita	23
Zeolita ZSM-5	24
Propiedades más importantes de las zeolitas	24
Aplicaciones importantes de las Zeolitas	26
1.3.2.2 Función metálica	26
1.3.3 Química de la isomerización de parafinas	27
1.3.3.1 Mecanismo de reacción	28
1.3.3.2 Pasos elementales de isomerización	30
1.3.3.3 Paso elemental de escisión- $\beta$	31
1.3.3.4 Redes de reacciones para la hidroisomerización de parafinas C <sub>5</sub> y C <sub>6</sub> .	32
1.4 Concepto single-event	34
1.5 Modelado Microcinético	37
<b>CAPÍTULO 2. QUÍMICA COMPUTACIONAL</b>	<b>40</b>
2.1 Teoría del estado de transición	40
2.2 Localización de los estados de transición	41
2.3 Algoritmos para el cálculo del estado de transición	43
2.4 Superficies de energía potencial	45
2.5 Métodos químicos cuánticos	50
2.6 Métodos semiempíricos	51
2.6.1 Método de Huckel	51
2.6.2 Método de Huckel extendido	51
2.6.3 MND0	52
2.6.4 AM1	52
2.6.5 PM3	52

2.7 Método DFT y Métodos <i>ab initio</i>	53
2.7.1 Aproximación de Born-Oppenheimer	53
2.7.2 Método de Hartree Fock (HF)	54
2.7.3 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)	54
2.7.4 Funcionales de densidad	55
<b>CAPÍTULO 3 SIMULACIÓN MOLECULAR</b>	<b>57</b>
3.1 Determinación del número de single-event mediante Simulación Molecular	58
3.2 Metodología	58
3.3 Optimización de geometrías	59
3.4 Ejemplo de cálculo de optimización de geometrías	63
3.4.1 Ejemplo de Simulación. Dinámica molecular de Born-Oppenheimer (BOMD)	63
3.4.2 Ejemplo de Simulación. Optimización usando HF	64
3.4.3 Ejemplo de simulación. Localización de estados de transición	65
3.4.4 Ejemplo de Simulación. Análisis de Frecuencias y Coordenadas de Reacción	66
3.4.5 Ejemplo de simulación. Coordenada de Reacción Intrínseca (IRC)	68
<b>CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y ANÁLISIS</b>	<b>70</b>
4.1 Análisis Energético	71
4.2 Geometría del estado de transición del paso elemental PCP	74
4.3 Geometría del estado de transición del paso elemental transposición de hidruro (H-S)	80
4.3.1 Posición del hidruro en la transposición	82
4.4 Transposición de metilo (M-S) y transposición de etilo (E-S)	84
4.5 Modelos matemáticos para la determinación de número de single-event.	85
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>93</b>
<b>REFERENCIAS</b>	<b>94</b>
<b>APÉNDICE A (ENERGÍAS RELATIVAS)</b>	<b>98</b>
<b>APÉNDICE B (GEOMETRÍAS)</b>	<b>103</b>
B1 n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	104
B2 n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	108
B3 n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	122-142

## LISTA DE ABREVIACIONES

$H_2$	Deshidrogenación de la parafina
$H^+$	Protonación / desprotonación
H-S	Transposición de hidruro
M-S	Transposición de metilo
E-S	Transposición de etilo
PCP	Ciclopropano protonado (Protonated Cyclopropane)
$k$	Constante de velocidad
$\tilde{k}$	Coeficiente de velocidad
$n_e$	Número de Single-Event
$k_B$	Constante de Boltzmann
$h$	Constante de Planck
$\Delta H^{\ddagger}$	Entalpía estándar de activación
$\Delta S^{\ddagger}$	Entropía estándar de activación
$\Delta \hat{S}^{\circ}$	Entropía intrínseca
R	Constante de gases ideales
$\sigma_{gl}$	Número de simetría global
$\sigma_{Ext}$	Número de simetría externa
$\sigma_{Int}$	Número de simetría interna
$\tilde{A}$	Factor pre-exponencial single-event
IRC	Coordenada de reacción intrínseca
PES	Superficie de energía potencial

## ÍNDICE DE TABLAS

	<b>Página</b>
Tabla 1.1 Principales procesos de refinación en México	13
Tabla 1.2 Número de refinerías actualmente en el mundo	15
Tabla 2.1 Funcionales de densidad más relevantes	55
Tabla 3.3 Frecuencias vibracionales del TS de la reacción de H-S	66
Tabla 4.1 Energías relativas calculadas (kcal / mol) de los puntos estacionarios que se encuentran en C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> <sup>+</sup> en la superficie de energía potencial	71
Tabla 4.2 Energías de activación calculadas en Kcal/mol, de los pasos elementales en la isomerización del catión n-pentil	72
Tabla 4.3 Matriz Z resumido con distancias de enlace calculadas con HF, DFT, MP2 del estado de transición “B” del paso elemental PCP del ion carbenio n-pentil. Distancias en Å	75
Tabla 4.4 Matriz Z resumido con ángulos calculados con HF, DFT, MP2 del TS “B” del paso elemental ciclopropano protonado del ion carbenio n-pentil	75
Tabla 4.5 Modelos matemáticos para la determinación de número de single-event obtenidos a partir de resultados a nivel química teórica DFT/31G(d)/B3LYP	87

## RESUMEN

En este trabajo se determinaron mediante simulación molecular modelos matemáticos para el cálculo del número de single-event de los pasos elementales de isomerización que ocurren en el proceso de hidroisomerización de parafinas ligeras.

La química de la hidroisomerización de parafinas fue establecida a partir del mecanismo de reacción bifuncional generalmente aceptado <sup>[1]</sup>, con pasos elementales de isomerización de parafinas de 5, 6 y 7 carbonos.

La función metálica promueve las reacciones moleculares de hidrogenación y deshidrogenación. Los pasos elementales principales promovidos por la función ácida son transposición de hidruro (H-S), transposición de metilo (M-S), transposición de etilo (E-S), isomerización o ramificación PCP (Ciclopropano Protonado), escisión- $\beta$ , protonación y deprotonación. De estos se simuló molecularmente los primeros cuatro, es decir los correspondientes a isomerización.

La derivación de los modelos matemáticos se realizó mediante la determinación de los estados de transición (TS) para los pasos elementales de isomerización de parafinas de 5, 6, y 7 carbonos. Para ello, se determinaron primero los puntos silla sobre la superficie de energía potencial usando la teoría del funcional de la densidad (DFT) <sup>[2]</sup>, métodos *ab initio* y métodos semiempíricos.

Se determinaron los estados de transición para 38 pasos elementales; 18 (H-S), 16 PCP, 3 (M-S) y 1 (E-S).

Para validar la metodología, se compararon con datos experimentales los ángulos de enlace y distancia entre C-C y C-H, así como las energías de activación de la isomerización de parafinas de 5, 6 y 7 carbonos usando métodos semiempíricos, *ab initio* y Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Con base en los resultados obtenidos se encontró que el mejor método para determinar las geometrías en cuanto a exactitud y costo computacional es DFT.

Para la determinación del TS se usaron los algoritmos QST2 y QST3 <sup>[3]</sup>. Las geometrías iniciales óptimas se determinaron mediante métodos semiempíricos y dinámica molecular de Born-Oppenheimer <sup>[4]</sup> donde se buscó la energía mínima de los reactivos y productos. Se usaron las condiciones de operación de presión y temperatura empleadas en la hidroisomerización con catalizadores de tercera generación, i.e. presión de 20 bar y temperatura de 200 °C<sup>[5]</sup>.

Se observó que la distribución electrónica de la estructura en el estado de transición y la dirección del momento dipolar eléctrico está en función del tamaño y del tipo de

carbocación, por lo que se estableció una regla, que se denominó como la “regla del sustituyente más pesado”, la cual se puede usar para determinar la estructura del estado de transición de los pasos elementales de H-S, sin importar el tamaño de parafina y sin necesidad de cálculos computacionales como ab initio, DFT y métodos semi-empíricos.

Conocidos los estados de transición, se determinó la simetría para cada estructura y a partir de ello el número de single-event de los diferentes pasos elementales.

Finalmente, para cada tipo de paso elemental, se determinaron modelos matemáticos para el número de single-event <sup>[6]</sup>. Estos modelos pueden incorporarse a programas de cómputo y calcular de manera muy rápida los números de single-event para cientos o miles de pasos elementales.

Estos modelos así derivados a partir de simulación molecular son más precisos que los anteriormente estimados de manera visual, por lo que pueden incorporarse en los modelos cinéticos para el desarrollo de procesos de refinación, y a la vez para optimizar el diseño del reactor y los parámetros de operación, así como también para tener mejores predicciones en composición de efluente.

## **ABSTRACT**

In this work we were determined by molecular simulation mathematical models to calculate the number of single-event of the elementary isomerization steps that occur in the process of hydroisomerization of light paraffins.

The chemistry of paraffin hydroisomerization was established from mechanism bifunctional reaction generally accepted with elementary steps of paraffin isomerization of 5, 6 and 7 carbons.

The metal function promotes hydrogenation and dehydrogenation molecular reactions. The main elementary steps promoted by the acid function are hydride shift (H-S), methyl shift (M-S), ethyl shift (E-S), protonated cyclopropane, escisión-  $\beta$ , protonation and deprotonation. the first four elementary steps was simulated, it corresponding to isomerization.

The derivation of mathematical models was performed by determining transition states (TS) for the elementary steps of paraffin isomerization of 5, 6 and 7 carbons. To do this, the saddle points on the potential energy surface is first determined using the Density Functional Theory (DFT), ab initio methods and semi-empirical methods.

Transition states for 38 elementary steps were determined; 18 (H-S), PCP 16, 3 (M-S) and 1 (E-S).

To validate the methodology, experimental data were compared with bond angles and distance between C-C and C-H, as well as the activation energies of the isomerization of paraffins 5, 6 and 7 carbons using semiempirical methods, ab initio and Functional Theory Density (DFT). Based on the results obtained it was found that the best method to determine the geometries in accuracy and computational cost is DFT.

For the determination of TS, QST2 and QST3 algorithms are used. The initial optimal geometries were determined by semiempirical methods, molecular dynamics of and Born-Oppenheimer where the minimum energy of the reactants and products are sought. Operating conditions of pressure and temperature used in the hydroisomerization of third generation catalysts were used, i.e. 20 bar pressure and 200 ° C.

It was observed that the electron distribution of the structure in the transition state and the direction of the electric dipole moment depends on the size and type of carbocation, so a rule was designated as the "rule the substituent more heavy ", which can be used to determine the structure of the transition state of elementary steps of HS, regardless of the size of paraffin without computer calculations as ab initio, DFT and semi-empirical methods.

Known transition states, symmetry for each structure and from this the number of single-event of the different elementary steps was determined.

Finally, for each type of elementary step, mathematical models for the number of single-event were determined. These models can be incorporated into computer programs and very quickly calculate the number of single-event for hundreds or thousands of elementary steps.

These models and derived from molecular simulations are more accurate than the previously estimated visually, so can be incorporated into kinetic models for the development of refining processes, and also to optimize the design parameters and reactor operation as well as for better predictions of effluent composition.

## INTRODUCCIÓN

El objetivo de este trabajo fue establecer mediante simulación molecular modelos matemáticos para la determinación del número de single-event de los pasos elementales de isomerización que ocurren en el proceso industrial de hidroisomerización de parafinas ligeras, conocido como PENEX<sup>[5]</sup>. El número de single-event es la relación del número de simetría entre el reactivo y el estado de transición, este se utiliza en el modelado de las constantes de velocidad de reacción contenidas en el modelo cinético fundamental de procesos de refinación y petroquímicos, e.g. Reformación catalítica y Fisher-Tropsch. Con su uso se usa un número limitado de constantes de velocidad de reacción en el modelo cinético.

Las reacciones de isomerización de parafinas ocurren en diferentes procesos de refinación que usan catalizadores con función ácida, como son Hidroisomerización de parafinas, Alquilación, Reformación catalítica, Hidrodesintegración y Desintegración catalítica en lecho fluidizado. Con estos procesos se busca obtener gasolina o diesel de calidad comercial, que cumpla con las especificaciones de desempeño operativo y ambiental.

En la actualidad la legislación medioambiental global vigente motivada por el creciente interés ecológico de los últimos años, ha originado un incremento en la mejora o desarrollo de nuevos procesos menos contaminantes y que conduzcan a productos de mayor calidad, dentro de los límites impuestos por los gobiernos e instituciones internacionales. Entre estos procesos pueden citarse: Reformado catalítico, desintegración catalítica, alquilación, esterificación catalítica, hidrocrackeo etc. Estos procesos se llevan a cabo mediante catalizadores bifuncionales de hidrocrackeo e hidroisomerización, debido a su elevada selectividad hacia hidrocarburos ramificados saturados y por su reducida producción de gases.

Modificando sensiblemente el catalizador y/o las condiciones de operación pueden utilizarse para distintas materias primas, por lo cual son muy utilizados en las refinerías<sup>[6]</sup>. De todos ellos, se destacan principalmente los encaminados a la reducción del contenido en parafinas lineales mediante hidroisomerización a parafinas ramificadas, para la obtención de gasolinas de elevado número de octano y el desparafinado catalítico para obtención de bases lubricantes.

Al ser más ramificadas las moléculas de los productos (combustibles), se mejoran propiedades como el número de octano y punto de congelamiento o fusión. Sin isoparafinas, una turbosina no mantendrá un avión volando o un auto no realizará una combustión completa de la gasolina y por tanto no recorrerá muchos kilómetros o un diesel no puede usarse en invierno.

El concepto de single-event <sup>[6]</sup> permite hacer frente a las dificultades de la contabilización de un gran número de especies y reacciones al reducir significativamente el número de constantes de velocidad de reacción, lo que conduce a requerir una descripción detallada de las reacciones a nivel de paso elemental.

Esta reducción se consigue por medio de la identificación de un conjunto de invariantes en la formulación de la teoría del estado de transición para la estimación de cada paso elemental. Por ello mismo es importante desarrollar modelos matemáticos para la determinación de estados de transición de las reacciones que ocurren en la hidroisomerización de parafinas de cadena larga sobre un catalizador bifuncional (metálico/ácido), apoyándose en la Teoría de funcional de densidad (DFT), métodos semiempíricos y métodos *ab initio*.

Para alcanzar lo anterior este trabajo se ha organizado de la forma siguiente. En el Capítulo 1 se hace una revisión del proceso de hidroisomerización, como también un repaso de todos los pasos elementales involucrados en las reacciones.

En el Capítulo 2 se hace una revisión a las bases teóricas de simulación molecular, como métodos semiempíricos, *ab initio* y DFT, así como también los métodos involucrados en química teórica para determinar las estructuras del estado de transición de los pasos elementales.

En el Capítulo 3 se establece la metodología empleada en este trabajo para determinar las estructuras de estados de transición mediante simulación molecular, así mismo se muestra un ejemplo detallado de cada etapa de la metodología empleada.

En el Capítulo 4 se muestra el análisis de resultados de las estructuras de los estados de transición de cada tipo de paso elemental con base en las cualidades energéticas, químicas y geométricas, como también se explica el desarrollo de la “regla del sustituyente más pesado”. Finalmente se establecen modelos matemáticos para determinar el número de single-event de acuerdo al tipo de paso elemental.

# **CAPÍTULO I**

## **GENERALIDADES**

## **CAPÍTULO I. GENERALIDADES**

### **1.1 La industria de la refinación de las gasolinas.**

La industria de la refinación de gasolina, actualmente y ya desde algunas décadas, está considerando modificar sus procesos, debido a diversos requerimientos medio-ambientales, cada vez más estrictos, así como por las nuevas necesidades de mercado.

Entre los distintos factores que están condicionando el futuro de la industria de refinación destacan los siguientes:

- Aumento en la demanda energética mundial. Según la Agencia Internacional de Energía (IEA), en los últimos 3 años se ha incrementado un 4.4 % la demanda de barriles de crudo (calculado con base a la primera quincena del 2012 a la primera quincena del 2015).<sup>[7]</sup>
- Nuevos requerimientos de calidad de los productos derivados del petróleo principalmente de gasolina. En cuanto a la característica de las gasolinas, su demanda de calidad va dirigida hacia el aumento del octanaje.
- El impacto al medio ambiente actualmente es de gran interés a escala mundial y requiere un compromiso entre la calidad de los combustibles, las nuevas tecnologías de los equipos que los utilizan y nuevas metodologías de obtención de gasolinas, lo que ha de conducir necesariamente a menores emisiones que dañen el medio ambiente.

La industria de las gasolinas comenzó a principios de la primera década del siglo XX con el desarrollo de la industria del automóvil. En esos tiempos, los requerimientos de calidad de estos productos eran mínimos, debido al desarrollo incipiente de la industria de refinación, así como a la inexistencia de normas eficientes en materia de emisiones.

Los componentes empleados en la producción de la gasolina son muy variados, y dependen de cada uno de los procesos empleados en su producción así como de la calidad de la materia prima alimentada a cada uno de los procesos.

Los principales tipos de gasolinas son: el reformado, producto obtenido del proceso de reformado catalítico; la gasolina catalítica o gasolina de FCC (desintegración catalítica fluidizado); el isomerado, generalmente isómeros de pentanos y hexanos; el alquilado, productos obtenidos de la conversión entre butenos e isobutano; éteres, compuestos oxigenados como metil-terbutil-éter (MTBE); y naftas primarias hidrode-

sulfuradas, que se obtienen tras tratar las naftas primarias mediante un proceso de hidrotratamiento que permite eliminar el azufre y el nitrógeno.

En las gasolinas, el azufre y las olefinas proceden casi exclusivamente de la nafta de FCC, mientras que el benceno y los aromáticos lo hacen del reformado. La reducción del azufre y las olefinas de la nafta de FCC implica su hidrotratamiento, lo que conlleva a una pérdida del número de octano.

Las gasolinas reformuladas son gasolinas oxigenadas que también contienen un porcentaje menor de aromáticos, olefinas y benceno. Una de las características importantes de la gasolina reformulada se obtiene de tal forma que impide que ésta se evapore tan rápido como la gasolina convencional; además, contiene compuestos oxigenados que mejoran la combustión. La gasolina reformulada rinde al mismo nivel que la convencional y además cumple con los requerimientos de energía de todos los vehículos de gasolina. En la Tabla 1.1 se muestran los principales procesos de refinación en México.

**Tabla 1.1.** Principales procesos de refinación en México [8].

---

#### Destilación atmosférica

Consiste en la separación de la mezcla de hidrocarburos líquidos en componentes más específicos, mediante la aplicación de calor hasta lograr vaporizar cada componente, aprovechando que cada uno de ellos posee diferente punto de ebullición.

#### Destilación al vacío

Proceso intermedio para extraer, del residuo atmosférico, el gasóleo usado como carga a las plantas de desintegración catalítica FCC, así como las fracciones para elaboración de aceites lubricantes.

#### Desintegración catalítica

Proceso que consiste en descomponer las moléculas de hidrocarburos más grandes, pesadas o complejas, en moléculas más ligeras y simples. Se lleva a cabo mediante la aplicación de calor y presión y, mediante el uso de catalizadores. La utilización de este proceso permite incrementar el rendimiento de gasolina y de otros productos importantes que tienen aplicaciones diversas en la industria del petróleo

#### Hidrotratamiento

Proceso cuyo objetivo es estabilizar catalíticamente los petrolíferos, además de eliminar los componentes contaminantes que contienen, haciéndolos reaccionar con hidrógeno a temperaturas comprendidas entre 315 y 430 °C a presiones que varían de 7 a 210 kg/cm<sup>2</sup> en presencia de catalizadores diversos.

#### Reducción de viscosidad

Proceso empleado en la refinación de petróleo para obtener hidrocarburos de bajo peso molecular tales como gases, gasolina, gasóleos y residuo de baja viscosidad, a partir de residuos de vacío de alta viscosidad

---

### Coquización

Equipo instalado en una línea de conducción de gas para incrementar la presión y garantizar el flujo de fluido a través de la tubería.

### Alquilación

Los procesos de alquilación comprenden la combinación de una olefina con un hidrocarburo parafínico o aromático, en presencia de un catalizador. El proceso involucra la unión de propileno o butilenos con isobutano en presencia de ácido fluorhídrico o sulfúrico como catalizador, para formar una isoparafina denominada alquilado ligero.

### Reformación

Proceso que mejora la calidad antidetonante de fracciones de la gasolina modificando la estructura molecular. Cuando se lleva a efecto mediante calor, se le conoce como reformación térmica y como reformación catalítica, cuando se le asiste mediante un catalizador.

### Isomerización

Proceso mediante el cual se altera el arreglo fundamental de los átomos de una molécula sin adherir o sustraer nada de la molécula original

### TAME y MTBE

Oxigenantes que se utilizan como aditivo para incrementar el octanaje en la gasolina, y su utilización depende de la legislación (ambiental) con relación a la composición y calidad de las gasolinas

---

Actualmente, existen alrededor del mundo 681 refinerías de las cuales el 21.9 % están localizadas en Estados Unidos de América. Nuestro país cuenta con seis refinerías en su territorio como se muestra en la Tabla 1.2.

**Tabla 1.2.** Número de refinerías actualmente en el mundo. [7]

País	Número Refinerías	País	Número de Refinerías
Estados Unidos	149	India	17
China	51	Alemania	15
Rusia	41	Brasil	13
Japón	31	Francia	13
Canadá	21	México	6
Italia	17	MUNDIAL	681

## 1.2 Calidad de las gasolinas (número de octano)

Con el transcurso de los años, las gasolinas han ido mejorando sus propiedades, siendo la más destacada el número de octano o capacidad antidetonante. Éste ha pasado de los 57 para las gasolinas producidas en la década de los 30, a los 95 y 98 octanos actuales, con las que se consigue una mayor protección y un mayor rendimiento del motor.

El número de octano de una gasolina es una de las más importantes características de éste y se toma como medida de su capacidad antidetonante, las gasolinas que tienen un elevado número de octano producen una combustión más suave y efectiva.

El número de octano de una gasolina se obtiene por comparación del poder detonante de la misma con el de una mezcla de iso-octano (2, 2,4-trimetilpentano) y heptano. Al iso-octano se le asigna un número de octano de 100 y al heptano de 0, es decir, una gasolina de 97 octanos se comporta, en cuanto a su capacidad antidetonante, como una mezcla que contiene el 97 % de iso-octano y el 3 % de heptano.

Los automóviles requieren el uso de gasolinas con elevado número de octano por dos razones básicas:

Si el número de octano de la gasolina no es el adecuado para el índice de compresión del motor, ocurrirá el golpeteo del motor debido al autoencendido de la gasolina, lo cual ocasiona pérdidas en el rendimiento y puede dañar el motor de forma catastrófica.

Cuanto más elevado sea el número de octano, mayores serán los índices de compresión permitidos en los motores, lo que conduce a un aumento del rendimiento y de la economía de combustible.

Para aumentar el número de octano de una gasolina hay tres alternativas: 1) aumentar el contenido de aromáticos, 2) aumentar el contenido de isoparafinas, 3) agregar un aditivo oxigenado.

Los actuales requerimientos medioambientales han limitado en gran medida la emisión de compuestos aromáticos y oxigenados a la atmósfera. Por otro lado los compuestos aromáticos, investigaciones realizadas han indicado que el benceno es una sustancia muy nociva para el humano por su efecto cancerígeno que puede causar una variedad de desórdenes en el sistema nervioso y en la sangre, tales como la leucemia. En orden de peligrosidad le siguen el tolueno y el xileno.

Estas sustancias están presentes en las gasolinas en composiciones que oscilan, en el caso de zona europea, entre el 28 y el 56 % en volumen, siendo el contenido máximo de benceno permitido del 1 % en algunos países como EE.UU y Japón. Para el caso de México en las zonas metropolitanas (Valle de México, Monterey y Guadalajara) se establece un contenido máximo del 1% y para el resto del país 2% [8]. Sin embargo, aun cuando la cantidad de benceno fuese muy baja, éste se produce también durante la combustión a través de procesos de desalquilación de otras sustancias aromáticas tales como el tolueno y el xileno, existentes en mayor proporción.

En cuanto a los compuestos oxigenados, estos pueden ser añadidos a la gasolina con el fin de mejorar su número de octano. Así encontramos aditivos tales como alcoholes (metanol y etanol) y éteres (MTBE y ETBE). En el proceso de combustión, estas sustancias pueden producir formaldehído, el cual es irritante y cancerígeno.

El Metil-terbutil-éter (MTBE) tiene como objetivo promover la combustión completa del motor y reducir el nivel de monóxido de carbono emitido por los automóviles.

El uso del MTBE en México actualmente se usa [9,10], estudios realizados sobre los efectos de este compuesto en la salud humana son tan concluyentes que estudios han incluido en su lista de sustancias peligrosas como un potente cancerígeno [11]. También su uso puede provocar la contaminación del agua freática, dándole a ésta un olor y sabor desagradable. Además, el MTBE es altamente soluble en agua, resistente a la descomposición microbiana y difícil de eliminar en los procesos de tratamiento de aguas. La manera en que este producto llega al medio ambiente es, habitualmente, a través de derrames accidentales de gasolina o pequeñas grietas en tanques de almacenamiento subterráneos.

El bajo uso gradual del MTBE en los procesos de refinación y de los demás derivados oxigenados conllevan a depender exclusivamente de parafinas ramificadas para proveer a la nafta de los índices RON necesarios. La demanda de iso-butano (para producción de alquilado), iso-pentano e iso-hexano se cubre parcialmente con lo producido del FCC; en cualquier caso se deben utilizar cantidades adicionales obtenidas por isomerización de alcanos ligeros y craqueo-isomerización de alcanos pesados. Por lo anterior, queda como la mejor opción para el aumento del número de octano en las gasolinas, el aumentar el contenido de isoparafinas en las gasolinas.

## 1.3. Proceso de Hidroisomerización

### 1.3.1. Descripción

La isomerización de parafinas ligeras ha sido utilizada industrialmente, desde hace varias décadas, para aumentar el número de octano de las gasolinas. La isomerización convierte los alcanos lineales en sus respectivos iso-alcanos. Algunas de las parafinas normales, contenidas en la nafta ligera, tienen un bajo número de octano. Tales componentes se pueden convertir en isómeros de cadena ramificada y alto octanaje por reorganización de los enlaces entre átomos. El proceso requiere la presencia de hidrógeno en el reactor para promover la hidrogenación de olefinas y minimizar las reacciones de condensación que conllevan a formar coque.

Para la hidroisomerización, los catalizadores bifuncionales son los más eficaces. Las zeolitas se utilizan para la función ácida del catalizador, debido a su alta actividad en condiciones bajas de presión y temperatura. De esa manera se tiene la ventaja de que el equilibrio químico está situado en el lado de los productos ramificados a bajas temperaturas.

El primer proceso de hidroisomerización fue introducido en 1952 por la empresa UOP. En 1964, Burdidge introdujo el segundo. En 1971 se puso en marcha la primera unidad de hidroisomerización de la compañía Shell (HYSOMER). Algunos procesos industriales empleados en la isomerización de alcanos son:

- Proceso Penex: es un proceso en lecho fijo de isomerización de n-pentano y n-hexano, empleando catalizadores clorados de gran actividad. Al proceso se alimentan corrientes de naftas ligeras que han sido tratadas de forma convencional. El proceso Penex no requiere de un tratamiento de eliminación de hidrocarburos cíclicos de 6 átomos de carbono ni de aquellos hidrocarburos con más de 7 átomos de carbono, pudiéndolos tratar conjuntamente con el resto de la alimentación a la planta. Pueden ser tratadas, adicionalmente, elevadas cantidades de benceno, con lo que se reduce considerablemente su contenido a la salida.
- Proceso Butamer: es una tecnología muy importante para la isomerización de n-butano a iso-butano. Éste último es la materia prima base para los procesos de alquilación. El proceso a baja temperatura utiliza un catalizador muy activo de cloruro de aluminio o cloruro de hidrógeno. El proceso Butamer ha sido utilizado por la industria desde 1959 para la producción de iso-butano.

### 1.3.2. Catalizadores en los procesos de isomerización de parafinas

Los primeros catalizadores que se utilizaron a finales de los años 20s del siglo pasado para procesos de isomerización de alcanos estaban constituidos por catalizadores del tipo Friedel-Crafts. Estos catalizadores presentaban una actividad elevada a bajas temperaturas, eran sensibles a las impurezas y eran corrosivos.

Los catalizadores de los años 40, eran bifuncionales ( $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) como los empleados en el reformado catalítico. Éstos no eran corrosivos y, además, eran menos sensibles al envenenamiento y poseían mayor tiempo de vida a pesar de operar a temperaturas más altas.

La tercera generación de catalizadores la formaban los catalizadores bifuncionales del tipo  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  clorada. Estos catalizadores mostraron una gran actividad en la isomerización de alcanos  $\text{C}_5$ - $\text{C}_6$ . Sin embargo, necesitaban del aporte continuo de cloro para mantener la acidez del soporte.

Se consideran por último de cuarta generación los catalizadores zeolíticos bifuncionales, constituidos por:

- I. Una función ácida aportada por un soporte de naturaleza zeolítica, que posibilita la formación de iones carbenio y promueve las reacciones de isomerización y/o desintegración catalítica por activación de los enlaces C-C y C-H;
- II. Una función metálica hidrogenante-deshidrogenante que origina, por deshidrogenación de alcanos, alquenos precursores de los iones carbenio, y promueve la hidrogenación de compuestos insaturados.<sup>[12]</sup>
- III. La hidrogenación por su parte, contribuye a aumentar la estabilidad del catalizador, ya que la hidrogenación de los precursores del coque evita el taponamiento de los poros y mantiene activos los centros ácidos del catalizador.<sup>[13]</sup>

En los últimos años, la mayor parte de la investigación realizada sobre la isomerización de alcanos se ha centrado en el uso de catalizadores zeolíticos bifuncionales.

#### 1.3.2.1. Función ácida: Zeolitas

Desde finales de los años 50s, las zeolitas han sido utilizadas en una gran variedad de procesos catalíticos; sin embargo, el conocimiento por parte de la humanidad de este tipo de materiales data de hace más de dos siglos.

El químico y mineralogista sueco Axel Fredrick Cronstedt quien en el año 1756 descubrió un material, conocido hoy en día como estilbita, el cual perdía una gran cantidad de vapor cuando se calentaba. De su descubrimiento, deriva el nombre de zeolita, que procede del griego clásico, donde ζεω (zeo) significa “hervir” y λιθος (lithos) significa “piedra”.

Las zeolitas son materiales cristalinos microporosos, de composición variable, caracterizadas por una red cristalina de tetraedros  $TO_4$  (donde T representa normalmente Si o Al, pero también puede representar Ti, Ge, B, Ga, etc.; en cuyo caso se habla de zeotipos) que comparten todos sus vértices dando lugar a una estructura tridimensional, que contiene canales y/o cavidades de dimensiones moleculares.

Cuando alguno de los átomos T presenta un estado de oxidación inferior a +4, la red cristalina formada presenta cargas negativas que se compensan mediante la presencia, en los canales o cavidades, de cationes orgánicos o inorgánicos. En dichos canales y cavidades pueden alojarse también moléculas orgánicas, sales y  $H_2O$ .

Los procesos de hidroisomerización de alcanos han utilizado zeolitas con diferentes tipos de estructuras y tamaños de poro. A continuación se describen las características estructurales de los tres tipos de zeolitas utilizados en la presente investigación: beta, mordenita y ZSM-5.

- **Zeolita beta**

La zeolita beta posee un sistema tridimensional de canales, los cuales presentan una combinación de dos estructuras polimórficas estrechamente relacionadas; una, de canales rectos en la dirección [001] ( $5,6 \times 5,6 \text{ \AA}$ ); y otra, tortuosa ( $7,6 \times 6,4 \text{ \AA}$ ), en la dirección [100].

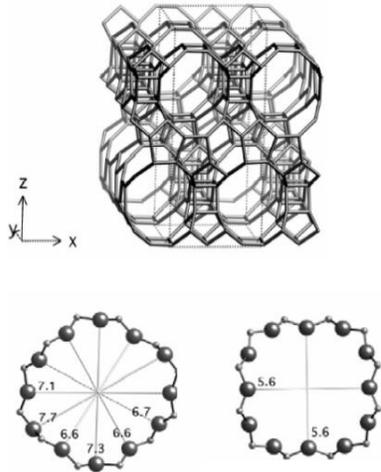


Figura. 1.1 Estructura de la zeolita beta. <sup>[13]</sup>

- **Zeolita mordenita**

La zeolita mordenita presenta únicamente canales unidimensionales, ambos en la dirección [001], con tamaños diferentes: unos formados por 12 átomos de oxígeno con un tamaño de  $6,5 \times 7,0 \text{ \AA}$ , los cuales intersectan con las llamadas cavidades laterales formadas, por anillos de 8 átomos de oxígeno con un tamaño de  $2,6 \times 5,7 \text{ \AA}$ .

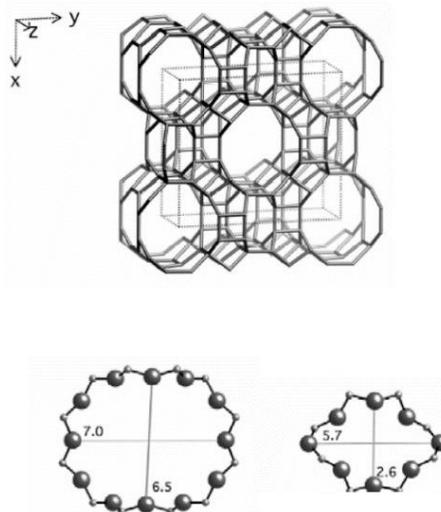


Figura 1.2 Estructura de la zeolita mordenita. <sup>[13]</sup>

- **Zeolita ZSM-5:**

La zeolita ZSM-5 posee dos sistemas de canales que se cruzan: uno recto, paralelo a la dirección [010], de sección elíptica ( $5,1 \times 5,5 \text{ \AA}$ ); y otro en zig-zag de sección casi circular ( $5,3 \times 5,6 \text{ \AA}$ ) que discurre en la dirección [001].

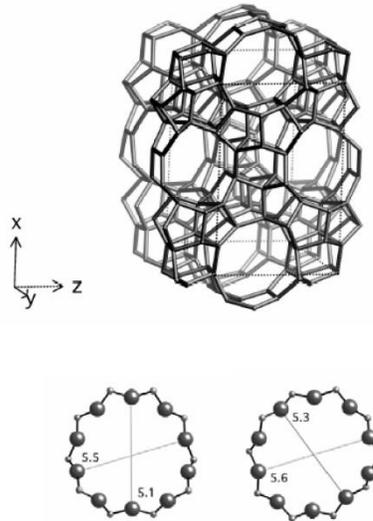


Figura 1.3 Estructura de la zeolita ZSM-5. <sup>[13]</sup>

### Propiedades más importantes de las zeolitas.

Las propiedades más importantes de las zeolitas y que promueven su utilización son:

- Centros ácidos fuertes en su estructura que les confieren actividad catalítica con gran resistencia a la desactivación.
- Elevada capacidad de adsorción e intercambio iónico.
- Elevada superficie interna y buena estabilidad térmica.
- Estructura química y cristalina bien definida, distribución uniforme de poros y con tamaños próximos a las dimensiones moleculares de gran número de compuestos, lo que les permite ejercer un efecto de tamiz molecular (selectividad de forma).<sup>[13]</sup>

La función ácida, que promueve la formación de iones carbenio e induce la reacción de isomerización por activación de los enlaces C-C y C-H, está localizada en los centros ácidos de Brönsted y Lewis. Las propiedades ácidas de la zeolita son debidas a los átomos trivalentes de aluminio que generan un defecto de carga en la red cristalina. Normalmente, esta deficiencia suele ser compensada con cationes; si el catión es un protón ( $H^+$ ), los centros activos son ácidos de Brönsted.

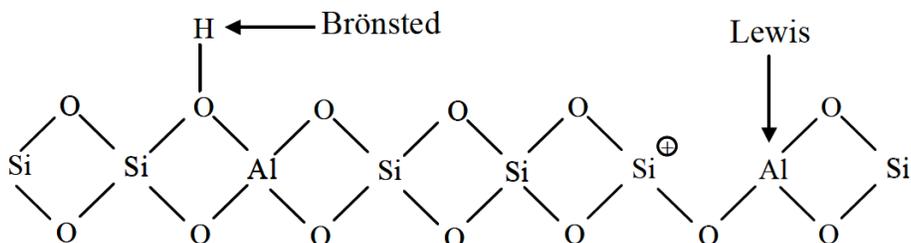


Figura. 1.4 Centros ácidos de Brönsted y Lewis.<sup>[14]</sup>

Los centros de Lewis corresponden a los átomos de aluminio de los grupos  $AlO_3$  aceptores de electrones. Pueden ser también originados por deshidroxilación de los centros Brönsted a altas temperaturas.

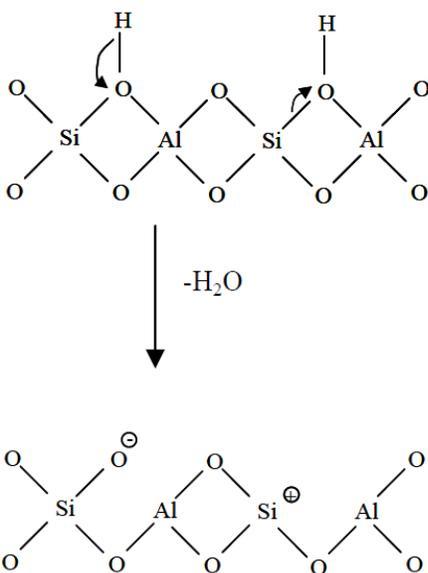


Figura. 1.5 Centros ácidos de Brönsted y Lewis en zeolitas. Deshidroxilación<sup>[14]</sup>.

## Aplicaciones importantes de las Zeolitas

La utilización de las zeolitas, tradicionalmente se han venido utilizando como catalizadores en las industrias de refinación.

En las últimas décadas, su aplicación se ha extendido a otras áreas, entre los que cabe destacar la obtención de productos de química fina y la resolución de problemas medioambientales mediante el tratamiento de efluentes y residuos (adsorción e intercambio iónico). En este sentido, es de destacar el desarrollo de diferentes procesos, basados en zeolitas, encaminados a la eliminación de sustancias contaminantes, entre las que se encuentran no sólo las generadas por las industrias químicas, sino también las producidas por otras industrias.

Los principales procesos químicos que utilizan zeolitas como catalizadores son los siguientes:<sup>[15]</sup>

- Reducción de los aromáticos contenidos en el diésel.
- Extracción de aceite de desechos plásticos
- Desintegración catalítica.
- Isomerización de alcanos.
- Síntesis y modificaciones de aromáticos (isomerización de xilenos, producción de cumeno y síntesis de etilbenceno y de estireno).
- Manufactura de productos químicos finales e intermedios (producción de sustitutos asimétricos de cetonas a partir de aldehídos, reacciones de Friedel-Crafts, producción de adiponitrilo, producción de gasolinas a partir de metanol etc.)

### 1.3.2.2 Función metálica

La función metálica actúa como función hidrogenante deshidrogenante, activando los enlaces C-H, a fin de deshidrogenar los alcanos e hidrogenar los alquenos y otros compuestos insaturados.

Es fundamental que los elementos químicos que sirven de base para elaborar especies activas de hidrogenación pertenezcan al grupo de metales de transición con orbitales d o f incompletos. Estos componentes pueden actuar en estado metálico, utilizándose entonces los metales del grupo 10 (Pt, Pd, Ni) o bien mezclas de óxidos

o sulfuros de los elementos del grupo 6 (Mo, W) con los del grupo 8, 9 o 10 (Fe, Co, Ni), actuando estos últimos como promotores.

Los elementos del grupo 6 son más resistentes al envenenamiento por compuestos sulfurados y oxigenados pero bastante menos activos, por lo que no son habitualmente empleados. Los elementos más utilizados son el Pt, Pd y Ni en estado metálico.<sup>[16]</sup>

El paladio ha mostrado un buen comportamiento en la hidroisomerización de n-butano, sin embargo, utilizando platino como función hidrogenante, se han obtenido altas actividades y selectividades a isómeros procedentes de alcanos con mayor número de átomos de carbonos, como n-heptano y n-octano.<sup>[17]</sup>

El metal se incorpora a la zeolita, que sirve de soporte además de función ácida, mediante distintas técnicas: intercambio iónico, impregnación, intercambio iónico en estado sólido, coprecipitación del metal en la propia síntesis de la zeolita, etc. Éste último método, aún en estudio, implica alteraciones importantes en el proceso de obtención de la zeolita, modificándose significativamente la estructura de la misma.

La técnica de incorporación del metal y el precursor utilizado influyen decisivamente en la actividad y selectividad del catalizador final. Ello se debe a que, para un mismo metal e iguales contenidos del mismo, la técnica y precursor utilizado determinan en gran medida la dispersión del metal obtenida sobre el soporte, lo que condiciona fuertemente el comportamiento del catalizador.<sup>[18]</sup>

### **1.3.3 Química de la isomerización de parafinas**

Es el proceso de isomerización, ocurre un reordenamiento molecular de parafinas lineales de pentano y hexano que da como resultado una nafta de mayor número de octano. En la isomerización se parte de parafinas lineales de 5, 6 carbonos. Para el caso de isomerización de n-pentano se isomerizan a isopentano, y para el caso de n-hexano se obtiene 2,2-dimetil butano, 2,3-dimetil butano, 2-metil pentano y 3-metil pentano. Como se muestra en la Figura 1.6.

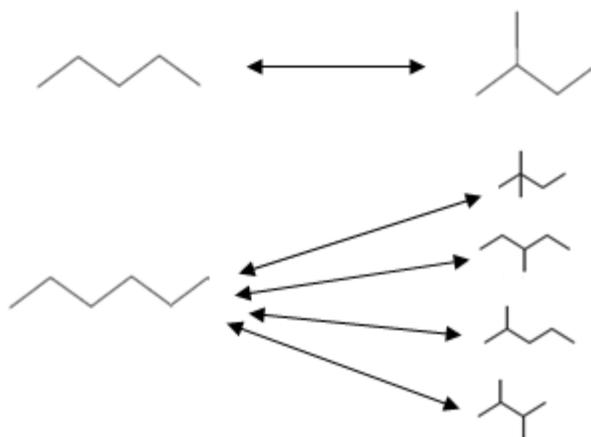


Figura 1.6. Isomerización de parafinas lineales de 5 y 5 carbonos.

La temperatura es la variable termodinámica más importante en las reacciones de isomerización ya que la mayoría de estas son ligeramente exotérmicas. Una temperatura de operación por encima de los 200 °C comienza a producir reacciones de desintegración catalítica sobre el catalizador.

En estas reacciones, a mayor temperatura mayor velocidad de reacción, sin embargo el equilibrio termodinámico se desplaza hacia los isómeros operando a una temperatura menor.

### 1.3.3.1 Mecanismo de reacción

El alcano lineal se difunde desde la fase gaseosa, a la superficie interna del catalizador donde es fisisorbida en los microporos del catalizador. Una vez difundida a los sitios metálicos, el alcano se deshidrogena, después los alcanos se transforman a olefinas migrando a los sitios ácidos. Aquí la olefina se convierte primero a un ion carbenio por transferencia de hidruro o protonación en un sitio ácido de Brönsted y abstracción de hidruros de los sitios de Lewis. Éste último puede isomerizar a un ion carbenio más estable o se rompe la estructura formando un ion carbenio más pequeño y una olefina <sup>[19]</sup>. El mecanismo de reacción para la isomerización se muestra en la Figura 1.7.

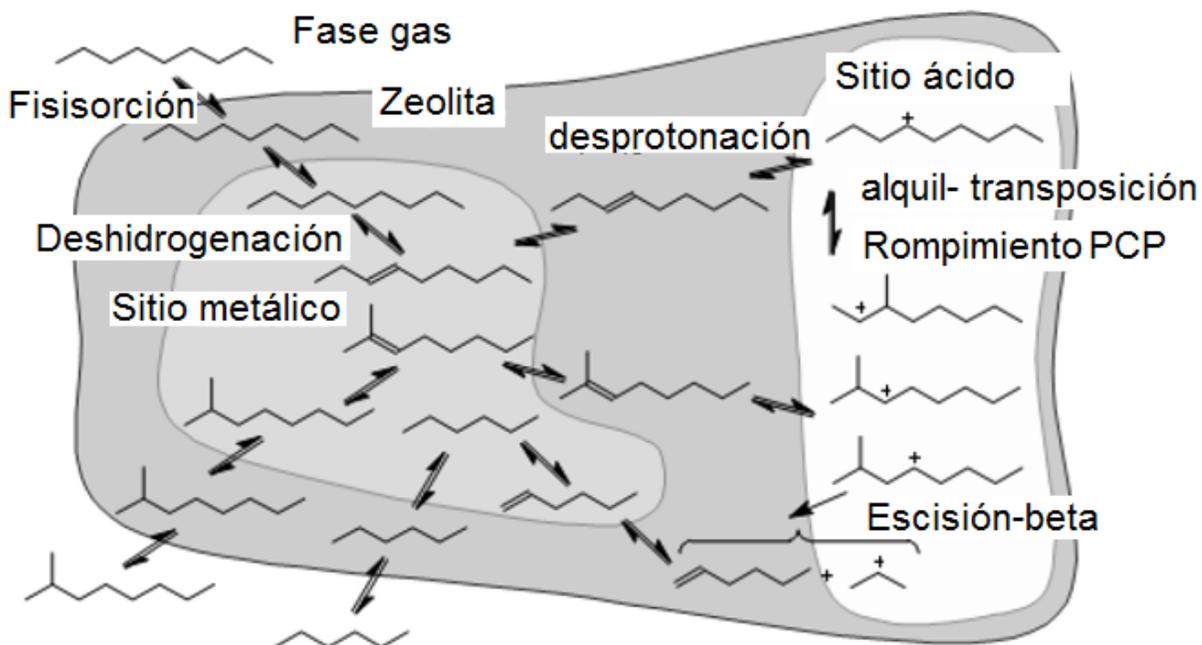


Figura 1.7 Mecanismo de reacción para la hidroisomerización sobre un catalizador bifuncional [19]

Una rápida reacción de hidrogenación de hidrocarburos insaturados, impiden la formación de coque que causaría la desactivación del catalizador. [19] La fuerza relativa del sitio metálico y del sitio ácido determina la distribución del producto de isomerización y productos de desintegración catalítica. También la estabilidad de los iones carbenio juega un papel importante en la distribución del producto. La estabilidad relativa de un ion de carbenio, está relacionada por efecto electrostático de sus sustituyentes y el efecto estérico, porque los grupos alquilo actúan como donadores de electrones en relación con el ion carbenio cargado positivamente. La estabilidad de los iones de carbenio disminuye en orden siguiente:

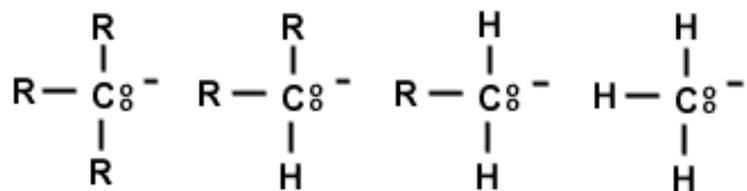


Figura 1.7a Orden de estabilidad de los iones carbenio, disminuye de izquierda a derecha.

### 1.3.3.2 Pasos elementales de isomerización

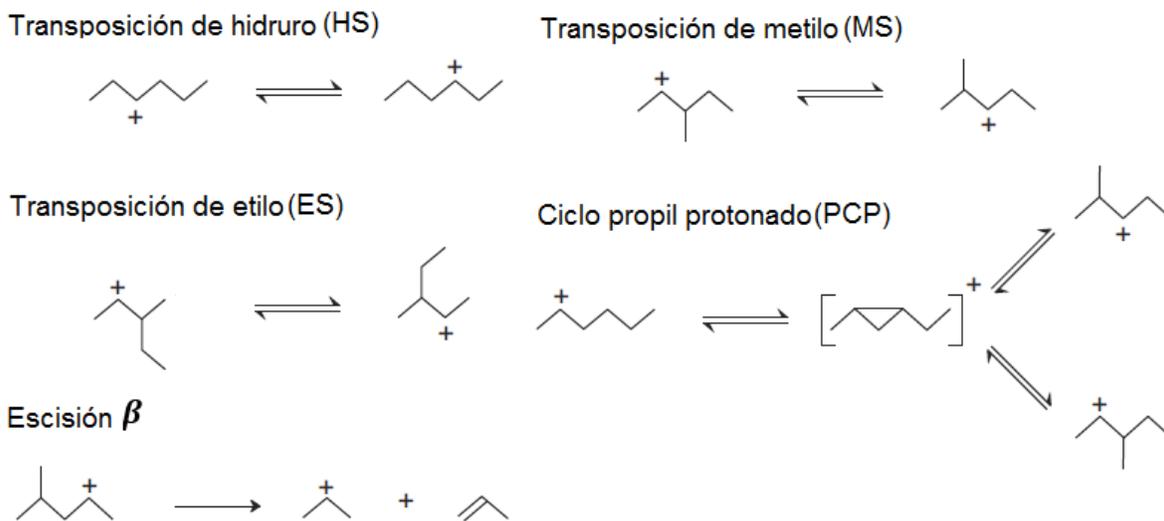


Figura 1.8 Pasos elementales que se generan el sitio ácido del catalizador en las reacciones de isomerización para iones carbenio acíclicos.

En la Figura 1.8, la isomerización de iones carbenio, se puede dividir en dos tipos: isomerización sin cambio en el grado de ramificación y la isomerización con un grado de ramificación <sup>[20]</sup>. La isomerización sin un cambio en el grado de ramificación consiste en la transposición del hidruro (H-S) y la transposición de alquilo (M-S), (E-S). Estas reacciones son rápidas en comparación con la reacción de isomerización con el cambio de grado de ramificación.

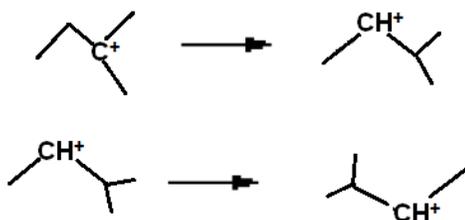


Figura 1.8 Reacción superior: Transposición de hidruro; Reacción menor: Transposición de metilo. <sup>[20]</sup>

La isomerización del intermediario como el ciclopropano protonado (PCP) es un ejemplo de isomerización con un grado de ramificación. El mecanismo se muestra en la Figura 1.9 <sup>[20]</sup>. El primer paso es la ciclación del catión (A) con la formación de ciclopropano protonado (B). Un ciclopropano protonado es un ion carbenio cíclico que consiste en un átomo de carbono con número de coordinación 5. Después, el

ciclopropano protonado (B) se desplaza a un nuevo ciclopropano protonado (D) mediante la cual la carga positiva se encuentra en el átomo de carbono sin sustituyentes. La apertura de la estructura de anillo conduce a la cadena ramificada. Este ion carbenio secundario se puede convertir en un ion carbenio terciario más estable por transferencia de hidruro.

Debido a la formación de enlaces covalentes fuertes, se espera que la entalpía de protonación y la energía de activación de la etapa de isomerización sea elevada, ya que esto implica el alargamiento del enlace C-O <sup>[21]</sup>. Se sabe que la tasa de isomerización depende fuertemente de la longitud de la cadena de los alcanos involucrados. Cuanto más larga sea la cadena del ion carbenio, más estabilizado estará y más rápida será la reacción de isomerización. Sin embargo, en una cadena larga es más difícil de lograr una alta selectividad de isomerización.

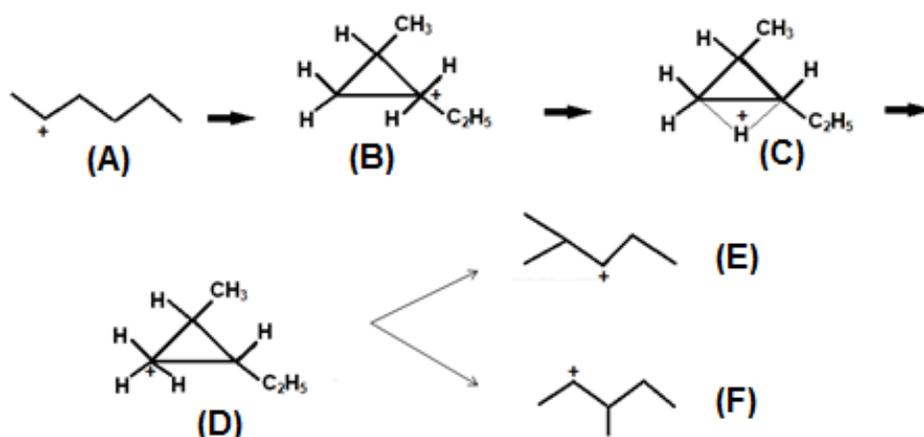


Figura 1.9 Mecanismo del paso elemental PCP del ion carbenio 2-hexano. <sup>[21]</sup>

Una reacción secundaria que puede disminuir la selectividad para la isomerización es la hidrogenólisis. Esta es una reacción de Hidrodesintegración no selectivo en los sitios de metal donde se forman principalmente metano y etano. <sup>[21]</sup> Debido a que la reacción se produce por iones carbenio como intermediarios, la oligomerización y transferencia de hidruros, puede competir con isomerización y hidrodesintegración.

### 1.3.3.3 Paso elemental de escisión-β

La desintegración de iones carbenio de alquilo ocurre a través de la ruptura del enlace de átomos de carbono, del átomo de carbono en posición β hacia el átomo de carbono cargado positivamente. Este paso elemental se denomina escisión-β. <sup>[21]</sup> Dos

electrones del enlace carbono-carbono en posición  $\beta$ , se transfiere al enlace carbono-carbono en posición  $\alpha$ .



Figura 1.10 Reacción escisión- $\beta$  del Cation 2-pentilo

La ruptura en el enlace carbono-carbono en posición  $\beta$ , produce una olefina y un ion carbenio. La estructura que contiene el enlace  $\alpha$ -carbono-carbono original, será la olefina. En la otra parte, el átomo de carbono originalmente en posición  $\gamma$  tendrá electrones deficientes, lo que lleva a un ion carbenio. La escisión- $\beta$  del ion carbenio 2-pentano con formación de propileno y se muestra en la Figura 1.10. [21]

### 1.3.3.4 Redes de reacciones para la hidroisomerización de parafinas C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub>.

Se sabe que hay diversos tipos de pasos elementales que participan en las reacciones, que conforman la red de reacción, con todas las especies y reacciones implicadas en procesos de refinación. Convenientemente se tomará la red de reacción descrita por Baltanas y Froment [22] donde ellos generan de forma exhaustiva una red de reacción por medio de un algoritmo computacional. Este algoritmo utiliza una representación numérica de los diversos tipos de especies implicadas, para la generación de la red. En la siguiente Figura 1.11 se presentan los pasos elementales de la red de reacción presentes en la hidroisomerización.

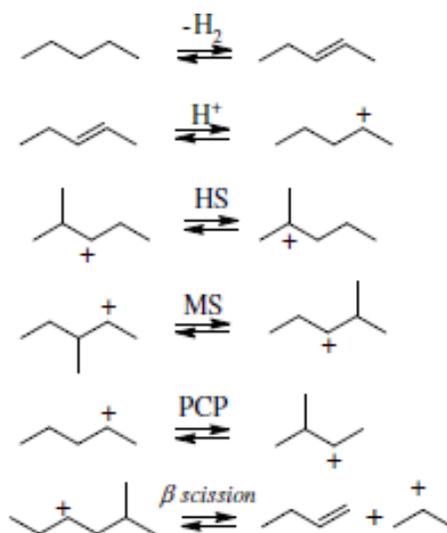


Figura 1.11 Pasos elementales en la red de reacción para la hidroisomerización. [23]

Donde los pasos elementales se describen de la siguiente manera.

1. (-H<sub>2</sub>) Deshidrogenación de la parafina.
2. (H+) Protonación /desprotonación.
3. (H-S) Transposición de un hidruro en la cadena.
4. (M-S) Transposición de un metil en la cadena.
5. (PCP) Formación de un ciclopropano protonado en la cadena.

La red completa de la isomerización de parafinas de 5 y 6 carbonos usada por Baltanas y Froment <sup>[22]</sup> incluye 56 compuestos (8 parafinas, 3 naftenos, 19 olefinas acíclicas, 5 olefinas cíclicas, 1 diolefina y 20 iones carbenio) así como también 167 pasos elementales (25 deshidrogenaciones, 25 hidrogenaciones, 32 protonaciones, 32 desprotonaciones, 50 isomerizaciones, 1 escisión-β acíclica y 1 ciclación). Sin embargo en este trabajo, solo se considerará los pasos elementales de H-S, M-S, E-H y PCP de iones carbenio acíclicos como se muestran en las Figuras 1.12 y 1.13, ya que los compuestos cíclicos requieren un alto costo computacional.

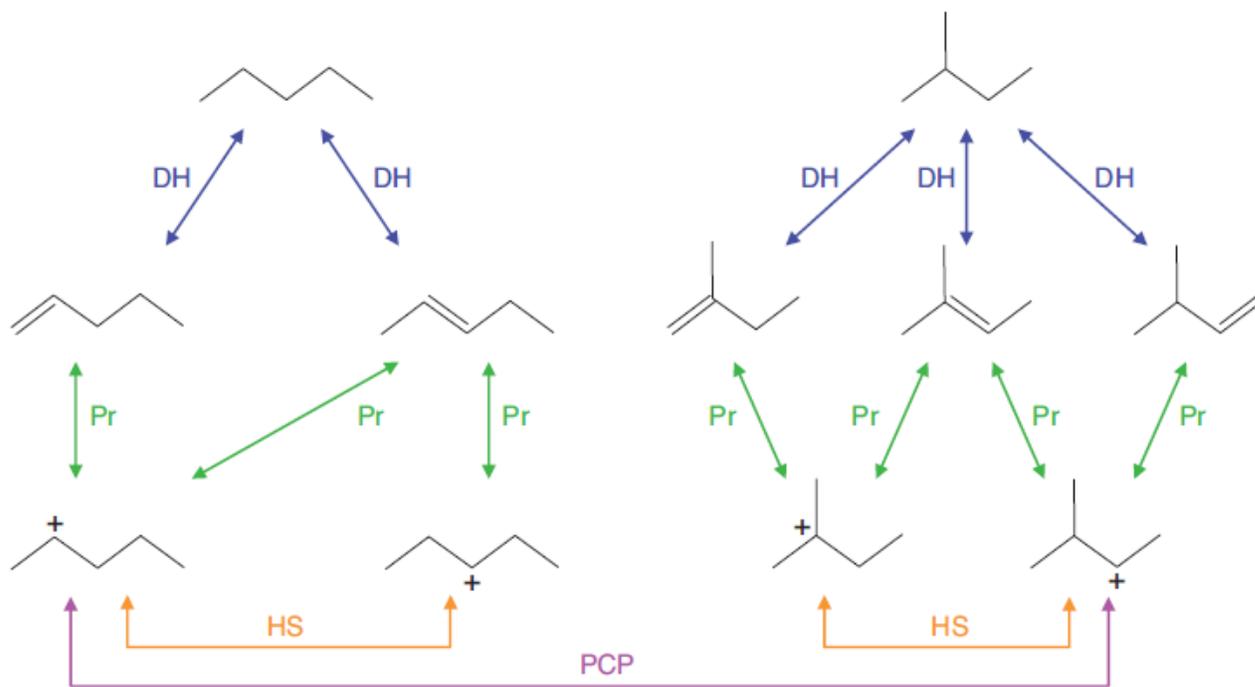


Figura 1.12 Red de reacciones involucradas en la isomerización de parafinas de 5 carbonos <sup>[24]</sup>.

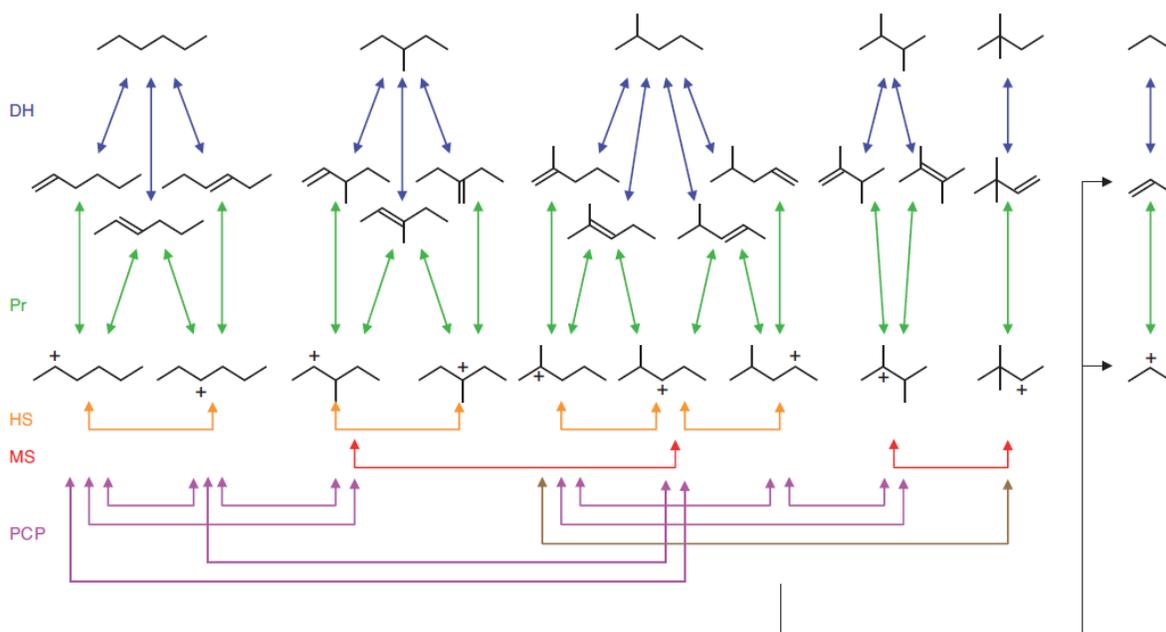


Figura 1.13 Red de reacciones involucradas en la isomerización de parafinas de 6 carbonos [24].

#### 1.4 Concepto de single-event

La introducción del concepto de single-event es el primer paso en la reducción del número de coeficientes cinéticos. En el concepto de single-event, el coeficiente de velocidad del paso elemental se puede expresar como el producto del coeficiente de velocidad de un solo evento  $\tilde{k}$  y el número single-event  $n_e$ .

$$k = \tilde{k}n_e$$

El coeficiente de velocidad  $\tilde{k}$  solo depende de la familia de reacción y del tipo de iones carbenio involucrados. Esto implica, por ejemplo:

- La actividad de isomerización sólo depende del tipo de carbocatión (primaria, secundaria, terciario) y no de la longitud de cadena del ion carbenio.
- El coeficiente de velocidad del single-event [6] en la isomerización sólo depende del tipo de carbenio y no del tipo de olefina.

El número de single-event se ha aplicado para modelar los factores de frecuencia de los pasos elementales que tienen lugar en los sitios ácidos del catalizador. En la cinética de single-event, el efecto de la estructura molecular en el factor de frecuencia de un paso elemental se describe con la ayuda de la teoría del estado de transición y la termodinámica estadística.

El coeficiente de velocidad de un paso elemental está dada por la Teoría del Estado de Transición propuesta por Eyring, H. representada por la Ec. 1.1. [25]

$$k = \left( \frac{k_B T}{h} \right) \exp\left( \frac{\Delta S^{\ddagger}}{R} \right) \exp\left( \frac{-\Delta H^{\ddagger}}{RT} \right) \quad 1.1$$

De acuerdo con la termodinámica estadística, la entropía de una especie es la suma de cuatro contribuciones; traslacionales, rotacionales, vibracionales y electrónicos.

$$S^o = S_{Trans}^o + S_{Vib}^o + S_{Rot}^o + S_{Elec}^o \quad 1.2$$

$$S_{Rot}^o = S_{ExtRot}^o + S_{IntRot}^o \quad 1.3$$

La contribución rotacional de la entropía se descompone en un término intrínseco,  $\hat{S}^o$  y una contribución de la simetría de la molécula,  $R \ln(\sigma)$  de acuerdo a la siguiente expresión.

$$S_{ExtRot}^o = \hat{S}_{ExtRot}^o - R \ln(\sigma_{Ext}) \quad 1.4$$

$$S_{IntRot}^o = \hat{S}_{IntRot}^o - R \ln(\sigma_{Int}) \quad 1.5$$

Para las mezclas racémicas de especies ópticamente activas, tiene que ser considerado una contribución adicional a la entropía,  $-R \ln(2^n)$  debido a la mezcla de los diferentes enantiómeros, donde n es el número de centros quirales en la molécula.

$$S_{Rot}^o = \hat{S}_{Rot}^o - R \ln\left( \frac{\sigma_{Ext} \sigma_{Int}}{2^n} \right) \quad 1.6$$

Donde:

$$\hat{S}_{Rot}^o = \hat{S}_{ExtRot}^o + \hat{S}_{IntRot}^o \quad 1.7$$

El número global de simetría  $\sigma_{gl}$  cuantifica todas las contribuciones de simetría de una especie. Utilizando las ecuaciones anteriores, la entropía estándar de activación para un paso elemental se puede expresar como.

$$\left( \frac{\sigma_{Ext} \sigma_{Int}}{2^n} \right) = \text{Número de simetría global, } \sigma_{gl} \quad 1.8$$

La diferencia de entropía estándar debido a la simetría que cambia al pasar de reactivo a complejo activado está representada por la Ec. 1.9

$$\Delta S^{o\ddagger} = \Delta S_{Trans}^{o\ddagger} + \Delta S_{Vib}^{o\ddagger} + \Delta S_{Elec}^{o\ddagger} + \Delta \hat{S}_{Rot}^{o\ddagger} + R \ln \left( \frac{\sigma_{gl}^R}{\sigma_{gl}^\ddagger} \right) \quad 1.9$$

también puede ser escrito como:

$$\Delta S^{o\ddagger} = \Delta \hat{S}^{o\ddagger} + R \ln \left( \frac{\sigma_{gl}^R}{\sigma_{gl}^\ddagger} \right) \quad 1.10$$

Donde:

$$\Delta \hat{S}^{o\ddagger} = \Delta S_{Trans}^{o\ddagger} + \Delta S_{Vib}^{o\ddagger} + \Delta S_{Elec}^{o\ddagger} + \Delta \hat{S}_{Rot}^{o\ddagger} \quad 1.11$$

Usando las ecuaciones (1.1) y (1.10), el efecto de los cambios en la simetría al pasar de reactivo a lo complejo activado en el coeficiente de velocidad de un paso elemental puede reducirse a:

$$k = \left( \frac{\sigma_{gl}^R}{\sigma_{gl}^\ddagger} \right) \left( \frac{k_B T}{h} \right) \exp \left( \frac{\Delta \hat{S}^{o\ddagger}}{R} \right) \exp \left( \frac{-\Delta H^{o\ddagger}}{RT} \right) \quad 1.12$$

Por lo tanto, el factor de frecuencia para este paso elemental está definido por la Ec. 3.13

$$A = \left( \frac{\sigma_{gl}^R}{\sigma_{gl}^\ddagger} \right) \left( \frac{k_B T}{h} \right) \exp \left( \frac{\Delta \hat{S}^{o\ddagger}}{R} \right) \quad 1.13$$

En la siguiente expresión el número de single-event es la relación de los números de simetría globales del complejo activado y del reactivo.

$$n_e = \frac{\sigma_{gl}^r}{\sigma_{gl}^\#} \quad 1.14$$

El número de simetría global se define como  $\sigma_{gl} = \sigma / 2^n$  donde  $\sigma$  es el número simetría de rotación interna y  $n$  el número de centros quirales. El superíndice  $r$  representa el reactivo y el superíndice  $\#$  representa el estado de transición. El factor de frecuencia del paso elementas está dada por la siguiente expresión.

$$A = n_e \tilde{A} \quad 1.15$$

Donde:

$$\tilde{A} = \left( \frac{k_B T}{h} \right) \exp \left( \frac{\Delta \hat{S}^{\ddagger}}{R} \right) \quad 1.16$$

### 1.5 Modelado Microcinético.

Para la descripción detallada de composiciones de reactivos y de productos en una amplia gama de condiciones de funcionamiento, se puede lograr mediante el uso de modelos microcinéticos. Si la red de reacción particular incluye series homólogas de hidrocarburos, un modelo microcinético usando el número de single-event, es una excelente alternativa para modelar la reacción [6].

En el modelo microcinético, se modelan las reacciones y las constantes de velocidad de reacción y es posible por tanto calcular la velocidad de reacción de cada paso elemental. El primer paso debe ser la identificación de los pasos elementales que capturan la química esencial del mecanismo de reacción. Idealmente, los coeficientes del modelo pueden ser obtenidos de cálculos computacionales. Sin embargo, hasta la fecha, la falta de exactitud o disponibilidad de éste último requiere el ajuste de parámetros en comparación con los datos experimentales. La estrategia consiste en establecer límites físicamente realistas para los valores de los parámetros. La comparación de las estimaciones con los valores determinados experimentalmente sirve para verificar la adecuación de los mecanismos de reacción.

Cada paso elemental requiere una constante cinética invariante que no depende de las moléculas de alimentación o de las condiciones del proceso. La red de reacciones de los pasos elementales es grande y complejo, incluso para las parafinas normales de cadena corta de 5, 6 y 7 carbonos. Sin embargo, esta aparente complejidad se reduce mediante la aplicación del modelo microcinético y el uso del concepto de single-event que reduce drásticamente el número de coeficientes cinéticos que describen al sistema de reacción global.

Cada paso elemental podría consistir en varios números de single-event. Para explicar cómo se descompone un paso elemental en varios single-event, se utiliza el ejemplo del paso elemental M-S en la Figura 1.14.

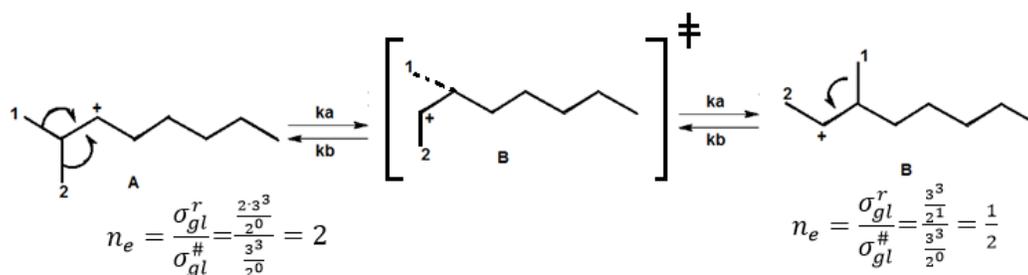


Figura 1.14 Single-event del paso elemental (M-S) del ion carbenio 2-metil-3-octano.

En la Figura 1.14, si el paso elemental se desplaza hacia la derecha, existirían 2 posibilidades de desplazamiento (metilo 1 y metilo 2 de la estructura A) y el número de single-event sería 2, sin embargo, si el paso elemental se lleva a cabo en dirección inversa, sólo un grupo metilo podría transponerse y el número de single-event sería  $\frac{1}{2}$ . Esto puede llevar a la conclusión de que las constantes de velocidad **ka**, y **kb** son diferentes y por tanto existe una relación entre las constantes de velocidad y en número de single event. Por ejemplo el número de single-event para la dirección hacia adelante es 4 veces el número de single-event para la dirección inversa, ya que la estructura **A** tiene un número de simetría externa de 2 y la estructura **B** tiene un numero de simetría externa de 1, con un centro quiral.

La constante de velocidad de un paso elemental, **k**, se puede escribir como el producto del coeficiente de velocidad single-event  $\tilde{k}$ , y el número de single-event.

$$\mathbf{k} = \tilde{\mathbf{k}} n_e \quad 1.17$$

# **CAPÍTULO 2 QUÍMICA COMPUTACIONAL**

## CAPÍTULO 2 QUÍMICA COMPUTACIONAL

La química computacional se centra en dar soluciones relevantes a los problemas químicos, y no necesariamente en el desarrollo de nuevos métodos teóricos. Hay por supuesto una fuerte interacción entre la química teórica tradicional y la química computacional. En la actualidad nuevos desarrollos de modelos teóricos pueden permitir estudiar nuevos problemas químicos, y los resultados de los cálculos pueden revelar las limitaciones y proponer mejoras en la teoría. Dependiendo de la exactitud deseada, y la naturaleza del sistema, se puede obtener hoy información útil para sistemas que contienen hasta varios miles de partículas. Uno de los principales problemas en la química computacional es la selección del nivel de teoría adecuada para un problema dado, para poder evaluar la calidad de los resultados obtenidos.

### 2.1 Teoría del estado de transición

El punto más alto de energía a lo largo del camino de una reacción (IRC) <sup>[28]</sup> es la estructura de transición, y la energía relativa con respecto al reactivo determina la velocidad de reacción dentro de la teoría del estado de transición (TST) <sup>[26,27]</sup>. La teoría del estado de transición es una teoría semi-clásica, donde se toma en cuenta la naturaleza cuántica por medio de la cuantificación de los estados de energía, de vibración y rotación.

Si se considere una reacción química de tipo  $A + B \rightarrow C + D$ . La velocidad de reacción se puede escribir como en la Ec. (2.1), siendo  $k$  la constante de velocidad.

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k_{\text{rate}}[A][B] \quad 2.1$$

Si se conoce  $k$ , la concentración de las diferentes especies puede ser calculada en cualquier momento ya que se conocen las concentraciones iniciales. A nivel microscópico, la constante de velocidad está en función de los estados cuánticos de A, B, C y D, es decir, la configuración electrónica, los movimientos de traslación, rotación, vibracionales, números cuánticos etc.

La constante de velocidad macroscópica es un promedio sobre tales constantes de velocidad "microscópicas", ponderado por la probabilidad de encontrar una molécula con un determinado conjunto de estados cuánticos. Para los sistemas en equilibrio, la probabilidad de encontrar una molécula en un cierto estado depende de su energía por medio de la distribución de Boltzmann <sup>[29]</sup>, y de la constante de velocidad macroscópica de ese modo se convierte en una función de la temperatura.

El estado de transición es la configuración que divide las partes reactivo y producto en la superficie de energía potencial, es decir, una molécula que ha alcanzado el estado de transición continuará hacia el producto, mientras que la configuración geométrica de energía máxima a lo largo del camino de reacción se llama la estructura de transición.

En el caso multidimensional, el TS es un punto de silla de primer orden en la superficie de energía potencial, un máximo en dirección de la coordenada de reacción y un mínimo a lo largo de todas las demás coordenadas. Como se muestra en la Figura 2.1.

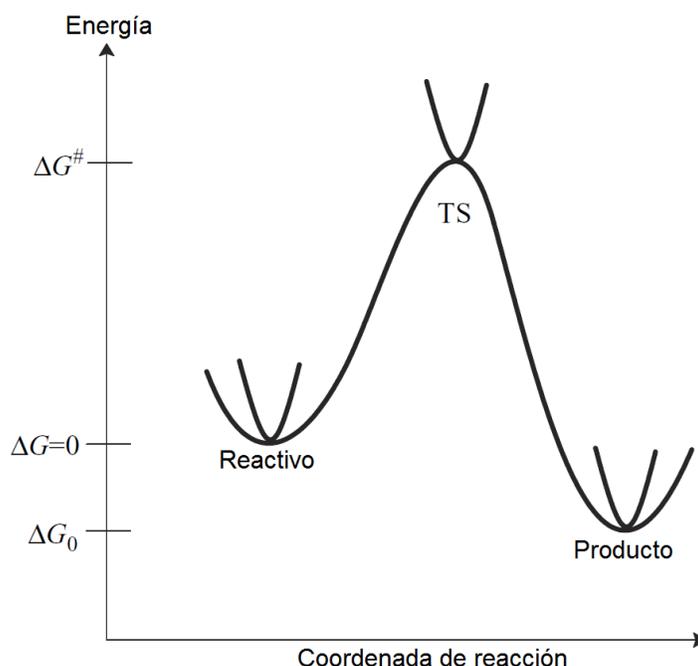


Figura 2.1. Esquema representativo de la estructura del estado de transición a través de la coordenada de reacción.

## 2.2 Localización de los Estados de Transición.

La geometría de una estructura de transición es una pieza importante de información para describir el mecanismo de reacción. En la coordenada de reacción, hay una serie de estructuras que son importantes para la definición de un mecanismo de reacción.

Para una reacción bimolecular, existen cinco estructuras como se muestra en la Figura 2.2.

1. Los reactivos.
2. El complejo de van der Waals entre reactivos y estado de transición.
3. La estructura de transición.
4. El complejo de van der Waals entre los productos.
5. Los productos.

Predecir una estructura de transición sin la ayuda de la química computacional es difícil por muchas razones (métodos experimentales costosos y poco precisos).

La superficie de energía potencial alrededor de la estructura de transición es a menudo mucho más plana que la superficie alrededor de una geometría estable (reactivos y productos). Por lo tanto, puede haber grandes diferencias entre la geometría de transición y las geometrías del reactivo y producto.<sup>[30]</sup>

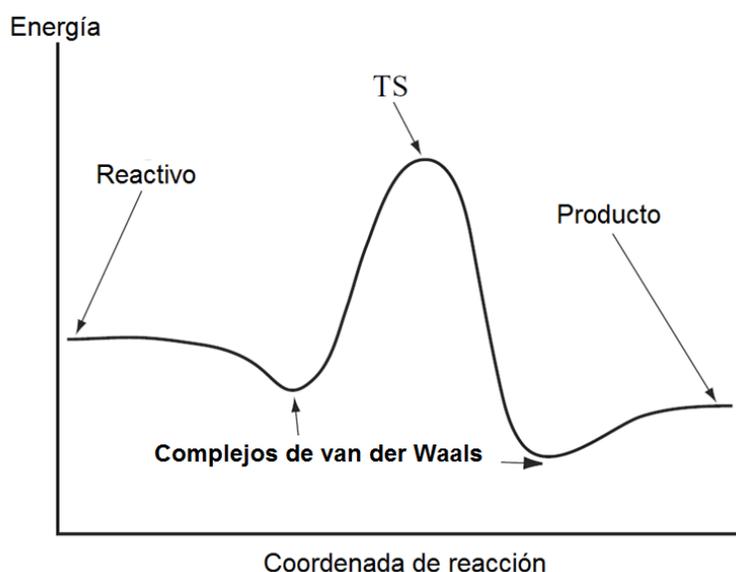


Figura 2.2. Estructuras involucradas en la coordenada de reacción

Durante muchos años, la determinación de estructuras de transición se ha llevado a cabo mediante la química computacional, sin embargo computacionalmente es muy costoso.

Recientemente ha sido posible examinar experimentalmente los mecanismos de reacción directamente por espectroscopia de femtosegundo (FTS), sin embargo pasaran algunos años antes de que estas técnicas se pueden aplicar a todos los compuestos.<sup>[38]</sup>

Además, estas técnicas experimentales proporcionan información vibracional en lugar de una geometría real de la estructura de transición.<sup>[31]</sup>

Tradicionalmente, la mecánica molecular no ha sido el método de elección para la predicción de estructuras de transición. Sin embargo, ya que es el único método viable para muchas moléculas grandes, se han hecho algunos esfuerzos para predecir estructuras de transición.

La técnica utilizada más a menudo para localizar los estados de transición en una transposición de un átomo en la coordenada de reacción, es trazar primero la curva de energía debido al estiramiento de un enlace que va a ser roto (sin el nuevo enlace presente) y luego trazar la curva de energía debido al estiramiento del enlace que se forma, la estructura de transición será el punto en el que estas dos curvas se cruzan.

La mayoría de los métodos de mecánica molecular no fueron diseñados para describir los rompimientos de enlaces y otros mecanismos de reacción, estos métodos basados en mecánica molecular son más fiables cuando una clase de reacciones han sido comprobadas con datos experimentales.

### **2.3 Algoritmos para el cálculo del estado de transición**

Los cálculos para la determinación de la geometría del estado de transición son sensibles a la geometría de partida. En el presente trabajo se proponen varias técnicas para encontrar las geometrías de partida.

Cuando se determina la estructura del estado de transición en un programa computacional, este primero calcula la matriz Hessiana o Hessiano (matriz de segundas derivadas de la energía con respecto al movimiento nuclear).

La optimización de una estructura de transición será mucho más rápida usando el método Quasi-Newton ya que el Hessiano puede calcularse analíticamente.

Cuando una estructura en el estado de transición se determina partiendo de una geometría inicial, el cálculo es muy sensible a la geometría de partida. Una técnica es comenzar con la estructura de transición optimizada de otra reacción que se espera que continúe por el mismo mecanismo y luego reemplazar los grupos funcionales para dar los reactivos deseados sin cambiar la disposición de los átomos. Esto a veces se llama el método de plantilla.

La forma más sencilla para estimar la geometrías de una estructura de transición es asumir que cada átomo en el estado de transición se localiza entre la posición donde inicia y la posición donde termina, esta aproximación que es mediante un movimiento



mayor energía potencial entre las geometrías del producto y el reactivo. Otra alternativa para la estimación de las estructuras del estado de transición es mediante la aplicación del postulado de Hammond, que dice "la estructura de transición se parecerá más a los reactivos para una reacción exotérmica y a los productos para una reacción endotérmica".

## 2.4 Superficie de Energía Potencial (PES)

La superficie de energía potencial (PES) es una función analítica de las coordenadas de un sistema molecular que proporciona la energía potencial.<sup>[32]</sup> Es la descripción más completa de todos los conformeros, isómeros y movimientos energéticamente accesibles de un sistema. La PES corresponde con geometrías optimizadas. El mínimo de menor energía se llama el mínimo global. La estructura del estado de transición entre los reactivos y productos de una reacción es un punto silla en la representación de la superficie. La PES se puede utilizar para encontrar ambos puntos de silla y coordenadas de reacción. En la Figura 2.4 se presentan estas características. Una de las razones más comunes para hacer un cálculo de PES es para estudiar la dinámica de las reacciones y propiedades vibracionales de la molécula.

La coordenada de reacción es una ruta específica a lo largo de toda la superficie de energía potencial (PES) asociada con las posiciones nucleares. Es posible hacer una serie de cálculos que representan una cuadrícula de puntos sobre la superficie de energía potencial. El punto de silla puede entonces ser encontrado mediante inspección o más exactamente mediante el uso de técnicas matemáticas para interpolar entre los puntos de la cuadrícula.

El cálculo de la PES no es recomendable para encontrar una estructura en el estado de transición ya que requiere mucho tiempo computacional que cualquiera de las otras técnicas. Como tal, sólo se realiza cuando se requiere la obtención de una superficie de energía potencial y por razones que no sean sólo encontrar la estructura de transición.

Una vez que la superficie de energía potencial (PES) se ha calculado, puede ser analizada para determinar información sobre el sistema químico.

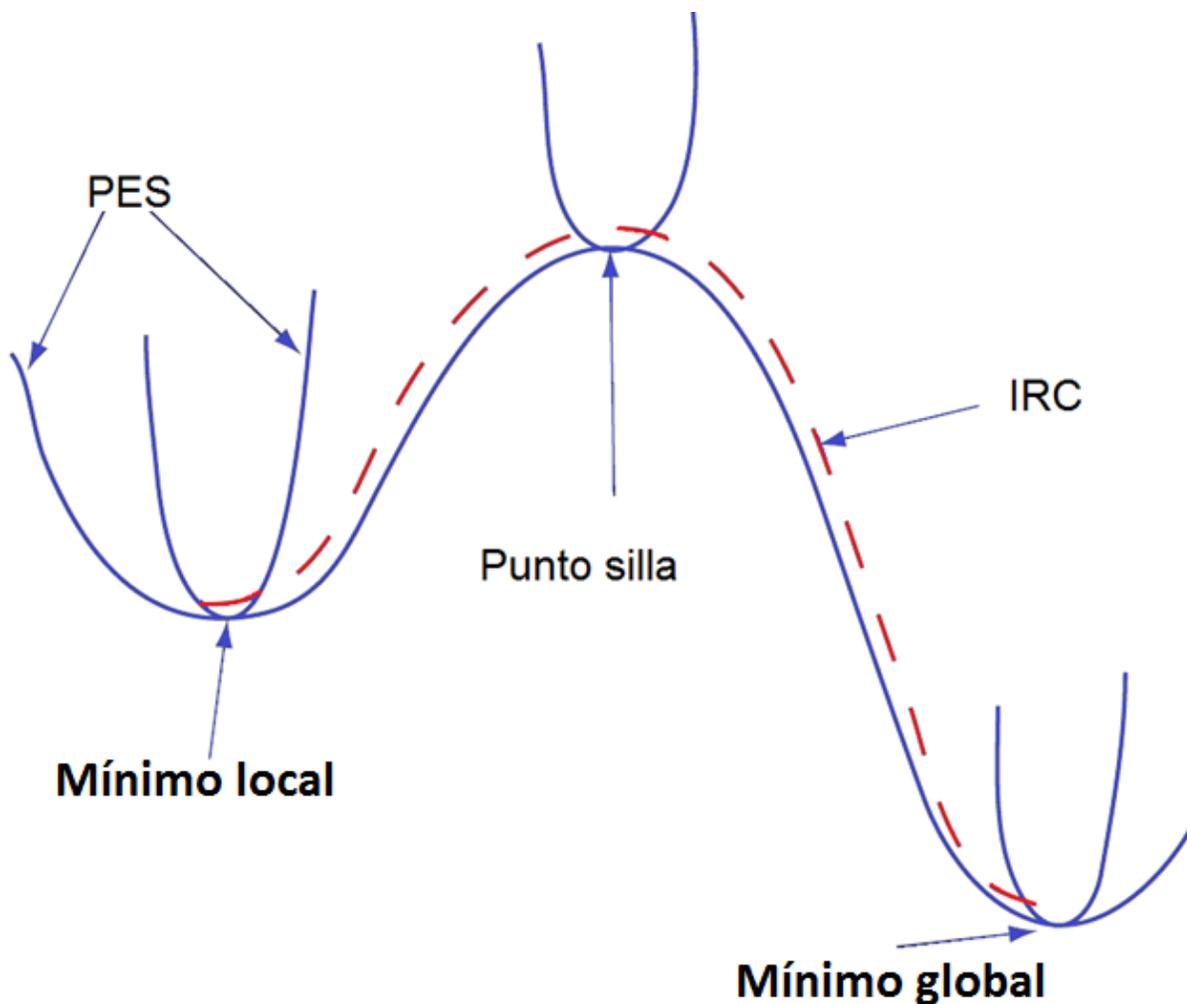


Figura 2.4. Puntos sobre la superficie de energía potencial (PES)

La ruta de menor energía (MEP), es la trayectoria de menor energía sobre la superficie de energía, a partir de reactivos a los productos en un proceso químico. Esto también se llama coordenada de reacción intrínseca (IRC).<sup>[32]</sup>

En realidad, sabemos que muchos otros caminos cercanos a la vía IRC también darían lugar a una reacción, y el porcentaje de tiempo de cada ruta puede ser descrito por la distribución de Boltzmann.

El MEP puede ser encontrado mediante varios algoritmos. Los más confiables son los métodos que parten de la estructura de transición. Simplemente el método de pendiente máxima no da una buena descripción del MEP. Esto es porque los puntos elegidos por los algoritmos de pendiente máxima tienden a oscilar alrededor de la coordenada de reacción, como se muestra en la Figura 2.5

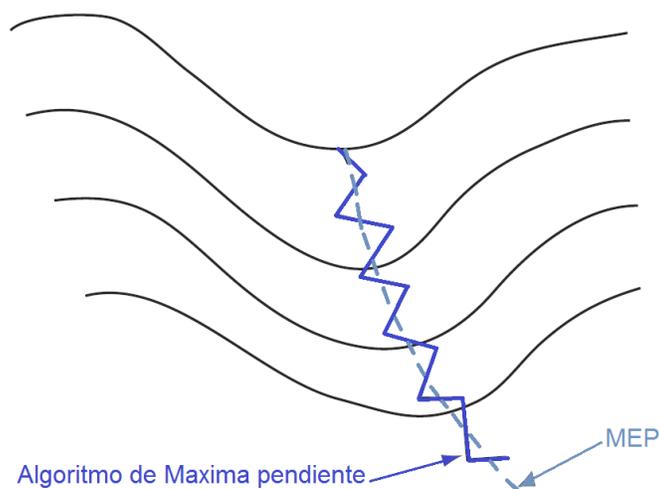


Figura 2.4. Comparación de la trayectoria mediante el algoritmo de máxima pendiente con de la trayectoria de mínima energía (MEP).

La coordenada de reacción se calcula en un número de pasos, si se utilizan muy pocos pasos, los puntos que se calculan seguirán una coordenada de reacción menos precisa. Por lo general, el número predeterminado de puntos calculados por paquetes de software dará resultados razonables. Más puntos pueden ser necesarios para mecanismos complejos. Este algoritmo es a veces llamado el algoritmo de IRC, creando así confusión sobre la definición de IRC.

Alternativamente, se puede usar un algoritmo basado en valores propios (eigenvalores). Esta es una técnica para seguir el movimiento de uno de los modos de vibración. La principal ventaja de este método es que puede seguir la coordenada de reacción energicamente hacia el estado de transición a partir de los reactivos o productos, esto omite la necesidad de calcular una geometría del estado de transición. El valor propio sigue una ruta desde un mínimo hacia la estructura de transición obteniendo una aproximación a la coordenada de reacción.

En el programa computacional, cualquier tipo de cálculo de propiedades químicas, de cualquier reacción está sujeto al conocimiento detallado de la PES, ya que proporciona la información requerida para la caracterización del mecanismo de reacción. El cálculo de la PES es un problema mecano cuántico, la ecuación de Schrödinger proporciona cierta información en cada una de las configuraciones del sistema. Un electrón que se mueve en una región del espacio bajo la influencia de un potencial provocado por un núcleo atómico, es descrito por la función de onda  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  que satisface la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo<sup>[32]</sup>.

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V \right\} \psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad 2.1$$

donde  $m$  es la masa del electrón y  $\mathbf{r}$  el vector posición respecto al núcleo en un instante  $t$ . Esta ecuación. se resuelve con la función de onda  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  sujeta a las condiciones de contorno. La Ec. 2.1 se expresada en términos del operador gradiente  $\nabla$ , que en coordenadas cartesianas toma la expresión:

$$\nabla \equiv \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial z} \mathbf{k} \quad 2.2$$

y elevándolo al cuadrado:

$$\nabla \cdot \nabla \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad 2.3$$

La Ec. 2.1 quedaría de la siguiente manera:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right\} \psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad 2.4$$

Para el caso en que el potencial es independiente del tiempo se puede hacer una separación de variables, la parte espacial de la parte dependiente del tiempo,  $\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})\psi(t)$  y la Ec. (2.4) la desglosaríamos en dos ecuaciones:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right\} \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad 2.5$$

$$\psi(t) = \exp(-iEt/\hbar) \quad 2.6$$

La Ec. (2.5) se conoce como la ecuación. de Schrödinger independiente del tiempo, mientras que la (2.6) representa la dependencia del tiempo.

Nosotros emplearemos la parte independiente del tiempo (2.5), que se puede escribir como:

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad 2.7$$

donde  $H$  es el operador Hamiltoniano.

Born y Oppenheimer postularon que el movimiento de los núcleos atómicos y el de los electrones, basándose en la diferencia de sus masas, podían calcularse la

superficie de energía potencial. Esta resultó ser una aproximación donde se cumple la mayoría de fenómenos químicos. Bajo esta consideración, la Ec. (2.7) se escribe:

$$H_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})\psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E(\mathbf{R})\psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad 2.8$$

Donde  $H_e$  es el operador hamiltoniano para los electrones del sistema con la configuración nuclear fija, es decir  $H_e$  no contiene ningún término correspondiente a la energía cinética del movimiento de los núcleos:

$$H_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})\psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = T(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad 2.9$$

En la Ec. (2.9),  $T(\mathbf{r})$  y  $V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  son los operadores de energía cinética electrónica y energía potencial total, respectivamente, y  $\mathbf{r}$ ,  $\mathbf{R}$  representan las coordenadas de todos los electrones y núcleos.

La función de onda  $\Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) =$  depende de las coordenadas de los electrones y de los núcleos, mientras la energía electrónica  $E(\mathbf{R})$  depende solamente de la configuración nuclear.

Después de determinar el valor propio  $E(\mathbf{R})$  para  $H_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  se repite el ciclo, cambiando la configuración nuclear y así se construye un mapa de energías potenciales  $V(\mathbf{R})$  con todo el conjunto de valores propios. La expresión para  $V(\mathbf{R})$  viene dada por la Ec. (2.10)

$$V(\mathbf{R}) = E(\mathbf{R}) + V_{nn} \quad 2.10$$

$V_{nn}(\mathbf{R})$  es la energía potencial.

La energía para cada punto es una función de la posición de todos los núcleos "N" de todas las coordenadas internas del sistema (3N-6).

Para una reacción que implique una molécula de 6 átomos, tendría 12 grados de libertad, si la superficie de energía potencial fuera calculada únicamente con 5 valores para cada variable, el número total de configuraciones geométricas sería  $5^{12}$ .

Si se posee una computadora capaz de realizar cada cálculo en un segundo, la superficie completa requeriría un total de  $5^{12}$  segundos que suponen más de 50 años, que representa mucho tiempo para una molécula pequeña. Este problema puede ser evitado como veremos a continuación.

La PES de un sistema viene dada por la función que describe la energía en función de las coordenadas  $\mathbf{q}$  de cada uno de los núcleos que lo componen. En general, para un sistema de N núcleos atómicos, el número de coordenadas independientes o grados de libertad es 3N-6 (3N-5 para sistemas lineales):

$$E(q) = E(q_1, q_2 \dots q_{3N-6}) \quad 2.11$$

La superficie de energía potencial crea la base de todos los modelos teóricos modernos que describen las propiedades de moléculas individuales o de las reacciones entre ellas, que dependen de los parámetros geométricos del sistema. Propiedades cinéticas, termodinámicas o espectroscópicas están intrínsecamente definidas en estas superficies.

## 2.5 Métodos Químico Cuánticos

Los tipos de algoritmos descritos anteriormente pueden usarse con cualquier método *ab initio*, semiempíricos o DFT. En general, los métodos *ab initio* dan mejores resultados que los cálculos semiempíricos.

Los cálculos HF <sup>[33]</sup> y DFT que utilizan un único determinante no son capaces de describir correctamente mecanismos que implican el desacoplamiento de electrones.

Métodos como MP2, MP3 <sup>[34]</sup> a veces varía ligeramente la energía calculada con respecto a la real en la estructura de estado de transición.

En la actualidad existen una gran variedad de métodos de cálculo. A continuación se muestra la lista de los métodos más usados en orden ascendente en nivel de teoría. A mayor nivel de teoría, mayor precisión.

1. Cálculos semiempíricos, PM3 <sup>[35]</sup> o AM1 <sup>[36]</sup>.
2. HF o DFT
3. MP2, MP4
4. CI <sup>[37]</sup>
5. MCSCF, CASSCF <sup>[38]</sup>
6. MRCI
7. CC, que es superior a la CI porque es más riguroso

La forma en que se realiza el cálculo también es importante. Cálculos no restringidos permitirán que el sistema pueda cambiar el estado de spin a otro estado.

Si la superficie de energía potencial está calculada, la coordenada de reacción se puede determinar utilizando una adaptación del algoritmo de IRC. El cálculo IRC requiere muy poco tiempo en la computadora, pero la obtención de la superficie de

energía potencial es mucho más costosa computacionalmente. Por lo tanto, esta sólo se realiza cuando la superficie de energía potencial son para sistemas moleculares pequeños.

## 2.6 Métodos semiempíricos

Los cálculos semiempíricos están estructurados generalmente como un cálculo en HF que tienen un hamiltoniano y una función de onda.

Dentro de este marco, ciertas piezas de información son aproximadas o son omitidas. Por lo general, los electrones internos no están incluidos en el cálculo y se utiliza sólo un conjunto base mínima. Además, algunas de las integrales de dos electrones se omiten, con el fin de corregir los errores introducidos por algunos valores omitidos en el cálculo.

Los parámetros para estimar los valores omitidos se obtienen mediante el ajuste de los resultados a los datos experimentales o mediante cálculos *ab initio*.

La ventaja de cálculos semiempíricos es que son mucho más rápidos que los cálculos *ab initio*, su desventaja es que los resultados pueden ser erróneos y que menos propiedades se pueden predecir de forma confiable.

Si la molécula que se está calculado es similar a las moléculas en la base de datos utilizadas para parametrizar el método, los resultados pueden ser muy buenos, pero si la molécula calculada es diferente significativamente, los cálculos serán erróneos.

### 2.6.1 Método de Huckel

El método Huckel es uno de los métodos semiempíricos más simples. Los modelos de cálculo del método de Huckel aplican para electrones de valencia p en un hidrocarburo conjugado plano. Un parámetro se utiliza para describir la interacción entre átomos enlazados. No considera efectos secundarios entre átomos. Los cálculos Huckel pueden aportar información cualitativa o cuantitativa, pero en la actualidad rara vez se utiliza hoy en día.

### 2.6.2 Método de Huckel Extendido

El método de Huckel extendido <sup>[39]</sup> es un medio simple para modelar los orbitales de valencia con base en los solapamientos orbitales. Esto se conoce como el cálculo de

unión estrecha o “tight binding”. La ventaja del método de Huckel es que se pueden modelar todos los orbitales de valencia.

La importancia del método de Huckel, es porque es lo suficientemente generalizado para utilizarse para todos los elementos en la Tabla periódica. Esto no es un método muy preciso o sofisticado, sin embargo, todavía se utiliza para el modelado de compuestos inorgánicos, debido al tiempo reducido de cómputo.

### **2.6.3 MNDO**

Con el método (MNDO) da resultados cualitativos razonables para muchos sistemas orgánicos. Se ha incorporado en varios programas semiempíricos populares, así como el programa MNDO. Hoy en día todavía se utiliza, pero el AM1 y PM3 son más precisos.

### **2.6.4 AM1**

El método Austin Modelo 1 (AM1) sigue siendo popular para el modelado de los compuestos orgánicos, tratándose de métodos semiempíricos. Este método generalmente predice los calores de formación con mayor precisión que MNDO,

Dependiendo de la naturaleza del sistema y la información deseada, ya sea AM1 o PM3 a menudo darán resultados más precisos para moléculas orgánicas.

Hay algunas ventajas y limitaciones conocidas en los resultados obtenidos a partir de estos métodos. Las energías de activación se mejoran sobre MNDO. AM1 tiende a predecir resultados para aluminio mejor que PM3.

El calor de formación tiende a ser inexacto para moléculas con una gran cantidad de deslocalización de carga.

En general, AM1 predice energías y geometrías mejor que MNDO, pero no tan bien como PM3. Las entalpías calculadas son ligeramente más bajas a las reales.

### **2.6.5 PM3**

El método de parametrización 3 (PM3) usa casi las mismas ecuaciones como el método AM1, junto con un conjunto mejorado de parámetros. Es más preciso que

AM1 para ángulos de enlace de hidrógeno, pero AM1 es más preciso para energías de enlace de hidrógeno.

Existen algunas ventajas y desventajas del método PM3, los calores de formación son más precisos que los métodos MNDO o AM1. Los enlaces entre los átomos de silicio y de halógenos son demasiado cortos que los datos experimentales. El método PM3 también tiende a predecir estados electrónicos incorrectos para los compuestos de germanio.

Los enlaces de hidrógeno son demasiado cortos en aproximadamente  $0.1\text{Å}$ , pero la orientación es generalmente correcta. En resumen, PM3 predice energías y longitudes de enlace con más precisión que AM1 o MNDO.

## **2.7 Método DFT y Métodos *ab initio***

### **2.7.1 Aproximación de Born-Oppenheimer**

El término *ab initio* en latín significa "desde el principio". Este nombre se le da a los cálculos que se derivan directamente de principios teóricos sin referencias experimentales. Este es un cálculo aproximado de la mecánica cuántica. Las aproximaciones hechas generalmente son aproximaciones matemáticas, tales como el uso de una forma funcional más simple para una función o la búsqueda de una solución aproximada a una ecuación. Diferencial.

Una parte esencial de la solución de la ecuación de Schrödinger es la aproximación de Born-Oppenheimer, donde se reduce el problema molecular separando la parte nuclear de la parte electrónica, esto es porque el movimiento de un electrón es mayor que el movimiento del núcleo siendo la masa de éste último mucho mayor que la masa del electrón, esto significa que los electrones reaccionan rápidamente ante cualquier cambio de la configuración nuclear y que, por lo tanto, la distribución electrónica dentro de un sistema molecular dado depende esencialmente de la posición de los núcleos y no de su velocidad.

En esencia, los electrones se mueven en una superficie de energía potencial generada por los núcleos. Sin éste desacoplamiento entre la parte nuclear y la parte electrónica, sería prácticamente imposible el trabajo en química cuántica, por ser irresoluble el problema de más de dos cuerpos.

### 2.7.2 Método de Hartree Fock HF

La dinámica de un sistema de muchos de electrones es muy compleja, y por lo tanto requiere elaborar métodos computacionales. Una simplificación significativa, tanto conceptual y computacionalmente, se puede conseguir mediante la introducción de modelos de partículas independientes, donde el movimiento de un electrón se considera que es independiente de la dinámica de todos los demás electrones. Un modelo de partículas independiente significa que las interacciones entre las partículas es aproximada, ya sea despreciando algunas partículas y dejando las más importantes, o mediante el promedio de todas las interacciones.

Dentro de la teoría de estructura electrónica, sólo éste último tiene una precisión aceptable, y se llama teoría de Hartree-Fock (HF).

En el modelo de HF, cada electrón es descrito por un orbital, y la función de onda total se da como un producto de orbitales. Como los electrones son fermiones indistinguibles (partículas con un spin de  $1/2$ ), sin embargo, la función general de onda debe ser antisimétrica (cambio de signo sobre intercambiando de par de electrones), que se consigue convenientemente mediante la disposición de los orbitales en un determinante Slater. El mejor conjunto de orbitales es determinado por el principio variacional, es decir, los orbitales HF dan la energía más baja dentro de la restricción de la función de onda (de ser un único determinante de Slater).

La forma de un orbital molecular dado describe la probabilidad de encontrar un electrón, donde se incluyen la atracción a todos los núcleos y la repulsión promedio para todos los otros electrones. Dado que los otros electrones son descritos por sus respectivos orbitales, las ecuaciones de alta frecuencia dependen de sus propias soluciones, y por lo tanto deben ser resueltas de forma iterativa.<sup>[40]</sup>

El método de HF sólo representa las interacciones promedio electrón-electrón, y por lo tanto deja de lado la correlación entre los electrones.

El modelo de HF es una especie de punto de partida, en donde aproximaciones adicionales pueden usarse, lo que lleva a los métodos semi-empíricos, o se puede mejorar mediante la adición de determinantes adicionales para la generación de modelos que se pueden acercar más a la solución exacta de la ecuación. electrónica de Schrödinger (Ec. 2.7).

### 2.7.3 Teoría del Funcional de la Densidad <sup>[2]</sup> (DFT)

El método de la Teoría del Funcional de la Densidad <sup>[2]</sup> (DFT) determina la energía de una molécula a partir de la densidad de electrones en lugar de una función de onda.

Esta teoría se originó con el teorema por Hohenberg y Kohn. El teorema original, sólo se aplicaba para encontrar la energía electrónica del estado fundamental de una molécula. Una aplicación práctica de esta teoría fue desarrollada por Kohn y Sham que formularon un método similar al método de Hartree Fock denominado Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).

En el método DFT, la densidad de electrones se expresa como una combinación lineal de funciones de base similares en forma matemática a orbitales HF. Un determinante se forma a partir de estas funciones, llamado orbitales de Kohn-Sham.<sup>[40]</sup> La densidad de electrones de este determinante de orbitales se utiliza para calcular la energía. Este procedimiento es necesario porque los sistemas de fermiones sólo pueden tener densidades de electrones que surgen a partir de una función de onda antisimétrica. Es cierto que no son matemáticamente equivalentes a cualquiera de los orbitales HF u orbitales naturales de cálculos correlacionados.

Un funcional de densidad se utiliza para obtener la energía de la densidad de electrones. Un funcional es una función de una función, en este caso, la densidad de electrones. El funcional de densidad exacta no se conoce. Por lo tanto, hay toda una lista de funcionales diferentes que pueden tener ventajas o desventajas.

Algunos de estos funcionales se desarrollaron a partir de la mecánica cuántica y algunos fueron desarrollados mediante la parametrización de las funciones.

Algunas personas clasifican al método de DFT como método *ab initio* y otras como una clase única. La ventaja de usar la densidad de electrones es que las integrales de Coulomb de repulsión necesitan hacerse sólo sobre la densidad de electrones, que es una función de tres dimensiones, de esta manera los cálculos son del orden de  $N^3$ . Esto da lugar a cálculos más rápidos que los cálculos HF (que son del orden de  $N^4$ ). Las mejores funcionales de DFT dan resultados con una precisión similar a la de un cálculo MP2.<sup>[32]</sup>

#### **2.7.4 Funcionales de densidad**

La aproximación de un funcional de densidad más simple está basado únicamente en la densidad de electrones, llamado una aproximación de densidad local (LDA). Para los sistemas de alto espín, esto se llama la aproximación local de la densidad de espín (LSDA). Los cálculos de LDA han sido ampliamente utilizados para los cálculos de estructura de bandas electrónicas. Su eficiencia es menos precisa para los cálculos moleculares, donde existen errores tanto cualitativos como cuantitativos.<sup>[32]</sup> Por ejemplo, los ángulos de enlace tienden a ser demasiados cortos y

demasiados fuertes, este comportamiento también es similar para la funcional VWN<sup>[41]</sup>

Un conjunto más complejo de funcionales utiliza la densidad electrónica y su gradiente. Estos son los llamados métodos de gradiente corregido. También hay métodos híbridos que combinan funcionales de otros métodos con el cálculo de Hartree Fock, generalmente las integrales de cambio. En general, el gradiente corregido o cálculos híbridos dan los resultados más precisos, sin embargo, hay algunos casos en los que LDA también lo hace. Las funcionales de tipo LDA se conocen por dar geometrías menos precisas y predicen energías significativamente grandes. En la actualidad existen muchos funcionales híbridos que son un poco más precisos que las técnicas actuales de gradiente-correcto. Algunos de los funcionales más utilizados se enumeran en la Tabla 2.

**Tabla 2.1.** Funcionales de densidad más relevantes.<sup>[32]</sup>

<b>Acrónimo</b>	<b>Nombre</b>	<b>Tipo</b>
<i>X<sub>α</sub></i>	X alpha	
HFS	Hartree-Fock Slater	HF con LDA
VWN	Vosko, Wilks and Nusair	LDA
B3LYP	Becke 3 term with Lee, Yang, Parr exchange	Hibrido
PW91	Perdue and Wang 1991	Gradiente corregido
G96	Gill 1996	
P86	Perdew 1986	Gradiente corregido
B96	Becke 1996	Gradiente corregido
B3P86	Becke exchange, Perdew correlation	Hibrido
B3PW91	Becke exchange, Perdew and Wang correlation	Hibrido

# **CAPÍTULO 3. SIMULACIÓN MOLECULAR**

### 3.1 Determinación del número de single-event<sup>[6]</sup> mediante simulación molecular.

Para la determinación del número de single-event de los pasos elementales (H-S, M-S, E-S, PCP) de la isomerización de parafinas de C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub> y C<sub>7</sub> carbonos, se usó simulación molecular a nivel de *ab initio* y a nivel de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)<sup>2</sup>, apoyándose de métodos semiempíricos. Las simulaciones se llevaron a cabo con el paquete computacional *Gaussian09*, usando un CPU Intel Core i7-3610QM a 2.36Ghz con 8 procesadores lógicos.

Para la determinación del Número de single-event, se requiere conocer las geometrías de los reactivos en sus puntos estacionarios y la geometría del estado de transición representada por un punto silla en la superficie de energía potencial.

### 3.2 Metodología

En el siguiente diagrama de flujo se resume la metodología general empleada en el trabajo presente para determinar el número de single-event.

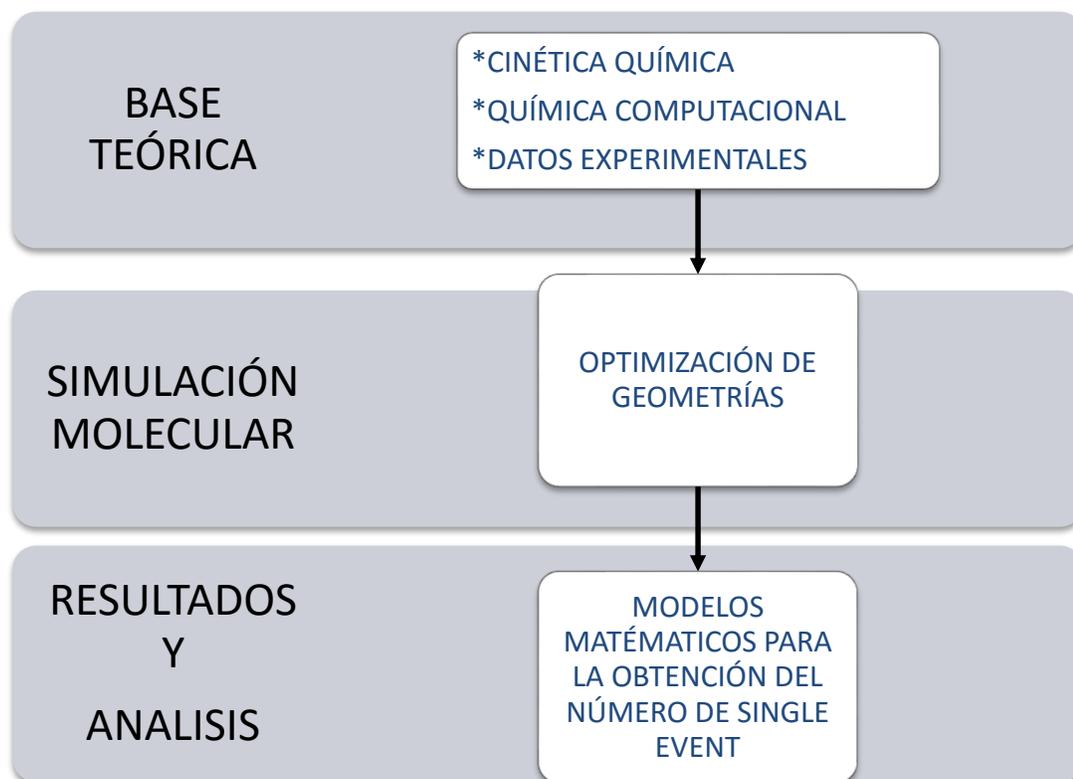


Figura 3.1. Diagrama de flujo de la metodología general empleada.

### 3.3 Optimización de Geometrías

Antes de calcular la geometría del estado de transición de los diferentes pasos elementales de isomerización, es fundamental que la estructura del carbocatión producto y del carbocatión reactivo se optimicen. En la Figura 3.2 se muestra el procedimiento empleado para el cálculo de estructuras optimizadas del reactivo y el producto.

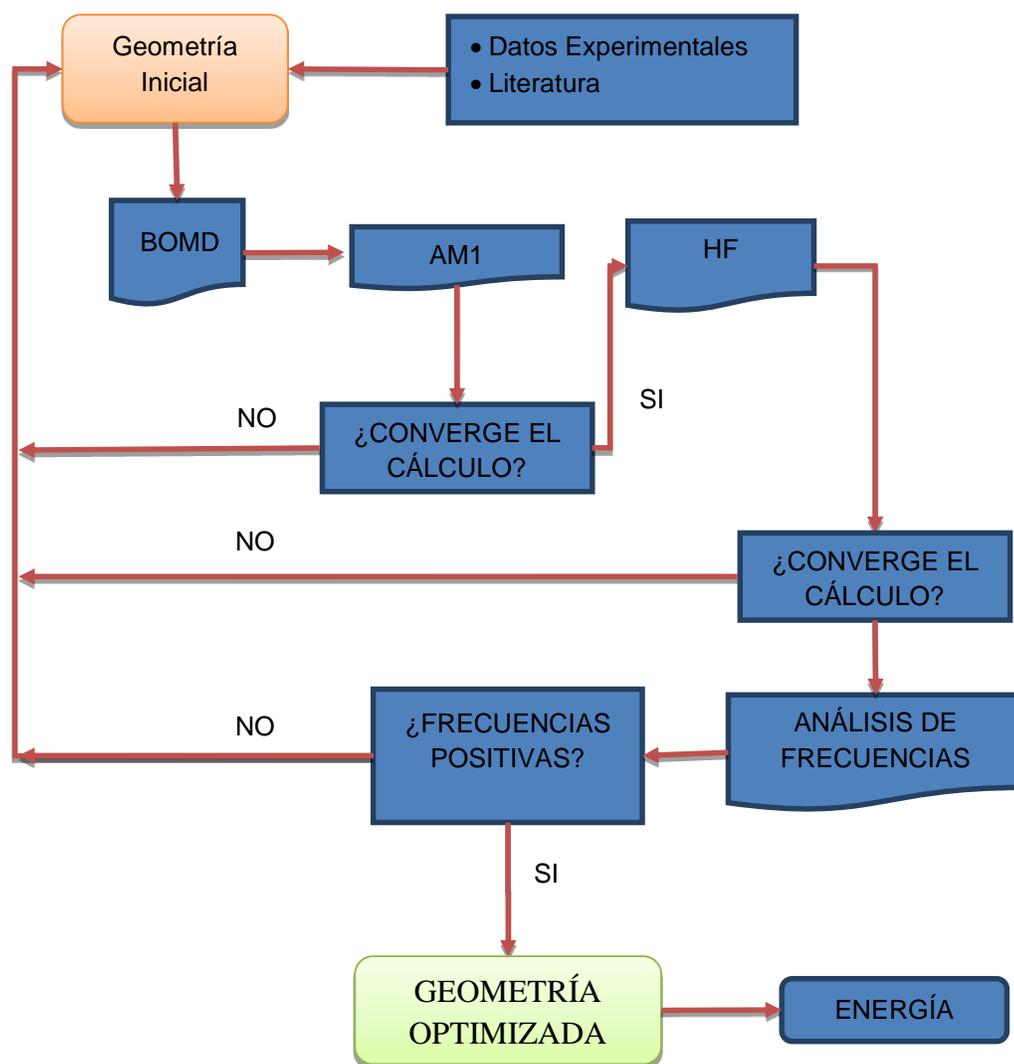


Figura 3.2. Procedimiento empleado para el cálculo de estructuras optimizadas del reactivo y el producto.

Las geometrías iniciales de los iones carbenio reactivo y producto, pueden obtenerse a partir de datos de literatura o datos experimentales, sin embargo en la mayoría de los casos no están reportados. Para avanzar en la solución de este problema se usa como base la estructura estable de la molécula correspondiente. Por ejemplo, si se requiere conocer la estructura inicial del ion carbenio (2)-pentilo, se tomará como geometría de partida la estructura del pentano.

Esta estructura posteriormente se usa dinámica molecular de Born-Oppenheimer (BOMD), donde se toma la estructura más estable sobre la superficie de energía potencial. En el cálculo de la BOMD en el archivo de entrada se le asignan las condiciones termodinámicas (P=20 bar y T=200°C).<sup>[5]</sup>

Posteriormente, se usa esta estructura generada por (BOMD) y se usa el método semiempírico AM1 para optimizar el ion carbenio a un punto estacionario, sin embargo por ser un método semiempírico AM1 no es preciso, pero sirve de partida para un método más riguroso. Si no hay convergencia o se obtiene otro ion carbenio con la posición del catión en diferente posición a la estructura de entrada, se propone otra estructura inicial. Se optimiza ahora usando HF con conjunto base 6-31g(d)<sup>[42]</sup> con funciones de polarización (tipo D). Si los cálculos no convergen, o si existen modos vibracionales negativos se propone otra estructura inicial y se repite el ciclo.

Ya que se tiene las estructuras optimizadas del reactivo y del producto, se sigue el siguiente procedimiento descrito en el la Figura 3.3. para calcular el estado de transición.

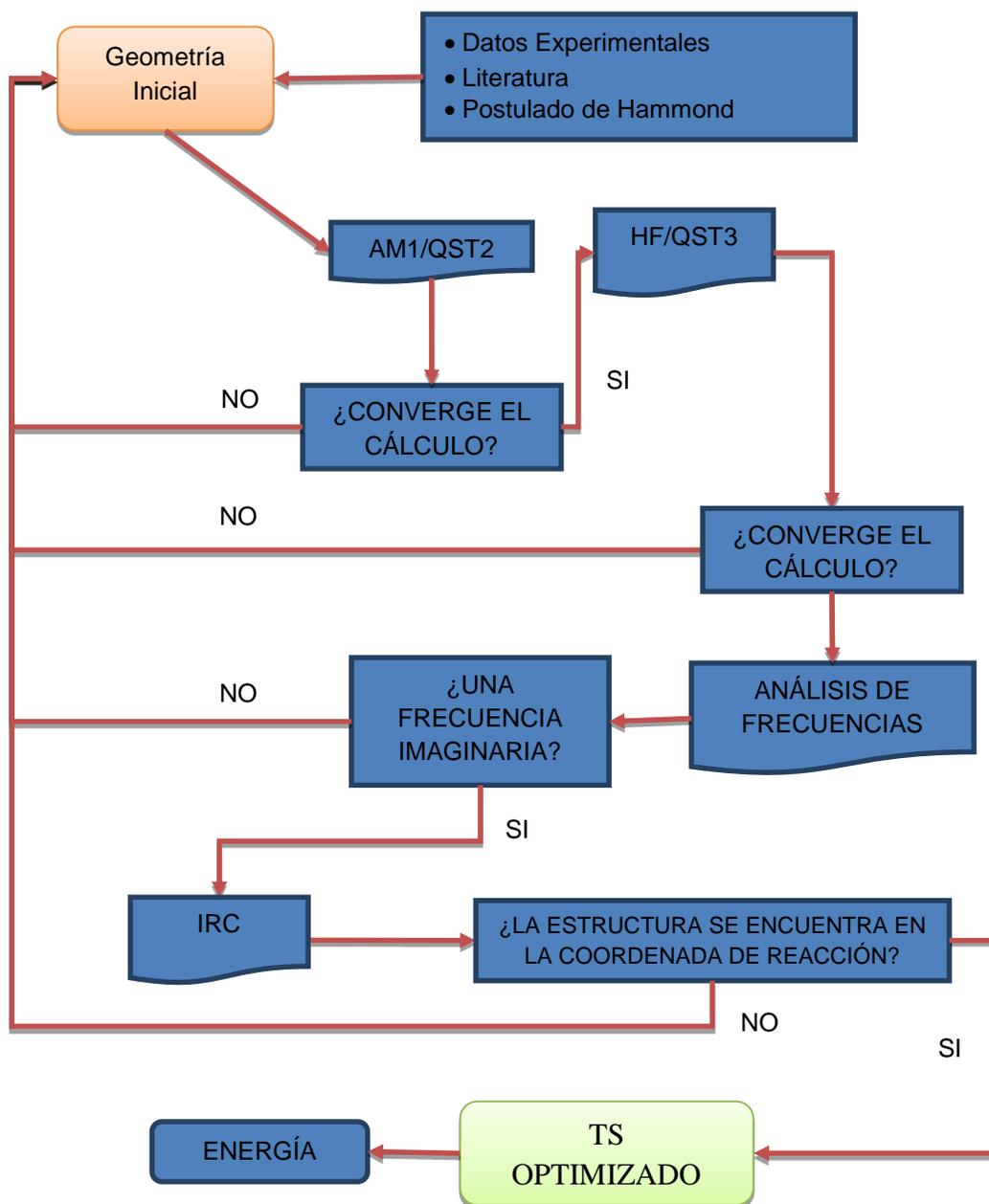


Figura 3.3. Procedimiento empleado para el cálculo de estructuras de estados de transición.

Una de los problemas principales para el cálculo de estructuras de transición, es el desconocimiento de una geometría aproximada del TS, ya que en la mayoría de los casos se requiere esta estimación inicial. Esto se puede resolver recurriendo a la literatura y a datos experimentales. Si no hay referencias se propone una estructura con base en el postulado de Hammond.

Posteriormente se utiliza un método semiempírico a nivel de AM1 usando la aproximación tránsito cuadrático sincrónico (QST2). Si los cálculos no convergen, se propone otra estructura inicial.

Los métodos semiempíricos en especial AM1, se ha observado en varias investigaciones que es un método comúnmente usado en moléculas orgánicas, ya que tiene un menor costo computacional, una buena aproximación geométrica para los estados de transición, pero muy mala aproximación para las energías sobre la superficie de energía potencial.

Posteriormente, ya con la geometría del estado de transición obtenida con el método semiempírico AM1 y las geometrías del reactivo y producto optimizadas, se optimiza ahora usando HF con la aproximación QST3 con el conjunto base 6-31g(d) con funciones de polarización (tipo D). Si los cálculos no convergen, se propone otra estructura inicial.

Se realiza el análisis de frecuencias comprobando que existe un modo vibracional imaginario, y finalmente se comprueba mediante el cálculo de IRC, donde la estructura del TS tiene que estar conectado con el reactivo y el producto. Si fuera el caso contrario se propone otra estructura inicial y se repite el ciclo.

Los cálculos se realizan a nivel de teoría del Funcional de la Densidad DFT con funcional B3LYP<sup>[43]</sup>, y con la teoría de perturbaciones Moeller-Plesset de segundo orden (MP2).

Este proceso se hace para las casi 100 estructuras entre reactivos, estados de transición y productos presentes en los pasos elementales de H-S, M-S y PCP en la isomerización de parafinas de C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub> y C<sub>7</sub> carbonos.

Finalmente se obtienen las energías de activación de los pasos elementales y se comparan con las energías de activación experimentales en la literatura. Con las geometrías optimizadas de los pasos elementales, se obtienen todos los números de single-event y se derivan modelos matemáticos para correlacionarlos.

### 3.4 Ejemplo de cálculo de optimización de geometrías.

A continuación se desarrolla de manera de ejemplo el procedimiento del paso elemental de transposición de hidruro (H-S) del catión hexil 2-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub><sup>+</sup> al catión hexil 3-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub><sup>+</sup>. Este procedimiento se ha seguido para los demás pasos elementales.

#### 3.4.1 Ejemplo de Simulación. Dinámica molecular de Born-Oppenheimer.

Las geometrías iniciales optimizadas se determinaron mediante dinámica molecular de Born-Oppenheimer (BOMD) donde se busca la energía mínima (Optimización) o los puntos estacionarios de los reactivos y productos de la H-S del catión hexil C<sub>6</sub>H<sub>13</sub><sup>+</sup> los parámetros termodinámicos son usados en la Hidroisomerización (20 bar y 300°C)<sup>[5]</sup>.

En el siguiente Figura 3.4 se presenta la dinámica molecular de Born-Oppenheimer (BOMD) del catión hexil 3-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub><sup>+</sup>, en la cual se observan los puntos mínimos a través de la energía potencial.

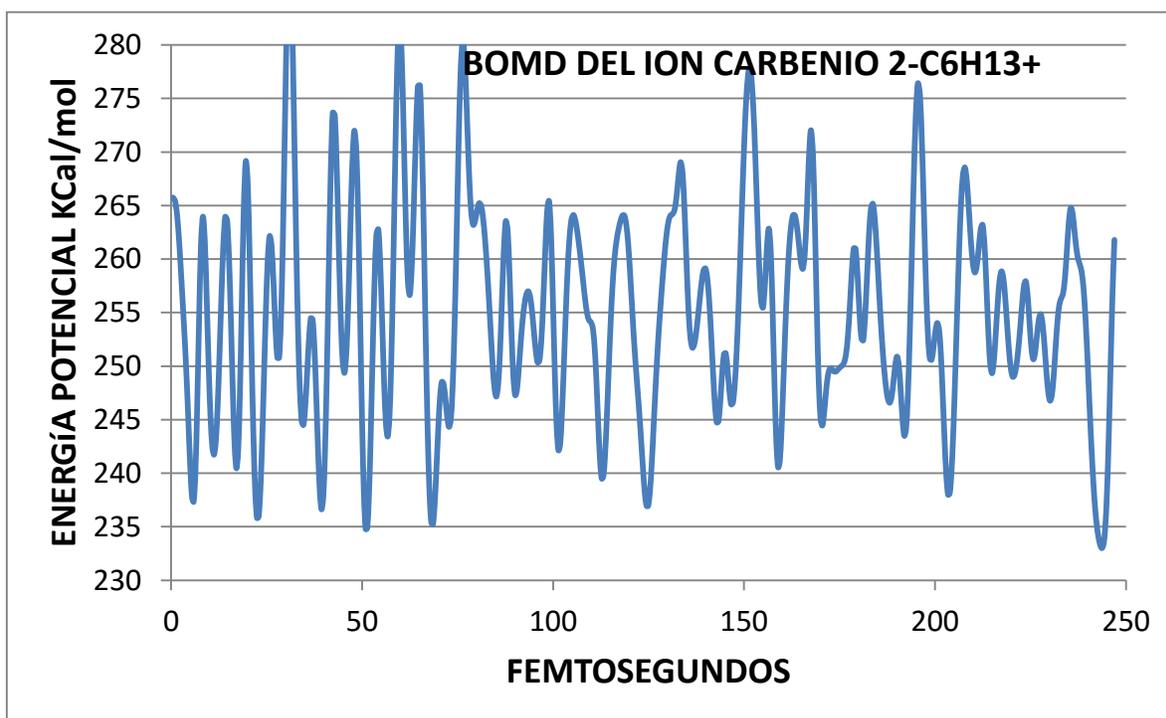


Figura 3.4 Trayectoria de BOMD para encontrar las geometría inicial del catión hexil 3-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub><sup>+</sup>, (números de pasos máximos 250).

La trayectoria de la BOMD a través de la energía potencial, nos ayuda a encontrar el punto estacionario del catión hexil  $C_6H_{13}^+$  a condiciones de temperatura y presión del proceso de Hidroisomerización.

Este mínimo encontrado en la BOMD, casi siempre en un mínimo local y no un mínimo global sobre la superficie de energía potencial, sin embargo estas estructuras halladas nos sirven de partida para un cálculo de puntos estacionarios con un nivel de teoría mayor. De la misma forma se calcula la BOMD del catión hexil 2- $C_6H_{13}^+$ .

De esta forma se obtienen las estructuras iniciales del reactivo y el producto para ser optimizadas con DFT/B3LYP/6-31G(d).

### 3.4.2 Ejemplo de Simulación. Optimización usando HF.

En la optimización de los iones carbenio 2- $C_6H_{13}^+$  y 3- $C_6H_{13}^+$  se localiza un mínimo de energía en la superficie de energía potencial, para obtener la estructura de equilibrio de un sistema molecular. Lo que se busca es un gradiente de energía igual a cero, pero esto no sólo ocurre para los mínimos, también para los puntos de silla.

Para la determinación de los mínimos o puntos estacionarios del reactivo y producto 2- $C_6H_{13}^+$  y 3- $C_6H_{13}^+$  respectivamente, se usó el método con función polarizada DFT/B3LYP/6-31G (d) y se presentan en las Figuras 3.5 y 3.6

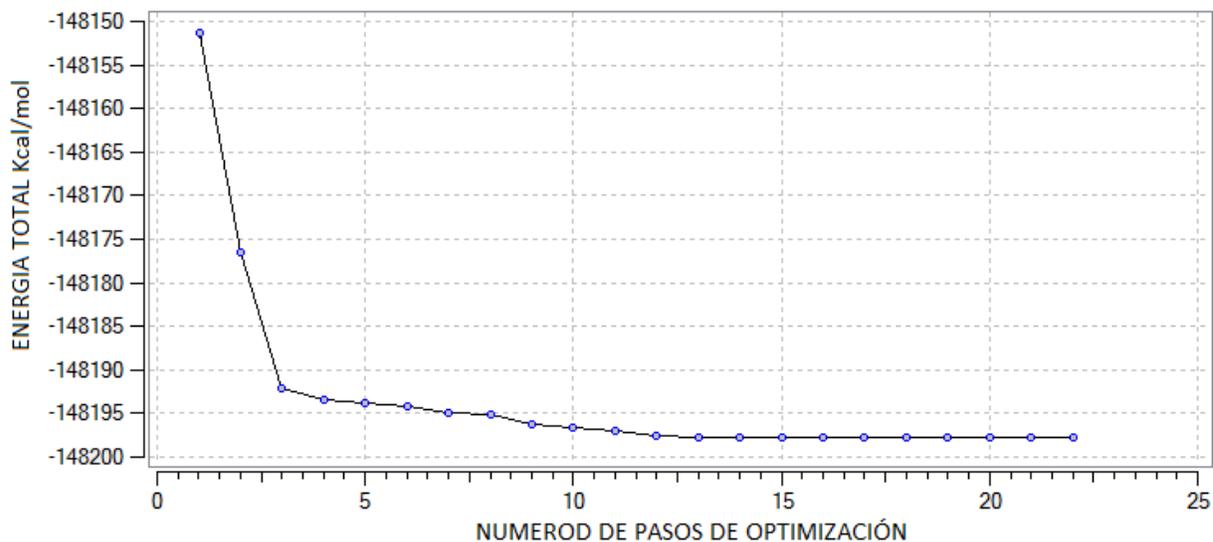


Figura 3.5 Optimización del ion carbenio 2- $C_6H_{13}^+$  a nivel de teoría DFT/B3LYP/6-31G (d).

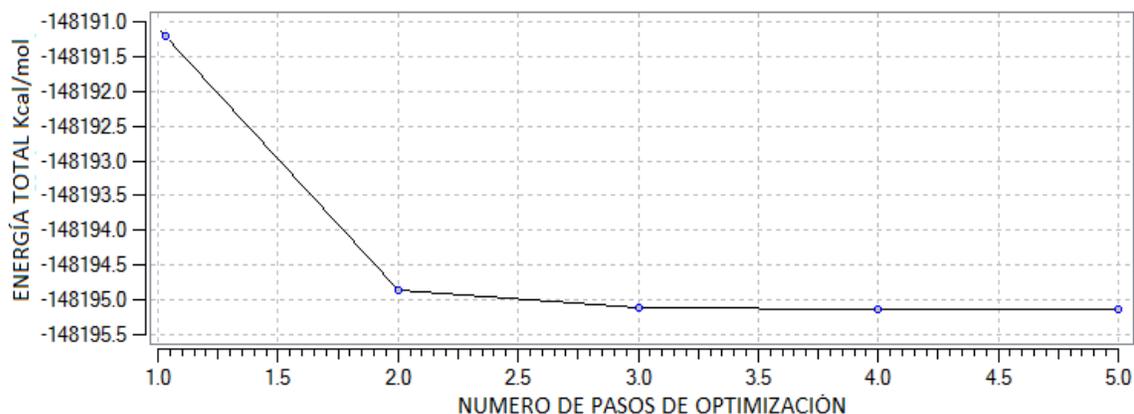


Figura 3.6 Optimización del ion carbenio 3-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> + a nivel de teoría DFT/B3LYP/6-31G (d).

En la gráfica 3.2 y 3.3 el ion carbenio 2-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> se optimiza a los 22 pasos y el ion carbenio 3-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> a los 5 pasos. El costo de cómputo de las optimizaciones para obtener los puntos estacionarios depende mucho del método a utilizar y de la geometría de partida. En este caso el método DFT<sup>2</sup> resulta muy barato computacionalmente ya que la geometría inicial fue aproximada usando dinámica molecular de Born-Oppenheimer.

### 3.4.3 Ejemplo de simulación. Localización de estados de transición.

La metodología para encontrar las estructuras en el estado de transición, y estructuras en estado fundamental, viene dada por el hecho de que ambas corresponden a un punto estacionario en la superficie de energía potencial, pero el estado de transición, a diferencia del estado fundamental, no se encuentra en un mínimo local, sino en un punto silla.

En el paquete computacional Gaussian 09 se incluye el método QST2 o QST3 para generar automáticamente una estructura optimizada para el estado de transición partiendo de geometrías para productos y reactantes. En algunos casos, se utiliza el método QST2 que requiere tener previamente las estructuras del producto y reactivo para el cálculo, mientras en otros casos se utilizó el método QST3 donde se agrega una tercera estructura estimada o aproximada del estado de transición.

La elección del método ya sea QST2 o QST3 depende del tipo de reacción o paso elemental bajo estudio. Por ejemplo, si el producto y el reactivo tienen energías y estructuras muy similares, el método QST2 es más que suficiente para calcular el TS

sin proponer una geometría del ST inicial. Este es el caso para la mayoría de reacciones de transposición de hidruro (H-S).

Por otro lado si la estructura del ST es muy diferente a la del reactivo y la del producto, que es el caso de las reacciones PCP, M-S, E-S se utilizara el método QST3. Aquí se encuentra una de las mayores problemáticas que existen en la determinación del estado de transición, ya que en la mayoría de las reacciones orgánicas la estructura de ST es relativamente muy diferente a la de los productos y reactivos. Para estos casos, se ha utilizado el postulado de Hammond que establece que las especies con energías similares a lo largo de la reacción también tendrán estructuras similares. A manera de ejemplo, en la Figura 3.7 se presenta la optimización del estado de transición sobre la superficie de energía potencial de la reacción de transposición de hidruro (H-S) del catión hexil 2- $C_6H_{13}^+$  al catión hexil 3- $C_6H_{13}^+$  calculado a nivel de teoría DFT/B3LYP/6-31G (d).

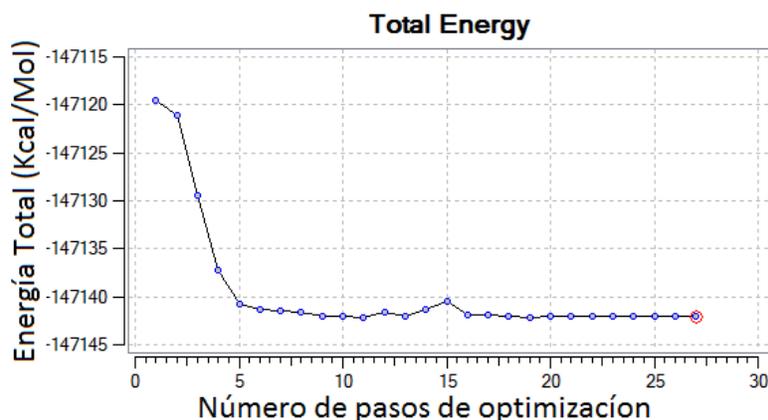


Figura 3.7 Número de pasos de optimización sobre la superficie de energía potencial del estado de transición de la reacción de transposición de hidruro (H-S)

#### 3.4.4 Ejemplo de Simulación. Análisis de Frecuencias.

El cálculo de frecuencias provee información termoquímica del proceso como energía térmica, capacidad calorífica (a volumen constante) y entropía. En la Tabla 3.3 se muestra el análisis de frecuencias. Nótese que sólo existe un modo vibracional imaginario (signo negativo), lo que indica que efectivamente es un estado de transición. Los valores propios negativos del Hessiano corresponden a frecuencias imaginarias para el movimiento del sistema sobre el punto silla y se suelen indicar como frecuencias negativas, de esta manera si el punto encontrado presenta un valor propio negativo la estructura será un estado de transición, para saber si realmente es un TS, se verificó que la estructura de transición encontrada se encuentra realmente en la coordenada de reacción entre reactivos y productos. Este paso es de suma importancia en la búsqueda de TS ya que muchos confórmeros pueden tener una frecuencia imaginaria y no precisamente son estados de transición.

**Tabla 3.3.** Frecuencias vibracionales del estado de transición de la reacción de H-S

Modo vibracional	Frecuencia cm <sup>-1</sup>		Infrarrojo	
	HF	DFT <sup>2</sup>	HF	DFT <sup>2</sup>
1	-380.74	-348.50	595.0806	440.0247
2	68.15	68.94	0.5604	0.4468
3	98.95	91.52	0.4124	0.3470
4	140.68	150.38	1.0437	2.9631
5	199.36	194.93	1.9496	0.7164
6	259.20	245.29	0.0335	0.0296
7	299.82	278.76	0.3759	0.5880
8	405.40	374.86	3.7720	1.7225
9	483.98	437.70	16.9062	2.8593
10	601.84	569.00	0.2029	0.1326
11	753.14	706.23	16.7729	20.8240
12	819.28	768.58	1.1626	0.1539
13	942.14	897.98	5.9430	5.3129
14	965.33	900.88	2.7722	12.5838
15	976.36	913.30	1.4278	2.2748
16	1041.57	967.06	1.4746	10.2740
17	1109.30	1015.11	5.3415	8.4600
18	1121.35	1052.49	0.4979	0.6183
19	1174.40	1085.69	1.8459	1.8687
20	1221.33	1121.02	2.0557	2.7711
21	1275.81	1156.91	8.8964	2.8059
22	1309.10	1190.73	6.0368	3.5397
23	1368.88	1250.31	7.4261	4.4363
24	1380.54	1271.42	1.6083	0.3837
25	1427.21	1315.18	4.5668	1.7359
26	1448.56	1329.93	11.0895	7.9162
27	1455.78	1344.62	5.2785	2.2249
28	1528.84	1396.63	6.2095	12.0591
29	1549.48	1409.54	9.2025	31.6072
30	1574.28	1449.45	1.6449	1.4916
31	1577.07	1450.99	17.9153	27.5552
32	1595.69	1470.07	13.3849	14.9688
33	1615.56	1492.90	3.9236	3.3244
34	1628.09	1505.03	12.4397	13.3800
35	1633.92	1518.38	3.6824	4.0025
36	1641.55	1528.55	12.0096	13.8578
37	1650.33	1534.20	4.7300	6.8142
38	1706.59	1562.65	15.2504	20.5240
39	2334.14	2243.58	40.6015	57.6657
40	3204.06	3025.29	22.0962	30.5995
41	3212.47	3035.66	7.9856	10.2593
42	3214.75	3045.20	15.3094	11.9292
43	3220.33	3060.76	8.5734	15.2503
44	3239.41	3076.78	8.8424	6.7721
45	3279.94	3110.10	27.7606	4.9901
46	3292.63	3115.50	9.5016	5.2577
47	3297.97	3128.31	12.7461	30.3754
48	3299.71	3145.37	22.6604	11.2689
49	3344.96	3149.68	1.4556	2.4749
50	3357.33	3167.00	3.6197	1.9047
51	3369.68	3195.18	1.4997	2.4320

### 3.4.5 Ejemplo de simulación. Coordenada de reacción intrínseca (IRC)

La coordenada de reacción intrínseca es muy útil para el estudio de la reactividad sobre el camino de la reacción. Al conectar dos mínimos (reactivo y producto), pasando por una estructura de transición, nos ayuda a comprobar que la estructura es efectivamente un estado de transición.

Para determinar el IRC con el paquete Gaussian 09 la geometría inicial es la del estado de transición, y el camino se puede seguir en una o ambas direcciones desde ese punto.

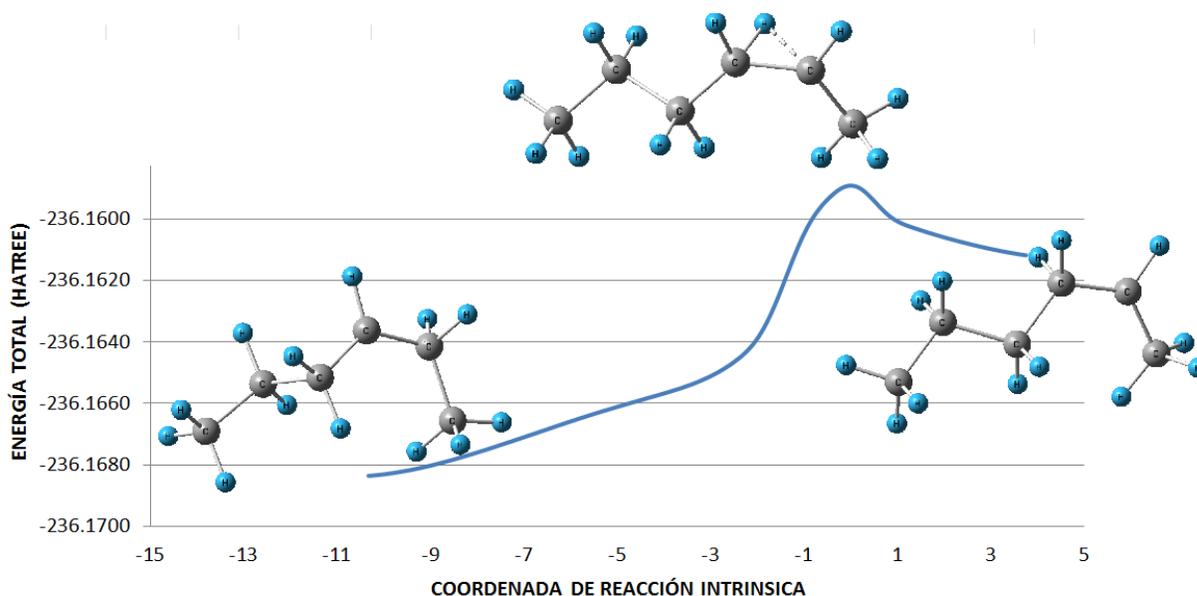


Figura 3.8. Coordenada de reacción intrínseca de uno de los pasos elementales del ion carbenio hexil. Se trata de la transposición de hidruro del ion carbenio  $2\text{-C}_6\text{H}_{13}^+$  al ion carbenio  $3\text{-C}_6\text{H}_{13}^+$

En la Figura 3.8 se muestra la coordenada de reacción intrínseca de la reacción de transposición de hidruro del ion carbenio  $2\text{-C}_6\text{H}_{13}^+$ . La geometría se optimizó en cada punto a lo largo del camino de reacción.

Todas las geometrías de los estados de transición de los pasos elementales (SH), (M-S), (E-S) y (PCP) de la isomerización de parafinas de 5, 6 y 7 carbonos, son obtenidos mediante la serie de pasos descritos por la Figura 3.3. Se observó que para encontrar un estado de transición es mucho más complejo que encontrar un mínimo global sobre la PES.

Se ha encontrado en algunas tesis doctorales <sup>[42]</sup> han calculado los estados de transición directamente con *ab initio* o DFT sin usar métodos semiempíricos como geometrías de partida, pero no siempre se llega al mínimo global, por ejemplo, en la presente tesis la estructura del ST obtenido del paso elemental H-S del 2-metil-(3)-butilo al ion carbenio 2-metil-(2)-butilo el hidruro que se transpone esta enlazado al carbono terciario, este resultado coincide con los resultados presentados por M. Boronat<sup>[44]</sup> y con datos experimentales<sup>[46,47]</sup>, sin embargo en la tesis de J. Govindhakannan<sup>[45]</sup> el hidruro que se transpone se encuentra enlazado del lado del carbono secundario, esto es debido a que se ha observado que los métodos *ab initio*, y DFT deben tener geometrías de cálculo iniciales muy próximas a las optimizadas.

En el capítulo siguiente se presentan los resultados, se verán más a fondo las características de cada paso elemental, como varían las geometrías obtenidas entre cada método y como se relacionan las características estructurales de cada paso elemental con el número de single-event.

# **CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y ANÁLISIS**

Los resultados de la simulación molecular de los pasos elementales de las reacciones de isomerización de parafinas de 5, 6 y 7 carbonos se presentan de manera resumida en este capítulo a través de figuras y tablas. En el Anexo A se muestran los resultados de las energías relativas de estos, y en el Anexo B se muestran las Geometrías y sus energías de activación.

#### 4.1 Análisis Energético

En la Figura 4.1 se muestra el perfil energético de los pasos elementales de isomerización PCP y H-S del ion carbenio pentil. Las energías de activación fueron calculadas a nivel de teoría de HF/6-31G\*, DFT/6-31G\* con el fin de compararlas con las energías de activación experimentales disponibles en la literatura. Se observa que el paso elemental PCP tiene una energía de activación mayor que los pasos elementales de H-S, esto es debido a que las reacciones de PCP requieren de más energía para formar el ciclopropano protonado, por otro lado la estructura (G) es la más estable debido a que posee un catión terciario.

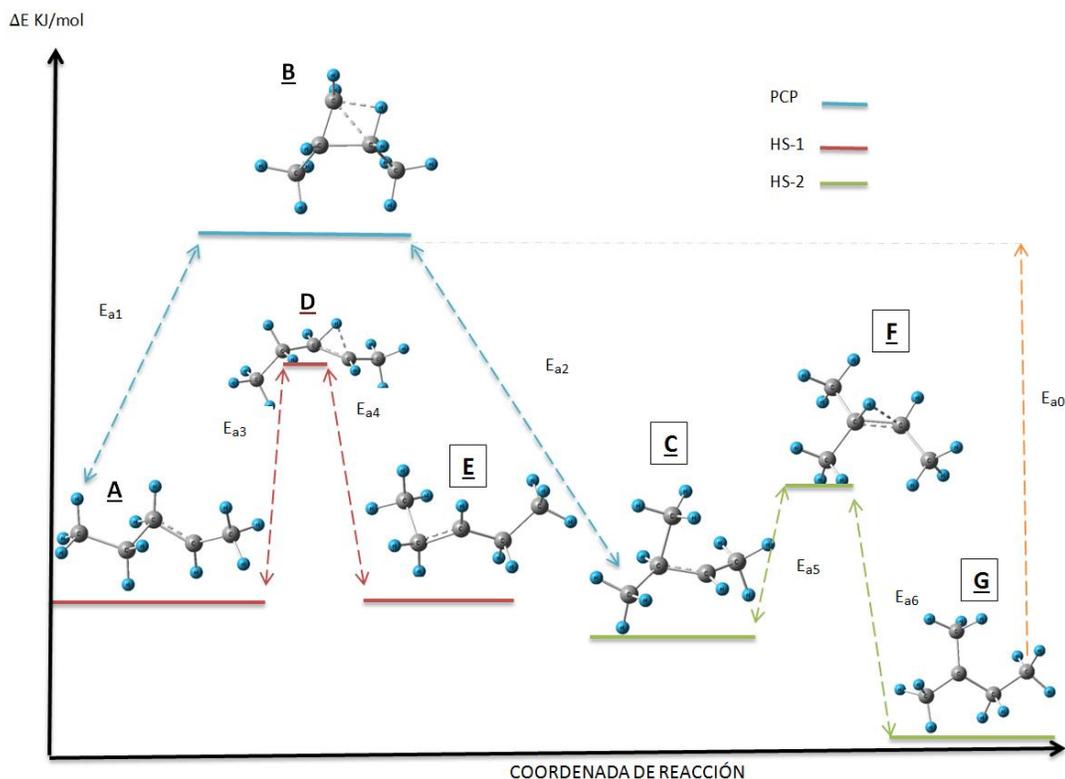


Figura 4.1 Perfil de energías de activación calculadas, de los pasos elementales en la isomerización del catión n-(2)pentil.

En la Tabla 4.1 se muestra las energías relativas en los puntos estacionarios de los conformeros A, B, C, D, E, F, Y G, presentes en los pasos elementales (H-S, PCP) de la isomerización del ion carbenio pentil. Se observa que los cálculos realizados por HF las energías son ligeramente mayores a las energías calculadas mediante DFT, esto no siempre ocurre, esto depende del tipo de funcional usado o de la función base usado en el método DFT y del método de HF.

**Tabla 4.1.** Energías relativas calculadas (kcal / mol) de los puntos estacionarios que se encuentran en C<sub>5</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup> en la superficie de energía potencial.

Método	A	B	C	D	E	F	G
HF/6-31G*	13.1	27.5	12.3	18.5	13.9	15	0
DFT/6-31G*	12.6	23.6	11.6	16	13.2	14.1	0

En la Tabla 4.2 se presentan las energías de activación calculadas con HF, DFT<sup>2</sup>, MP2 y las energías experimentales, la precisión de los cálculos fueron más cercanos conforme aumenta el nivel de teoría.

Por lo tanto, los dos mejores métodos para calcular las energías de activación de los pasos elementales del catión n-pentil es la teoría del Funcionales de la Densidad (DFT) y la Teoría de Perturbaciones Moeller-Plesset (MP2). En ambos métodos se usó la función polarizada 6-31G\*. Sin embargo MP2 es mucho más preciso para energías de activación, ya que tiene energías de correlación, el inconveniente de MP2 es que requiere un alto costo computacional. Por ello, el método DFT/6-31G\* es el más adecuado para la determinación del single-event de las reacciones de isomerización de parafinas de 5, 6 y 7 carbonos.

**Tabla 4.2.** Energías de activación calculadas en Kcal/mol, de los pasos elementales en la isomerización del catión n-pentil.

Método	Ea <sub>0</sub> (Kcal/mol)	Ea <sub>5</sub> (Kcal/mol)	Ea <sub>2</sub> (Kcal/mol)
HF/6-31G*	27.5	2.7	14.4
DFT/6-31G*	23.6	2.5	10.9
MP2/6-31G*	16.3	---	6.8
Exp.	18.8 <sup>[46]</sup>	2.1 <sup>[47]</sup>	

En la Tabla 4.2 se presentan las energías de activación  $E_{a0}$  del complejo activado “B” en la reacción PCP es de 27.5, 23.6, 16.3 Kcal con HF, DFT y MP2 respectivamente, a partir de mediciones espectroscópicas PMR<sup>[5]</sup> en el catión n-pentilo Saunders y Rosenfeld han obtenido un valor de 18,8 kcal / mol para la energía de activación<sup>[46]</sup>. La energía de activación  $E_{a5}$  fue de 2.7 y 2.5 kcal con HF/6-31G\*, DFT/6-31G\* respectivamente, mientras que la energía de activación experimental es de 2.1 kcal/mol <sup>[47]</sup>.

En la Figura 4.2 se presentan las energías relativas de todos los puntos estacionarios que se encuentran en la isomerización del ion  $C_5H_{11}^+$  (Figura 4.1) , usando dos métodos HF y DFT ambas con la función base de 6-31G\*. Se observa que con el método DFT se obtienen energías mayores que con el método MP2, y las diferencias son más pronunciadas en los puntos de estado de transición (B, D, F). Esto es debido a que DFT es un método variacional, es decir, que para conocer el funcional de intercambio-correlación exacto se usan suposiciones o aproximaciones representadas por la funcional B3LYP, y los métodos de perturbaciones son más sistematicos y exactos, aunque generalmente tienen un costo computacional más elevado. En este caso se ha utilizado la DFT con la funcional B3LYP ya que es uno de los funcionales que más se acercan a las energías de activación experimentales.

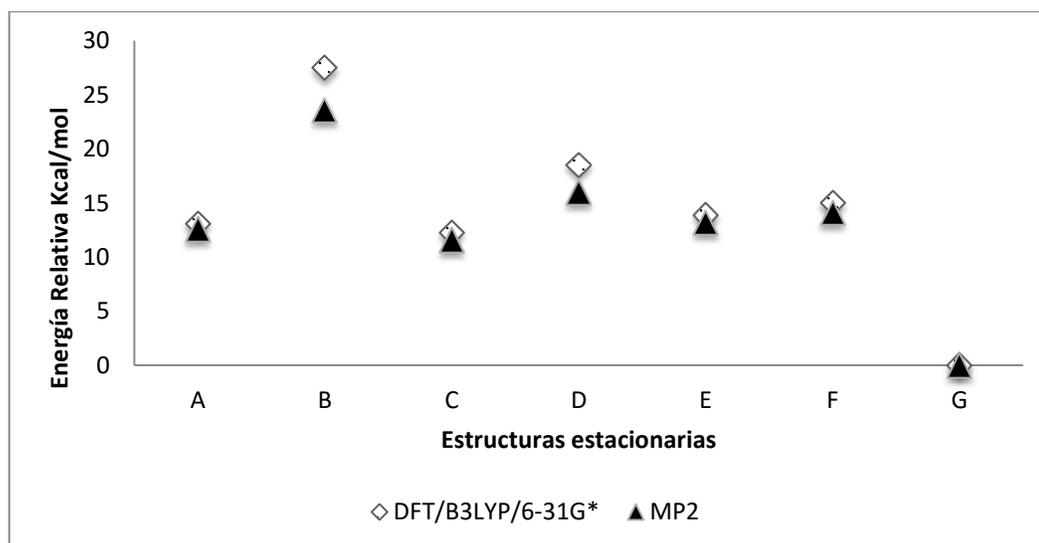


Figura 4.2 Energías relativas calculadas (kcal / mol) de los puntos estacionarios que se encuentran en  $C_5H_{11}^+$  en la superficie de energía potencial.

En las Figuras A-1, A-2, A-3 y A-4 del Apéndice A ,se resumen todas las energías relativas de los puntos estacionarios de los pasos elementales H-S, M-S, E-S, PCP de la isomerización de los iones  $C_5H_{11}^+$ ,  $C_6H_{13}^+$   $C_7H_{15}^+$  con respecto a todos los pasos elementales presentes.

## 4.2 Geometría del estado de transición PCP

A partir de los resultados obtenidos y resumidos en la Tabla 4.3 y 4.4 para la geometría del estado de transición del paso elemental PCP del ion carbenio pentil (Figura 4.2), se observa que el carbocatión primario (7C) provoca una deslocalización de electrones a lo largo del carbono 5C y 1C, esto es debido a la deficiencia de electrones ya que sólo posee 6 electrones en la capa de valencia. Por otro lado, el ion carbenio busca la estabilidad desplazando la densidad de electrones hacia el catión provocando una reducción de longitud de enlace entre los carbonos 1C-5C-7C.

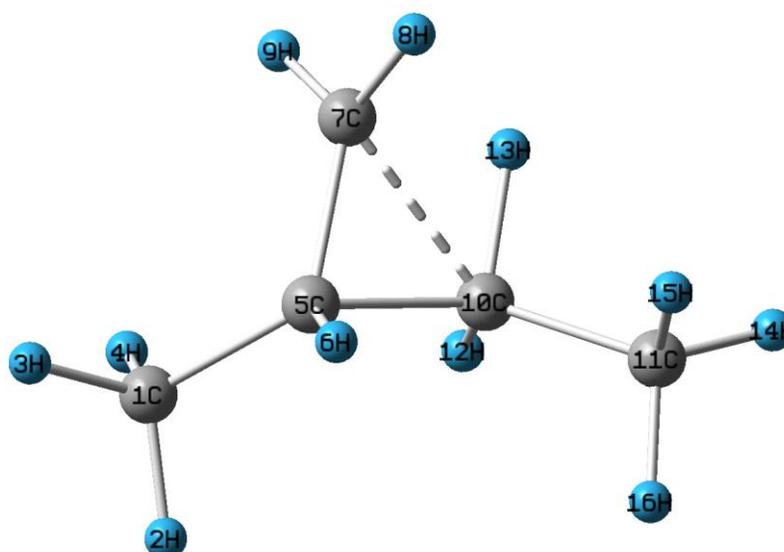


Figura. 4.2 Geometría del complejo activado "B" del paso elemental ciclopropano protonado del ion carbenio n-pentil calculado con HF.

La longitud de enlace entre el carbocatión primario (7C) y el carbono 5C calculado con HF, DFT y PM2 es de 1.452, 1.46, 1.45 Å respectivamente.

Se podría pensar que el carbocatión primario (7C) tiene una hibridación  $sp^3$ , sin embargo de acuerdo a la estructura obtenida es más característico a la hibridación  $sp^2$  debido a su estructura trigonal plana y a sus longitudes de enlace reducidos. Esto se puede explicar mediante hiperconjugación donde el enlace sigma del carbono 5C comparte los electrones con el orbital vacío del carbocatión 7C estabilizando al conformero.

También el efecto deslocalizante del catión (7) tiene un efecto repulsivo entre el carbono 10C y el hidrógeno 13H, ya que la longitud de enlace calculado entre estos átomos son de 1.182, 1.195 y 1.175 Å con los métodos HF, DFT y MP2 respectivamente.

Se sabe que la longitud de enlace entre un carbono de tipo orbital sp<sup>3</sup> y un átomo de hidrogeno es de 1.09 aproximadamente para moléculas orgánicas. La dirección del momento dipolar eléctrico define entre que átomos se contraerán los enlaces y entre que átomos se alargarán los enlaces, este tema se tratará más adelante.

**Tabla 4.3** Matriz Z resumido con distancias de enlace calculadas con HF, DFT, MP2 del estado de transición “B” del paso elemental ciclopropano protonado del ion carbenio n-pentil. Distancias en Å

#	Símbolo	NA	NB	NC	Enlace HF	Enlace DFT	Enlace MP2
1	C						
2	H	1			1.0825284	1.0935289	1.0919158
3	H	1	2		1.0827144	1.0938443	1.0922767
4	H	1	2	3	1.0841150	1.0950399	1.0931719
5	C	1	2	3	1.5186458	1.5193639	1.5116876
6	H	5	1	2	1.0773149	1.0892633	1.0882767
7	C	5	1	2	1.4515396	1.4604171	1.4450359
8	H	7	5	1	1.0757401	1.0887044	1.0882122
9	H	7	5	1	1.0764959	1.0898920	1.0893945
10	C	5	1	7	1.5426415	1.5588676	1.5635013
11	C	10	5	1	1.5242455	1.5240308	1.5214774
12	H	10	5	1	1.0794637	1.0921950	1.0915287
13	H	10	5	1	1.1810862	1.1954044	1.1755552
14	H	11	10	5	1.0812526	1.0923044	1.0909394
15	H	11	10	5	1.0829814	1.0938813	1.0925758
16	H	11	10	5	1.0828797	1.0945562	1.0918074

**Tabla 4.4** Matriz Z resumido con ángulos calculadas con HF, DFT, MP2 del estado de transición “B” del paso elemental ciclopropano protonado del ion carbenio n-pentil

#	Símbolo	NA	NB	NC	Ángulo HF	Ángulo DFT	Ángulo MP2
1	C						
2	H	1					
3	H	1	2		108.0891377	107.9132337	108.1905928
4	H	1	2	3	108.4825819	108.5201557	108.7684820
5	C	1	2	3	110.0136550	110.2790212	110.3299750
6	H	5	1	2	114.2519585	114.6517211	115.5831028
7	C	5	1	2	119.8126176	120.3910656	120.6662745
8	H	7	5	1	120.6724759	120.5583820	120.5594037
9	H	7	5	1	120.2049828	119.7709315	119.6496336
10	C	5	1	7	117.7148234	117.9597587	117.3502948
11	C	10	5	1	117.4709662	117.6504737	115.8724231
12	H	10	5	1	111.1055790	109.9437430	108.6063549
13	H	10	5	1	104.8417696	105.6506048	108.4444614
14	H	11	10	5	111.0813059	111.3801687	111.1302966
15	H	11	10	5	111.4146043	111.7036437	110.9768902
16	H	11	10	5	108.2531035	107.8104384	108.3058974

En la Figura 4.3 se compara el ángulo de enlace “a” y la longitud “d” del estado de transición “B” del paso elemental de ramificación PCP que forma el ciclopropano protonado del ion carbenio n-pentil. Al respecto, se observó que entre más grande es el nivel de teoría de cálculo menor es el ángulo formado en los átomos 7C-5C-10C. Se obtuvieron 74°, 72.7°, 71° con HF/6-31G(d), DFT/6-31G(d)/B3LYP, MP2/6-31G(d), respectivamente. A pesar de las ligeras variaciones entre los métodos, la estructura en si es la misma y no existe ningún cambio estructural ni energético que provoque una variación del valor del número de single-event entre cada método.

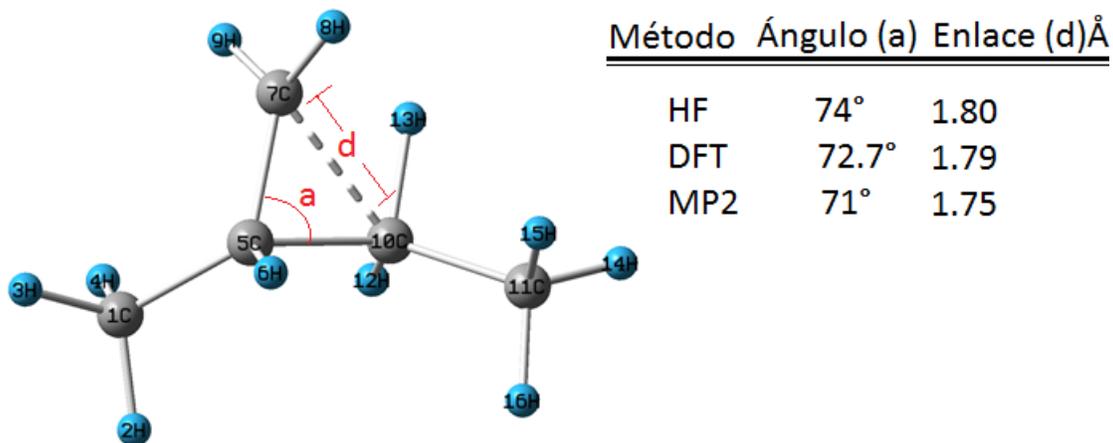


Figura 4.3. Ángulo “a” y longitud de enlace “d” del estado de transición “B” del paso elemental ciclopropano protonado del ion carbenio n-pentil calculado con HF, DFT y MP2 con una función base 6-31g(d)

En la Figura 4.4 se muestra el estado de transición del paso elemental PCP  $\alpha$  de la isomerización del ion carbenio 2-metilhexano calculado con el método semiempírico AM1, se comparó con el método HF, DFT y MP2 (Figura 4.3), y se observa que el método semiempírico tiene buena aproximación a los enlazamientos de C-C y C-H, sin embargo tienes malas aproximaciones con la longitud de enlace. Sin embargo para el cálculo del número de single-event no es necesario conocer las longitudes exactas pero si su conformación geométrica. No siempre con el método AM1 se tiene buenas aproximaciones, esto es debido a que los métodos semiempíricos sólo consideran los electrones externos, por consecuencia es diferente el momento dipolar eléctrico y distribución de densidad de electrones, como también depende mucho de las geometrías iniciales usadas.

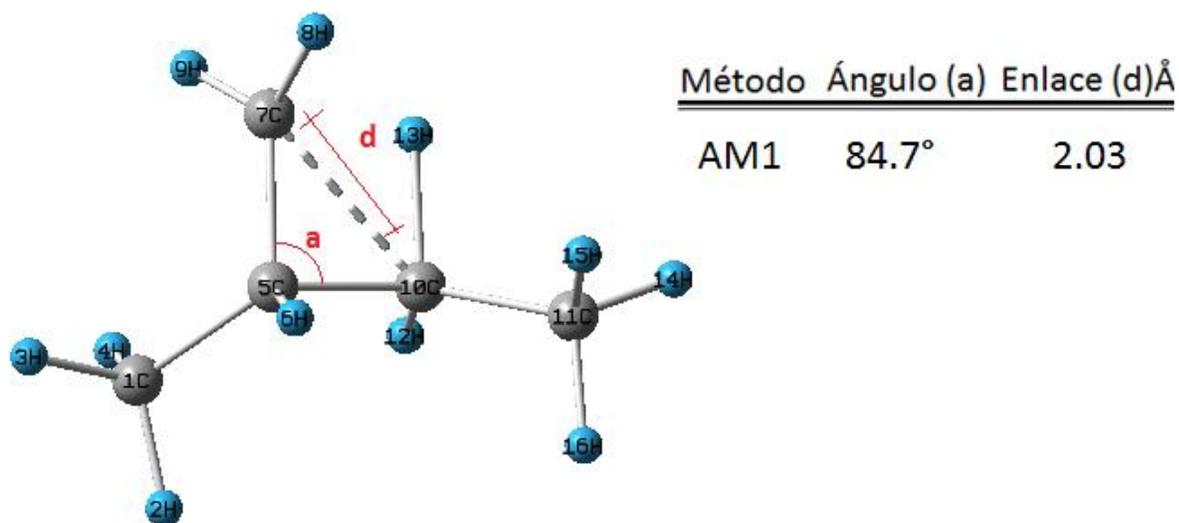


Figura 4.4. Ángulo “a” y longitud de enlace “d” del estado de transición “B” del paso elemental ciclopropano protonado del ion carbenio *n*-pentil calculado con método semiempírico AM1

En la Figura 4.5 se presentará la geometría del TS del paso elemental PCP  $\alpha$  del ion carbenio (3*r*)2,3-dimetilpentano calculado con con HF/6-31G(d), DFT/6-31G(d)-B3LYP, MP2/6-31G(d) y de acuerdo a la Figura 4.3 observo que a pesar de que se aumente el número de carbonos del ion carbenio, las dimensiones del ciclopropano formado son similares siempre y cuando se use el mismo método de cálculo.

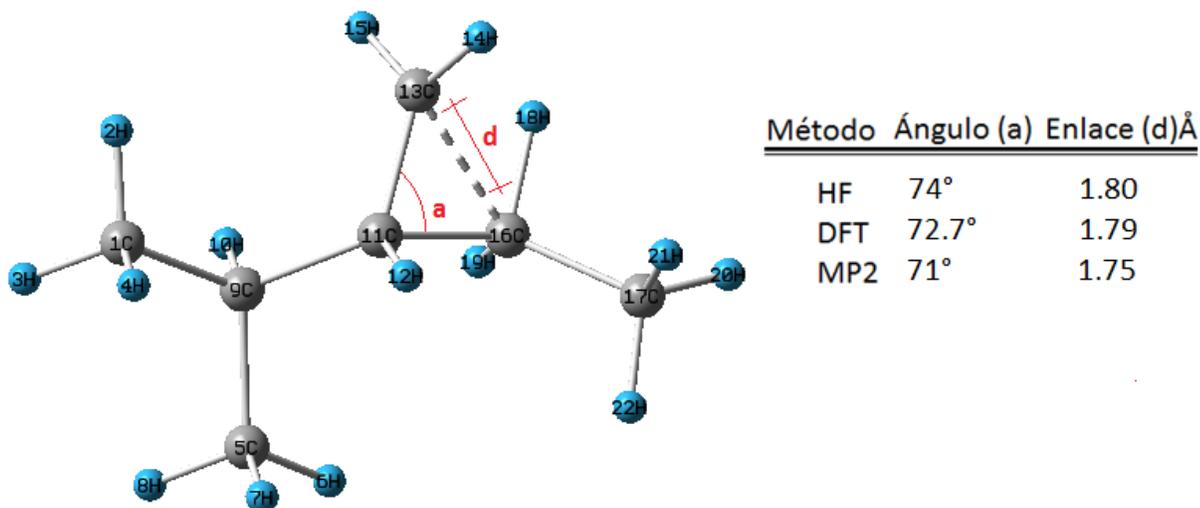


Figura 4.5 Ángulo “a” y longitud de enlace “d” del estado de transición “B” del paso elemental ciclopropano protonado del ion carbenio (3*r*)2,3-dimetilpentano ( calculado con con HF/6-31G(d), DFT/6-31G(d)/B3LYP, MP2/6-31G(d)).

En la Figura 4.6 se muestra una sección de la estructura del estado de transición que tienen en común todos los pasos elementales PCP tanto de tipo  $\alpha$  y  $\beta$ . Esta sección de la estructura es donde se lleva a cabo la isomerización de la molécula, de acuerdo a todos los resultados obtenidos tanto como PCP con rompimiento en el carbono  $\alpha$  y PCP con rompimiento en el carbono  $\beta$ . Ambos pasos tienen esta estructura a lo largo de la coordenada de reacción. Se estimó un margen de error para el ángulo "a" de  $\pm 0.04^\circ$  y del enlace "d"  $\pm 0.01 \text{ \AA}$ . Estas pequeñas variaciones están en función de la deslocalización de electrones provocado por el momento dipolar debido al ion carbenio y también al impedimento estético de la molécula.

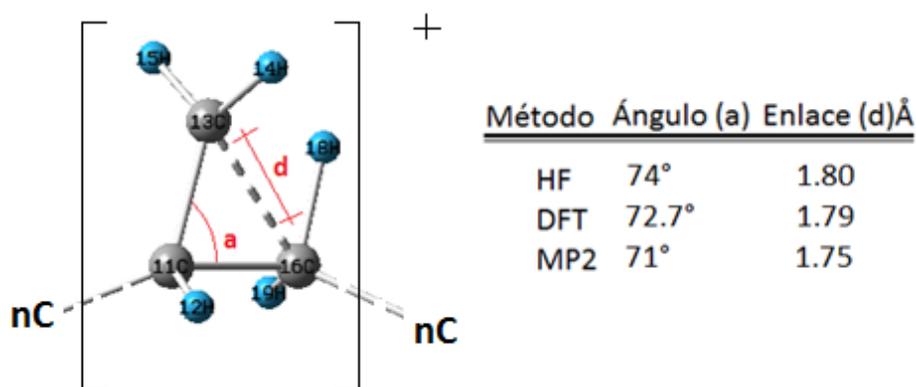


Figura 4.6 Geometría del estado de transición del paso elemental PCP de tipo  $\alpha$  o  $\beta$  de cualquier parafina con ángulos  $\pm 0.4^\circ$  enlace "d"  $\pm 0.01 \text{ \AA}$  para cálculos DFT/6-31G(d)/B3LYP.

Anteriormente varios autores como Vynckier-Froment<sup>[6]</sup>, Martinis-Froment<sup>[22]</sup> etc., en sus trabajos han hecho varias conjeturas y estimaciones para determinar la geometría del estado de transición basándose solo en los ejes de simetría, centros quirales, hibridación de enlaces. Sin embargo estas estimaciones no están bien fundamentadas, ya que la geometría del estado de transición de acuerdo a los cálculos y a los datos experimentales, también está en función del momento dipolar eléctrico, distribución electrónica y deslocalización de electrones a lo largo de la molécula, por lo tanto es prácticamente imposible determinar la geometría del ST sin experimentos o cálculos computacionales.

Todas las geometrías de los estados de transición del paso elemental PCP tanto  $\alpha$  y  $\beta$  calculados en el presente trabajo, se ha observado que todas tienen la misma estructura en el ciclopropano protonado, y lo único que difiere entre cada una de estas es en las orientaciones geométricas de los grupos alquilo nC (Figura 4.6) presentes en el ciclopropano protonado como se muestra en la Figura. 4.7.

De acuerdo con esto, el número de single-event siempre será el mismo para la estructura de transición PCP- $\alpha$  y PCP- $\beta$  (en dirección hacia delante), como se muestran en las Figuras 4.7 y 4.13.

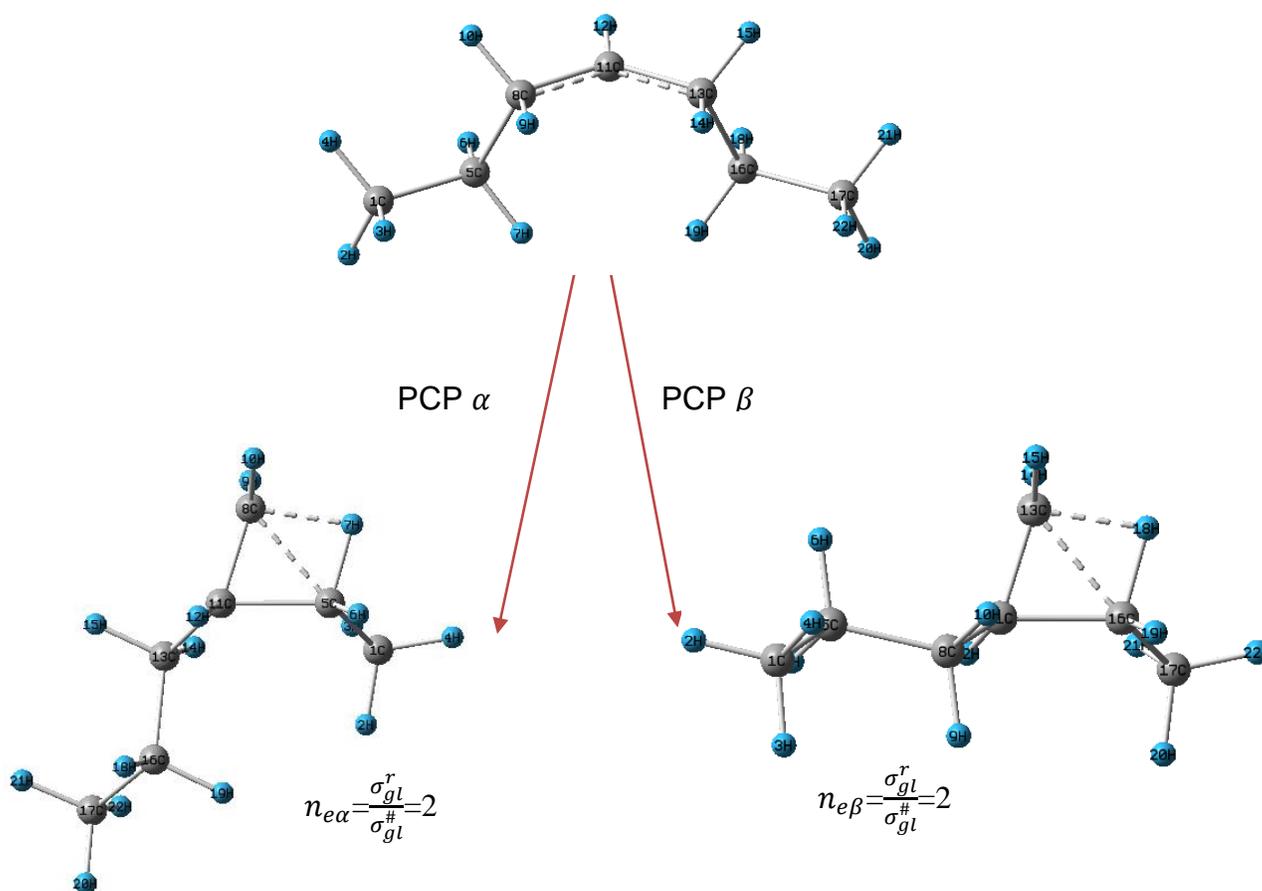


Figura.4.7 Estados de transición PCP  $\alpha$  PCP  $\beta$  de la isomerización del ion carbenio (4-) heptilo

Una posible hipótesis que podría explicar este comportamiento selectivo y que rige el tipo de rompimiento PCP, en el estado de transición, es el impedimento estérico que posee el ion carbenio 4-heptilo a lo largo de la coordenada de reacción, ya que dos configuraciones geométricas que parten de mismo conformero en su estado estacionario pueden tener dos coordenadas de reacción PCP, una para rompimiento en carbono  $\alpha$  y otro para rompimiento en carbono  $\beta$ .

En la Figura 4.7a el paso elemental PCP del ion carbenio 3-heptano, la carga positiva del carbón 5 ataca al carbono 3 provocando un enlace fuerte 3C-5C y debilitando el enlace 3C-4C, este reordenamiento provoca que se alargue un átomo de hidrogeno del átomo 3C que sirve de puente con el carbono 4C. Como resultado se tiene un estado de transición con un ciclopropano protonado de tipo "Edged", y de acuerdo a los resultados, este tipo de ciclopropano protonado está presente tanto para PCP  $\alpha$  y PCP  $\beta$ . J. Martinis y otros autores, mediante hipótesis determinan que el ciclopropano protonado presente en el TS es de tipo "Corner"<sup>[22]</sup>, sin embargo comparando las energías de activación calculadas con las energías de activación experimentales<sup>[46,47]</sup> confirman que es de tipo "Edged".

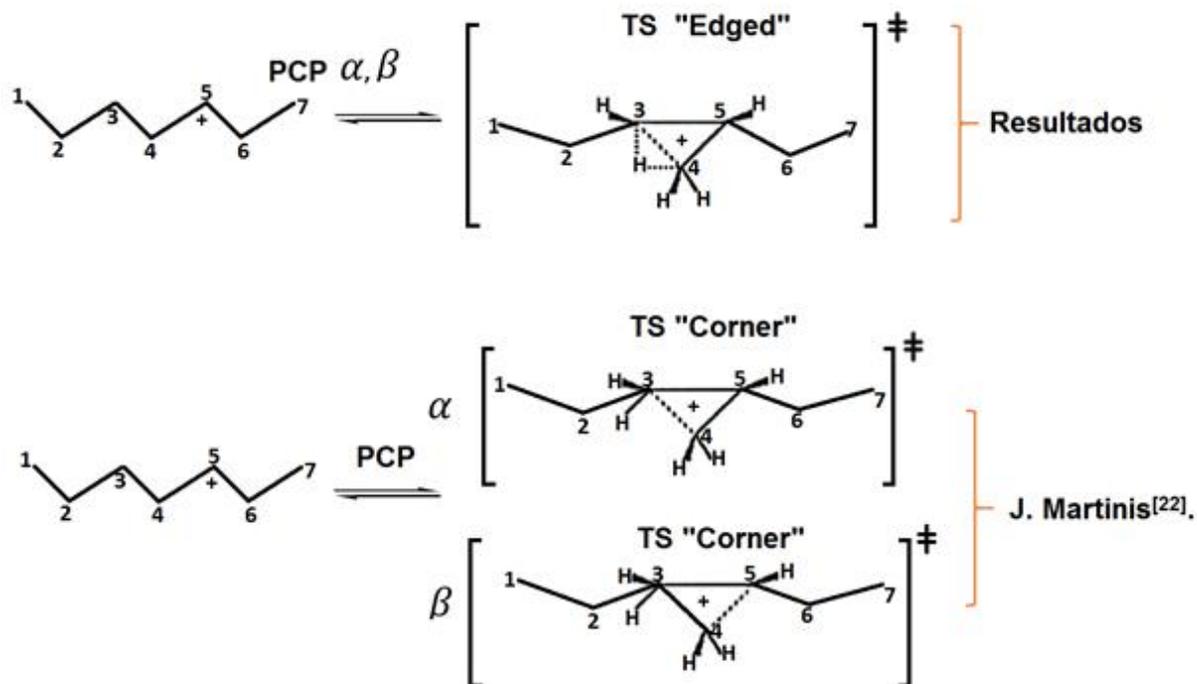


Figura 7.a Ciclopropano protonado de tipo Edged y de tipo Corner.

### 4.3 Geometría del estado de transición del paso elemental transposición de hidruro (H-S)

En la isomerización del ion carbenio 2-pentil se presentan dos pasos elementales de transposición de hidruro, H-S-1 y H-S-2 (Figura 4.1). Todos los reactivos y productos (A, E, C, G) fueron minimizados en su superficie de energía potencial usando DFT/6-31G (d)/B3LYP y HF/6-31G\*.

El ion carbenio más estable o de más baja energía entre todos los conformeros es el ion carbenio terciario 2 metil-(2-)Butilo "G". Antes de la optimización, se usó dinámica molecular de Born-Oppenheimer.

En todas las estructuras optimizadas se realizó el análisis de frecuencias así como también en los estados de transición. En la Tabla 4.1 se presentan las energías relativas calculadas para los puntos estacionarios "A", "E" y "C" que son de 12.6, 13.2 y 11.6 kcal/mol respectivamente usando DFT y 13.1, 13.9, y 12.3 kcal respectivamente usando Hartree Fock. Los cálculos con la Teoría del Funcional de la Densidad con frecuencia siempre se obtienen mayores energías que Hartree Fock.

Los tres estados estacionarios "A", "E", "C" son iones carbenio secundarios sin embargo uno es más estable que otro, el orden de estabilidad es  $C > A > E$ , el hecho de que el ion carbenio "E" tenga un carbón terciario a lado del carbonación le confiere estabilidad a la estructura debido principalmente al impedimento estérico.

El estado de transición del paso elemental H-S-1 tiene una energía de activación  $E_{a3}$  de 3.4 kcal/mol y una energía de activación  $E_{a4}$  en dirección inversa de 2.8 kcal/mol. El estado de transición H-S-2 tiene una energía de activación  $E_{a5}$  de 2.5 kcal/mol y una energía de activación  $E_{a6}$  en dirección inversa de 14.1 kcal.

La energía experimental  $E_{a5}$  es de 2.1 kcal/mol [47]. La estructura isomerizada es el ion carbenio 2-metil (2- ) metilo "G" es la estructura más estable debido al carbonación terciario.

Las estructuras del estado de transición de la transposición de hidruro que se ha obtenido, y el número de single-event que se han determinado mediante cálculos *ab initio*, se establece que la geometría del ST está en función del momento dipolar eléctrico del ion carbenio como se ve en la Figura 4.9, y de la densidad electrónica.

Autores como Vynckier-Froment [6], Martinis-Froment [22] entre otros estiman que la geometría del estado de transición de la isomerización del ion carbenio 2-metil,3-pentilo tiene un centro quiral (señalado el carbono con un asterisco), ya que toman en cuenta que el hidruro está enlazado con el carbono secundario como se presenta en la Figura 4.8.

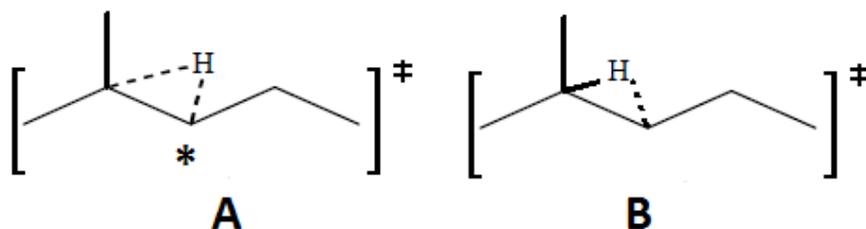


Figura 4.8. Estado de transición (A) por Martinis-Froment<sup>[22]</sup>, estado de transición mediante *ab initio* (B) de la isomerización del ion carbenio 2-metil,(3-)pentilo.

Sin embargo, en el estado de transición calculado en este trabajo (Figura 4.8 B) mediante cálculos *ab initio*, el hidruro esta enlazado al carbón terciario de la estructura, por lo que no se presenta un centro quiral. Debido a esto, la determinación del número de single-event será diferente a los propuestos por Martinis-Froment<sup>[22]</sup>, estas diferencias podrían tener impacto en los modelos cinéticos para el desarrollo de procesos de refinación, y a al diseño del reactor.

### 4.3.1 Posición del hidruro en la transposición

La determinación del estado de transición de la transposición de hidruro y el número de single-event<sup>[6]</sup>, es importante el número de simetría para el cálculo del número de single-event. Por este motivo es fundamental identificar todos los enlaces entre átomos y todos sus sustituyentes en la transposición de hidruro, a pesar de que este paso elemental solo existe un desplazamiento de un átomo de hidrogeno a través de la coordenada de reacción en la actualidad se desconoce entre que átomo se enlaza el átomo de hidrogeno en el TS.

En los estados de transición de transposición de hidruro obtenidos mediante *ab initio* y DFT, y comprobados experimentalmente con sus energías, se ha encontrado que lo que determina la posición y el enlazamiento del átomo de hidrogeno es el momento dipolar eléctrico, ya que debido al efecto deslocalizante del carbocatión ocurre un desplazamiento de electrones modificando el momento dipolar para cada estado de transición. Un buen ejemplo es la transposición de hidruro del ion carbenio (2)-heptilo a ion carbenio (3)-heptilo representado en la Figura 4.9.

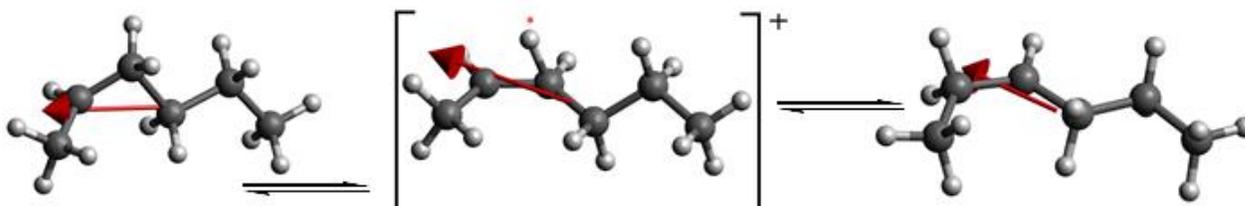


Figura 4.9. Dipolo del ion carbenio (2)-heptilo (izquierdo), estado de transición (centro), ion carbenio (3)-heptilo (derecho) del paso elemental H-S calculado a nivel de DFT/31G (d)/B3LYP.

En la Figura 4.9a se muestra la densidad electrónica de las estructuras presentes en el paso elemental de la transposición de hidruro del ion carbenio (2)-heptilo al ion carbenio (3)-heptilo. La densidad electrónica concuerda con la dirección del momento dipolar eléctrico del ion carbenio, ya que el momento dipolar esta en dirección de lado más deficiente de electrones (zona roja), por consecuencia el hidruro que se transpone (en asterisco) se enlazara del lado del carbono 3C más electronegativo (zona azul).

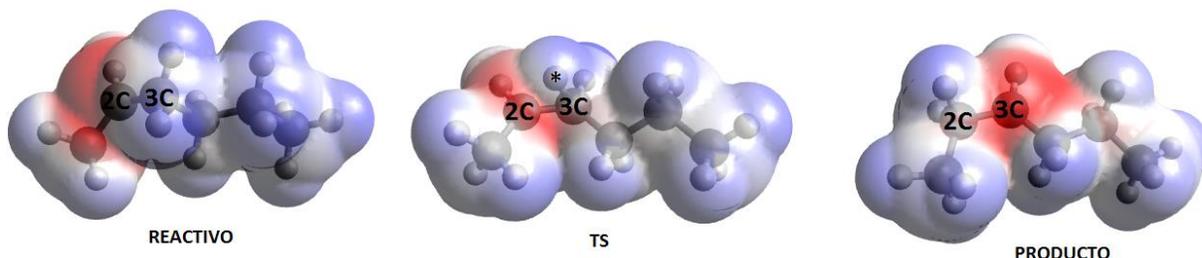


Figura 4.9a Densidad electrónica del ion carbenio (2)-heptilo (izquierdo), estado de transición (centro), ion carbenio (3)-heptilo (derecho) del paso elemental H-S.

En la Figura 4.10 se presentan los dipolos de la transposición de hidruro del ion (2)-heptilo (izquierdo) a (3)-heptilo (izquierdo). El átomo de hidrógeno se desplaza del carbono 3 al carbono 2, en todos los resultados obtenidos de transposición de hidruro se demuestra que la posición exacta del átomo de hidrógeno en el estado de transición a lo largo de la coordenada de reacción se puede determinar solo conociendo la dirección del vector del momento dipolar eléctrico, para este caso el hidruro de hidrógeno ( en asterisco) se encuentra enlazado al carbón 3 en el TS que corresponde al lado más electronegativo del vector dipolar. Esto demuestra que la geometría depende tanto de los momentos dipolares de enlace, como de la polaridad del ion carbenio.

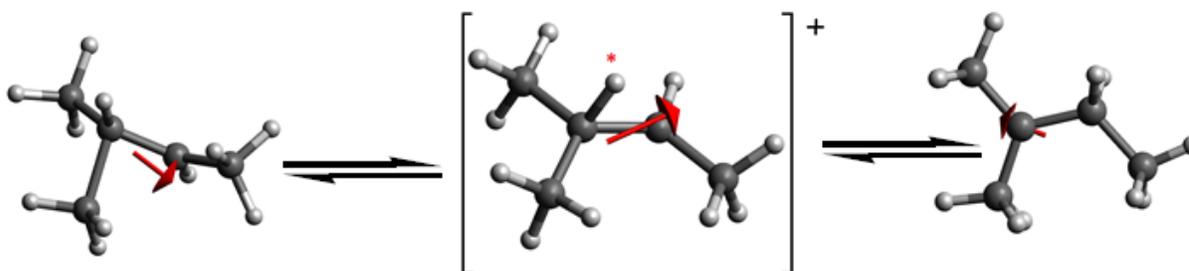


Figura 4.10. Dipolo del ion carbenio 2-metil-(3)-butilo (izquierdo), estado de transición (centro), ion carbenio 2-metil-(2)-butilo (derecho) del paso elemental H-S calculado a nivel de DFT/31G (d)/B3LYP.

Cuando la transposición de hidruro es a través de un ion carbenio terciario y un ion secundario, generalmente en el estado de transición hay una mayor densidad de electrones del lado del carbón terciario, esto influye a que el átomo de hidrógeno (en asterisco) se enlacé más fácil del lado del carbón terciario, esta hipótesis está comprobada experimentalmente con la energía de activación  $E_{a5}^{[47]}$  de la transposición de hidruro entre el ion carbenio 2-metil-(3)-butilo y el ion carbenio 2-metil-(2)-butilo.



Figura 4.11. Dipolo del ion carbenio 2,3-dimetil-(2)-pentilo (izquierdo), estado de transición (centro), ion carbenio 2,3-dimetil-(3)-pentilo del paso elemental H-S (derecha), calculado a nivel de DFT/31G(d)/B3LYP.

En la Figura 4.11 se muestra la transposición de hidruro entre el ion carbenio 2,3-dimetil-(2)-pentilo y el ion carbenio 2,3-dimetil-(3)-pentilo. En este paso elemental la transposición de hidruro es a través de 2 carbonos terciarios, de acuerdo al cálculo del vector del momento dipolar eléctrico del ion carbenio del estado de transición, hay mayor densidad electrónica en el carbono 2, esto infiere al enlazamiento del átomo de carbono (con asterisco rojo) al carbono 3.

#### 4.4 Transposición de Metilo (M-S) y Transposición de Etilo (E-S)

En la Figura 4.12 se muestra la transposición de metilo entre el ion carbenio 2-metil-(3)-pentilo y el ion carbenio 3-metil-2-(pentilo) calculado con HF/31G (d), la energía de activación calculada es de 3.6 kcal/mol y reversible de 2.5 kcal/mol. El ion carbenio 2-metil-(3)-pentilo en su estado estacionario es más estable que el ion carbenio 3-metil-(2)-pentilo, esto es debido a que existe un mayor impedimento estérico en el ion 3-metil-(2)-pentilo.

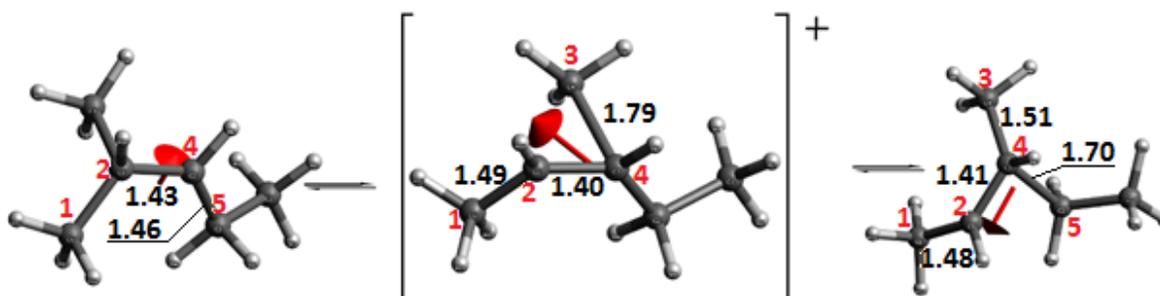


Figura 4.12. Transposición de metilo entre el ion carbenio 2-metil-(3)-pentilo y el ion carbenio 3-metil-2-(pentilo) calculado con HF/31G (d), y vectores de momento dipolar, distancia de enlace en Å.

Todos los resultados geométricos obtenidos mediante *ab initio* y DFT, en los iones carbenio existen enlaces carbono-carbono contraídos y alargados, esto es debido a que el carbocatión tiene la ausencia de un par de electrones ya que sólo existen 6 electrones en su capa de valencia, esto provoca una deslocalización de electrones haciendo que la densidad electrónica cambie y por lo tanto la fuerza de enlace se reduzca.

En la Figura 4.12, el enlace entre el carbono 2 y el carbono 4 del ion carbenio 2-metil-(3)-pentilo presenta una contracción midiendo 1.43 Å, esto es debido al efecto deslocalizador del catión. De la misma manera pasa con el enlace formado por el carbono 4 y 5. En el estado de transición, la transposición de metilo se lleva a cabo mediante el desplazamiento del metilo "3". El efecto deslocalizador del carbocatión promueve el desplazamiento del grupo metilo debido a la pérdida de fuerza en su enlace, esto se ve reflejado en el tamaño de enlace de 1.79 Å calculado sobre la superficie de energía potencial a nivel teórico usando el método de Hartree Fock con función base de 31G(d).

Se ha observado que en el ST, el grupo metilo que se transpone, se encuentra enlazado del lado del carbono más electronegativo. El vector del momento dipolar eléctrico del ion carbenio nos ayuda a saber en qué dirección se encuentra.

La dirección del vector del momento dipolar eléctrico en la transposición de metilo, etilo e hidruro se ha demostrado que se puede utilizar para la determinación de la geometría.

#### **4.5 Modelos matemáticos para la determinación de número de single-event<sup>[6]</sup>.**

Como se vio en el capítulo anterior, el número de single event es una relación del número de simetría del reactivo entre el número de simetría del estado de transición. Con base en los resultados, se demostró que el número de simetría está fuertemente relacionado por la dirección del vector del momento dipolar eléctrico del ion carbenio, ya que con la dirección del vector del momento dipolar, se puede predecir con que átomo se enlazará el átomo desplazante en la transposición de hidruro, metilo, etilo, en el estado de transición.

Pero existe una propiedad más para la determinación de la geometría del estado de transición, es el grado de ramificación. En el presente trabajo todas las geometrías calculadas del estado de transición (ver Apéndices B) el átomo desplazante en la transposición de hidruro, metilo y etilo, tiene una afinidad de enlazamiento del lado del carbono que tenga el grupo sustituyente más ramificado o del lado del carbono

que tenga el sustituyente más largo. En el presente trabajo, se denomina en lo consecuente a esta característica como la “*regla del sustituyente más pesado*”.

En la Figura 4.13 se muestra el estado de transición del ion carbenio 2-metilo y del ion 2-metil-(3) butilo, claramente se observa que el hidruro que se desplaza en la coordenada de reacción cumple con la regla del sustituyente más pesado.

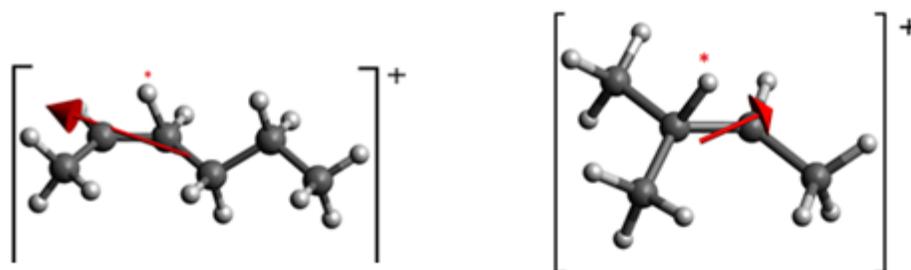


Figura 4.13. Estado de transición del ion carbenio 2-metilo y del ion 2-metil-(3) butilo

La regla del sustituyente más pesado es una técnica que sirve para determinar el número de single-event sin necesidad de saber la dirección del vector del momento dipolar eléctrico del ion carbenio, eso quiere decir que gracias a esta característica de los estados de transición, ya no será necesario hacer cálculos computacionales de simulación molecular para determinar el número de single-event de los pasos elementales de H-S, M-S y E-S, sin importar el tamaño del ion carbenio..

En el apéndice, se presentan todos los estados de transición de los pasos elementales H-S, M-S, E-S de la isomerización de parafinas con 5, 6 y 7 carbonos, calculados a nivel química cuántica (DFT/31G(d)/B3LYP) y se corrobora que la regla del sustituyente más pesado aplica para cualquier tipo de parafina.

Con base en los resultados obtenidos mediante *ab initio* y DFT, en la Tabla 4.5 se presentan los modelos matemáticos para determinar el número de single-event para los pasos elementales H-S, M-S, E-S y PCP de las reacciones de isomerización de cualquier parafina.

**Tabla 4.5** Modelos matemáticos para la determinación de número de single- event, obtenidos a partir de resultados a nivel química teórica. DFT/31G(d)/B3LYP.

Paso Elemental	Fórmula	Descripción
Transposición de hidruro (H-S)	$n_e = (a2^{\Delta n} + 1) \cdot \sigma_{Ext}$	<p><math>n = \text{Numero de centros quirales}</math>  <math>\Delta n = n_{reactivo} - n_{producto}</math>  <math>a = 0</math> si <math>\Delta n = 0,1</math>  <math>a = 2</math> si <math>\Delta n = -1</math></p> <p><math>\sigma_{Ext}</math>=Simetría externa ion carbenio (reactivo) (solo considerar a los carbonos involucrados en la transposición)</p>
Transposición de Metilo (M-S)  Transposición de Etilo (E-S)	$n_e = (a2^{\Delta n} + 1) \cdot \sigma_{Ext}$	<p><math>n = \text{Numero de centros quirales}</math>  <math>\Delta n = n_{reactivo} - n_{producto}</math>  si <math>\Delta n = 0, -1</math> <math>a = 0</math>  si <math>\Delta n = 1</math> <math>a = -\frac{1}{4}</math></p> <p><math>\sigma_{Ext}</math>=Simetría externa ion carbenio (reactivo) (solo considerar a los carbonos involucrados en la transposición)</p>
PCP	<p>Directo</p> $n_e = 2^{a+1}$ <p>Inverso</p> $n_e = 3^a + 3$	<p>Si el reactivo el ion carbenio es terciario con 2 sustituyentes iguales o cuando el ion carbenio y el carbono <math>\alpha</math> tienen al menos un sustituyente igual.</p> $a = -1$ <p>En los demás casos</p> $a = 0$ <p>Cuando la parafina isomerizada <math>\Delta n = 0</math> y no cumple con la condición anterior.</p> $a = 1$ <p>En los demás casos</p> $a = 0$

El procedimiento para obtener estos modelos matemáticos fue el siguiente; primero se obtuvieron mediante *ab initio* y DFT las estructuras de los pasos elementales H-S, M-S, E-S y PCP de la isomerización de 5, 6 y 7 carbonos, posteriormente para cada estructura se determinó el número de centros quirales, número de simetría externa y número de simetría interna para determinar el número de single-event ( $n_e$ ) de cada paso elemental con la Ec. 1.4.

Posteriormente para cada paso elemental se obtiene el valor ( $\Delta n$ ) expresada mediante la Ec. 4.1 y donde  $n$  es el número de centros quirales.

$$\Delta n = n_{reactivo} - n_{producto} \quad 4.1$$

Posteriormente para obtener el modelo matemático que determina el número de single-event de H-S, se observó que existe una correlación de  $\Delta n$  y  $n_e$ , en otras palabras cuando el valor de  $\Delta n$  es igual a 0 o 1 el valor de  $n_e$  es igual a 1. Pero sin embargo cuando el valor de  $\Delta n$  es igual a -1 el valor de  $n_e$  será igual a 2.

Con base a esta característica, se observó que si se eleva  $2^{\Delta n}$  y se multiplica por una constante de corrección denominada “a” (a=0 si  $\Delta n=0,1$  y a=2 si  $\Delta n=-1$ ) le confiere al modelo la versatilidad para que sea aplicable para cualquier dirección de la reacción directa o inversa.

Finalmente se agregó el número de simetría externo denominado  $\sigma_{Ext}$ . El número de simetría externo solo se considera cuando la simetría se presenta sobre los carbonos involucrados en la transposición, de lo contrario simplemente se anulará el término a igual a 1, debido a que el número de single-event es una relación de simetrías entre reactivos y estados de transición.

Para el caso de M-S y E-S, se observaron las mismas características, en cambio, la constante de corrección “a” es diferente, sin embargo el modelo matemático es el mismo que el de H-S.

El modelo matemático para determinar el número de single-event del paso elemental PCP, se observó que los números de single-event posibles podrían ser, 2, 3, 6, y usando el valor de  $2^a$ , donde de igual manera “a” es una constante de corrección, se podría predecir el número de single-event. La constante “a” depende de las condiciones expresadas en la Tabla 4.3.

En este modelo (PCP), es aplicable para (PCP- $\alpha$ ) y (PCP $\beta$ ), a diferencia de J. Martinis<sup>[22]</sup> donde usa 2 modelos para cada caso. Esto es debido a que, lo que difiere en las estructuras de tipo PCP con rompimiento en el carbono  $\alpha$  y PCP con rompimiento en el carbono  $\beta$ , es en las orientaciones geométricas de los grupos alquilo nC (figura 4.6), por lo tanto el número de single-event, siempre será el mismo para la

estructura de transición PCP- $\alpha$  y PCP- $\beta$  (en dirección hacia adelante), como se muestran en las Figuras 4.7 y 4.13.

En la Figura 4.13, se muestra una comparativa del número de single-event de 3 pasos elementales (H-S, M-S, PCP) obtenida con los modelos matemáticos desarrollados en la presente tesis, con los modelos matemáticos desarrollados por J. Martinis<sup>[22]</sup>. Los valores de  $\sigma_{gl}$  son para fines comparativos, así como también las estructuras de transición, ya que los modelos matemáticos solo requieren información de los productos y reactivos.

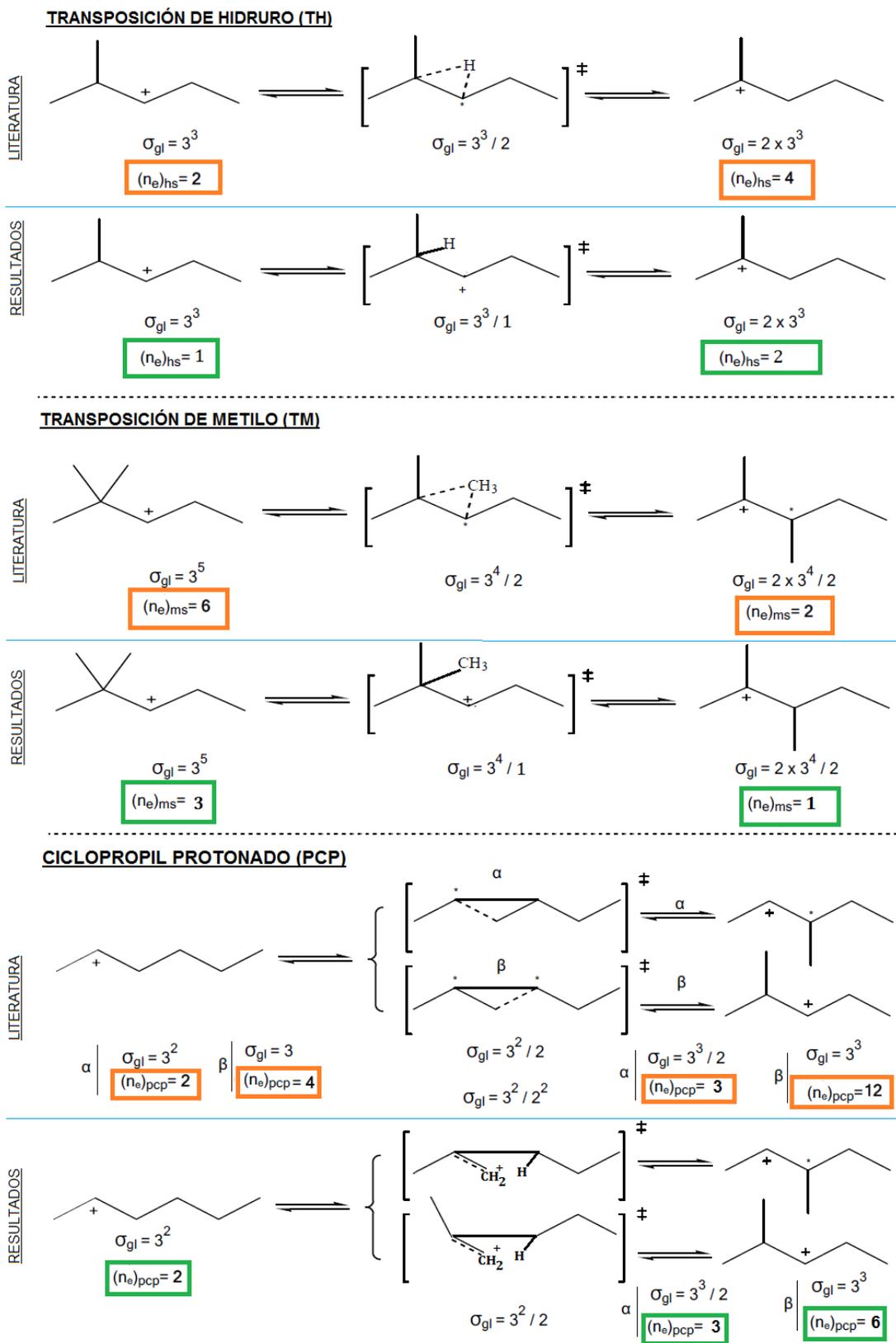


Figura 4.14. Comparativa, del número de single-event de 3 pasos elementales (H-S, M-S, PCP) obtenidos con los modelos matemáticos desarrollados en la presente tesis, con los modelos matemáticos desarrollados por J. Martinis<sup>[22]</sup>.

De acuerdo a la comparación realizada en la Figura 4.14, los números de single-event obtenidos por los modelos matemáticos de esta tesis, dan exactamente la mitad de lo que obtiene J. Martinis<sup>[22]</sup> para el caso de los pasos elementales H-S y M-S. Esto sucede ya que en el modelo de J. Martinis estima que existe un centro quiral en el estado de transición, sin embargo, en los resultados obtenidos mediante *ab initio* y DFT se muestra que no existen centros quirales.

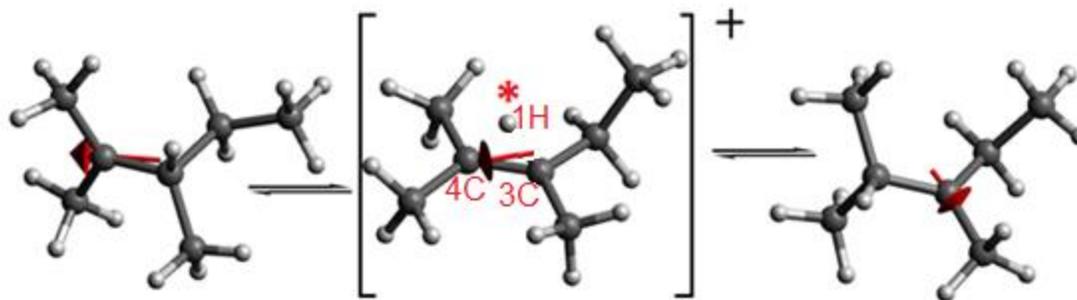
Para el caso de los números de single-event del paso elemental PCP, solo coinciden para PCP- $\alpha$  en ambas direcciones. Sin embargo no para PCP  $\beta$

Las expresiones obtenidas por J. Martinis en su trabajo “*single event kinetic modeling of solid acid alkylation of isobutane with butenes over proton-exchanged  $\gamma$ -zeolites*”<sup>[22]</sup> están basadas en hipótesis y estimaciones empíricas. Debido a esto, los resultados del número de single event son diferentes.

La regla del sustituyente más pesado, se emplea para determinar el número de single-event en el estado de transición, esta regla es muy útil si requiere evitar las ecuaciones de la Tabla 4.3.

Por ejemplo, si se desea saber el número de single-event del paso elemental de H-S del ion carbenio 2,3-dimetil-(2)-pentilo al ion carbenio 2,3-dimetil-(3)-pentilo se tendría que hacer cálculos computacionales o recurrir a la literatura. Sin embargo la mayoría de las veces no está reportada la estructura del ST, por lo tanto se recurre a la simulación molecular.

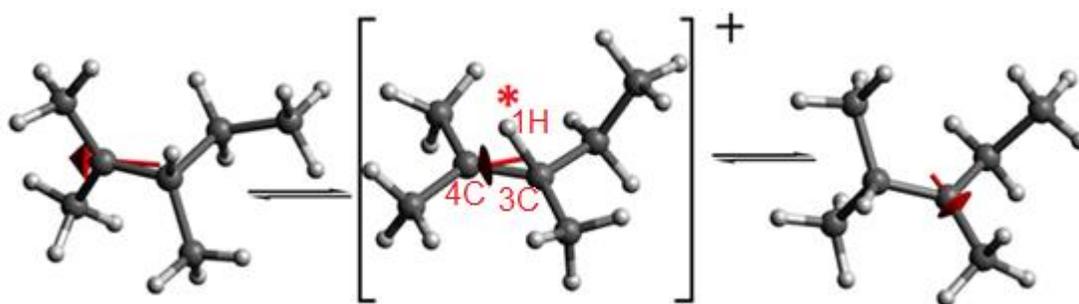
Muchos autores hacen hipótesis de cómo podría ser el estado de transición, sin embargo no saben con certeza la posición del enlazamiento del hidruro (en asterisco) como se muestra en la siguiente Figura.



4.16 Dipolo del ion carbenio 2,3-dimetil-(2)-pentilo (izquierdo), estado de transición (centro), ion carbenio 2,3-dimetil-(3)-pentilo del paso elemental H-S (derecha), sin conocimiento de la posición del hidruro en asterisco.

Como ya se ha visto en el capítulo 4.3.1, la dirección del momento dipolar eléctrico del ion carbenio predice la posición del enlazamiento del hidruro, sin embargo también es necesario recurrir también a datos computacionales.

La regla del sustituyente más pesado, dice que en el TS “el átomo desplazante en la transposición de hidruro, metilo y etilo, tiene una afinidad de enlazamiento del lado del carbono que tenga el grupo sustituyente más ramificado o del lado del carbono que tenga el sustituyente más largo.”, en el ejemplo anterior el carbono 4C y C3 tienen cada uno dos sustituyentes alquilo, sin embargo el sustituyente etilo del carbono C3 es más largo que los demás sustituyentes del carbono 4C. Esto quiere decir que el hidruro está enlazado al átomo 3C, como se muestra en la siguiente Figura. 4.16



4.17 Estado de transición (centro), predicho con la regla del “sustituyente más pesado.”

## CONCLUSIONES

Con la presente tesis, se ha determinado por primera vez todas las estructuras de los pasos elementales H-S, M-S, E-S, y PCP presentes en la isomerización de parafinas de 5, 6, 7 mediante cálculos *ab initio* y DFT, como consecuencia las determinaciones del número de single-event serán más precisas, ya que actualmente solo se determinan empíricamente o mediante hipótesis.

Se descubrió que la dirección del vector del momento dipolar eléctrico nos permite determinar el número de single-event de la geometría del estado de transición del paso elemental H-S, y se podrá aplicar en el futuro para cualquier parafina sin importar el tamaño del ion carbenio, ya que el número de single-event depende del tipo de ion carbenio y no del tamaño de la cadena.

Se comprobó que las simulaciones a nivel de cálculos semiempíricos (AM1), dan buenas aproximaciones para el cálculo de TS. Esto puede ayudar a calcular los estados de transición de parafinas de cadena larga de una manera más rápida.

Gracias a la “regla del sustituyente más pesado”, por primera vez será posible determinar el número de single-event del estado de transición de cualquier paso elemental H-S, M-S o de E-S, sin importar el tamaño de la molécula, y sin realizar ningún cálculo computacional.

Se halló que la estructura del estado de transición de cualquier paso elemental PCP  $\alpha$  y PCP  $\beta$  son de tipo “edged” y no de tipo “corner” como sugiere Vynckier E., Froment<sup>[6]</sup>.

Las expresiones matemáticas desarrolladas, nos permitirán en el futuro adaptarse a programas para calcular el número de single-event de cientos de pasos elementales en fracción de segundos, con el objetivo de establecer modelos cinéticos para el desarrollo de procesos de refinación o para optimizar el diseño del reactor y los parámetros de operación, así como también para tener mejores predicciones de operación.

## REFERENCIAS

- [1] Weisz, P. B. Polyfunctional Heterogeneous Catalysis. In Advances in Catalysis and Related Subjects; Eley, D. D., Selwood, P. W., Weisz, P. B., Eds.; Academic: New York, 1962.
- [2] Hohenberg, P; Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas. Phys. Rev., 1964, 136,
- [3] Peng, C; Schlegel H. B. Combining Synchronous Transit and Quasi-Newton Methods to Find Transition States. Israel J. of Chem., 1993, 33, 449.
- [4] Bunker D. L. Classical Trajectory Methods. Comp. Phys., 1971, 10,287.
- [5] McKetta John, Encyclopedia of Chemical Processing and Design, Vol 27,45-46
- [6] Vynckier E., Froment G.F. Modeling of the kinetics of complex processes upon elementary steps, in Kinetic and thermodynamic lumping of multicomponent mixtures. Elsevier Science Publishers B.V. 1991
- [7] <https://www.iea.org/oilmarketreport/omrpublic/>
- [8] Norma oficial mexicana, NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005
- [9] [http://www.sener.gob.mx/res/85/Refinacion\\_Web.pdf](http://www.sener.gob.mx/res/85/Refinacion_Web.pdf)
- [10] <http://www.sener.gob.mx/res/Renovables/ANALISIS%20Y%20PROPUESTA%20E%20TANOL%20ANHIDRO%20EN%20LAS%20GASOL.pdf>
- [11] ATSDR: MTBE Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE.UU.
- [12] Baltanas, M.A.; Vansina, H.; Froment, G.F.; Mohedas, S.R. Ind. Eng. Chem. Res. 1989, 28, 899.
- [13] Jiménez, C.; Romero, F.J.; Roldán, R.; Marinas, J.M.; Gómez, J.P. Hydroisomerization of a hydrocarbon feed containing n-hexane, n-heptane and cyclohexane on zeolite-supported platinum catalysts. Appl. Catalysis A: General. 2003, Volume 249, Issue 1
- [14] Choudhary, V.R.; Saraf, D.N. Hydrocracking: A review. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1975. 14.
- [15] Roskill L. The economics of zeolites. 4th edition, Roskill Inform. Serv. Ltd.1995.
- [16] Braum, G.; Fetting, F.; Shoenberger, H. Molecular Sieves II. (J.R. Katzer, Ed.), ACS Symposium Series 40, ACS. 1977, 504.

- [17] Cañizares, P.; De Lucas, A.; Valverde, J.L.; Dorado, F. n-Butane hydroisomerization over Pd/HZSM-5 catalysts. Palladium loaded by impregnation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998, 37, 2592.
- [18] Dorado, F.; Romero, R.; Cañizares, P. Influence of clay binders on the performance of Pd/HZSM-5 catalysts for the hydroisomerization of n-butane. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, 40, 3428.
- [19] Woltz, C., Kinetic Studies on alkane hydroisomerization over bifunctional catalysts, PhD thesis, 2005, Technischen Universität Munchen.
- [20] Becker, A. Gasfase hydroïsoomerisatie en hydrokruking van koolwaterstoffen in Berty-reactor, 1995, Ghent University.
- [21] Woltz, C., A. Jentys, and J.A. Lercher, Improving bifunctional zeolite catalysts for alkane hydroisomerization via gas phase sulfation. *Journal of Catalysis*, 2006. 237(2).
- [22] Baltanas M.A., Froment G.F. Computer generation of reaction networks and calculation of product distributions in the hydroisomerization and hydrocracking of paraffins on Pt-containing bifunctional catalysts, *Comput. Chem. Eng.* 1985, 9, 1.
- [23] Martinis, J. M. single-event kinetic modeling of solid acid alkylation of iso-Butane with Butenes over proton exchanged Y-Zeolite; 2004, Texas A&M University report.
- [24] Surla K. TS al. Kinetic Modeling using the single-event Methodology: Application to the Isomerization of Light Paraffins, *Oil & Gas Science and Technology. Rev. Energies nouvelles*, 2011, Vol. 66, No. 3
- [25] Evans, M.G.; Polanyi M. Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution. *Trans. Faraday Soc.* 1935. 31,875.
- [26] Laidler, K. J., *Theories of Chemical Reaction Rates*, McGraw-Hill Series in Advanced Chemistry. 1969
- [27] Anslyn Eric V., Dougherty Dennis A. *Transition State Theory and Related Topics*. In *Modern Physical Organic Chemistry* University Science Books. 2006
- [28] Levine Ira N. *Fisicoquímica*, Volumen 2. Madrid: McGraw-Hill. 1996
- [29] Mandl F. *Statistical Physics (2nd Edition)*, Manchester Physics, John Wiley & Sons, 2008
- [30] Young D. *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems*, John Wiley & Sons. 2001.

- [31] Bowman R.M., Dantus M., Zewail A.H., Femtosecond transition-state spectroscopy of iodine: From strongly bound to repulsive surface dynamics. *Chemical Physics Letters*, 2013. 589, 3.
- [32] Errol G. Lewars, *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. Springer Heidelberg.
- [33] Roothaan C. J. New Developments in Molecular Orbital Theory. *Rev. Mod. Phys.* 1951. 23, 69.
- [34] Møller C., Plesset M. S. Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Phys. Rev.*, 1934.
- [35] Stewart J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods. I. Method. *J. Comp. Chem.* 1989. 10,209-20.
- [36] Dewar M. J. S., Thiel W. Ground-States of Molecules. The MNDO Method: Approximations and Parameters. *J. Am. Chem. Soc.* 1977. 99, 4899-907.
- [37] Pople, R. Seeger, and Krishnan R. Variational Configuration Interaction Methods and Comparison with Perturbation Theory. *Int. J. Quantum Chem., Suppl.* 1977. Y-11,149-63.
- [38] Hegarty D., Robb A. Application of unitary group-methods to configuration-interaction calculations. *Mol. Phys.* 1979. 38, 1795-812.
- [39] Hoffmann R. An Extended Huckel Theory. I. Hydrocarbons. *J. Chem. Phys.* 1963. 39,1397.
- [40] Cramer C. J. *Essentials of Computational Chemistry*. John Wiley & Sons. 2002.
- [41] Vosko S. H., Wilk L., Nusair M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: A critical analysis. *Can. J. Phys.* 1980. 58,1200-11.
- [42] Petersson G. A., Bennett A. A complete basis set model chemistry: The total energies of closed-shell atoms and hydrides of the first-row atoms. *J. Chem. Phys.* 1988. 89, 2193-218.
- [43] Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 1993. 98, 5648-52.
- [44] Boronat, M.; Viruela, P.; Corma, A. Theoretical Study of the Mechanism of Branching Rearrangement of Carbenium Ions. *Applied Catalysis A: General*. 1996, 146, 207.

[45] Govindhakannan, J. Modeling of a Hydrogenated Vacuum, gas Oil Hydrocracker (Tesis Doctoral). Texas Tech University. 2003. Lubbock, TX, Estados Unidos

[46] Saunders, M.; Rosenfeld, J. Am. Chem. Soc. 1969. 91, 7756.

[47] Collin, G.C.; Herman, J.A. Chem. Soc. Faraday Trans. 1978. 74, 1939.

# Apéndice A

Energías relativas

de los pasos elementales

de la isomerización de parafinas de 5,6 y 7 carbonos.

Figura A-1 Energías relativas calculadas (kcal / mol) de las reacciones elementales en la isomerización  $C_6H_{13}^+$  sobre la superficie de energía potencial con respecto a la coordenada de reacción usando DFT/B3LYP/6-31g(d)

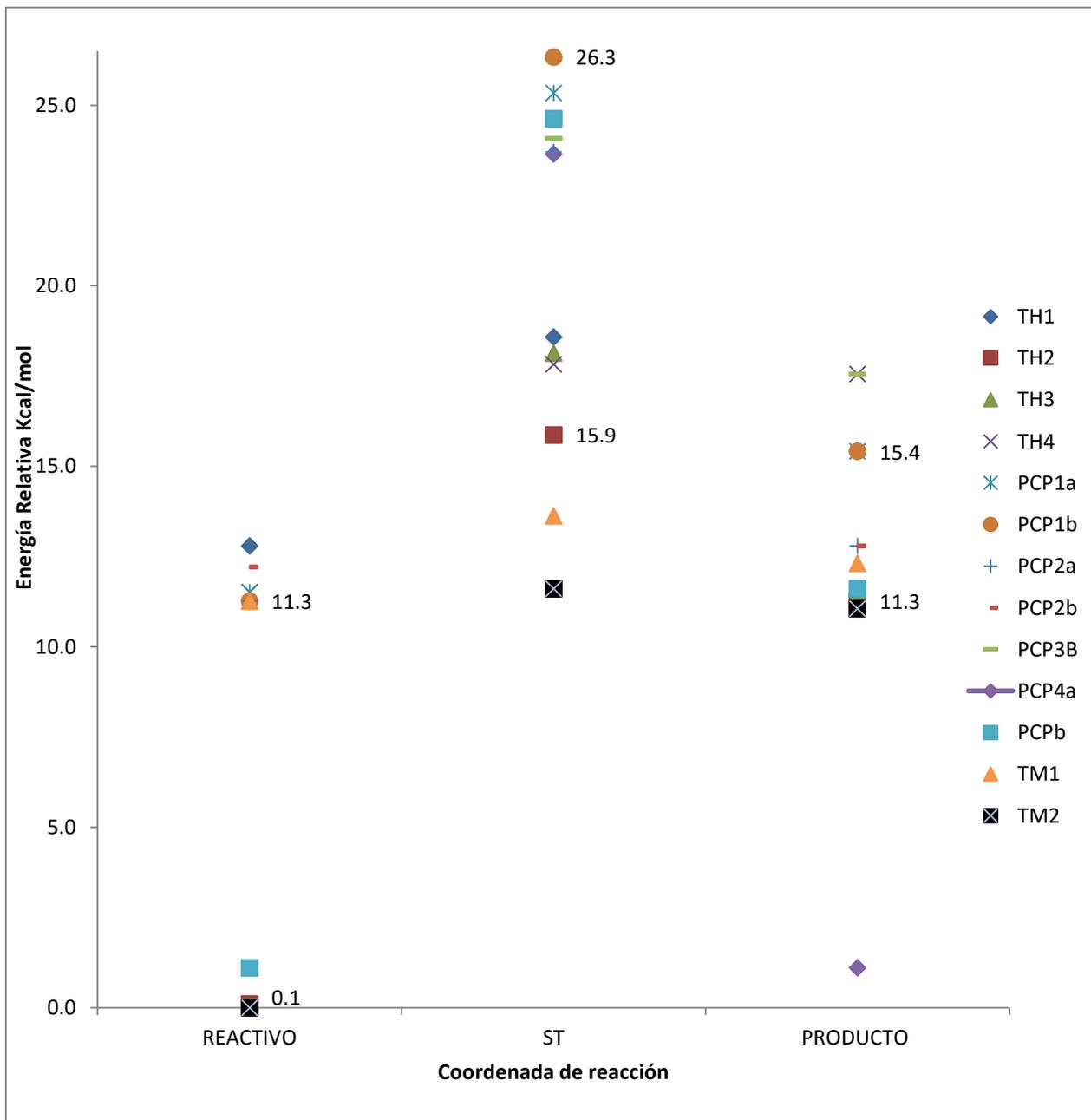


Figura. A-2 Energías relativas calculadas (kcal / mol) de los puntos estacionarios que se encuentran en las reacciones de isomerización del  $C_6H_{13}^+$  sobre la superficie de energía potencial. Usando DFT/B3LYP/6-31g(d).

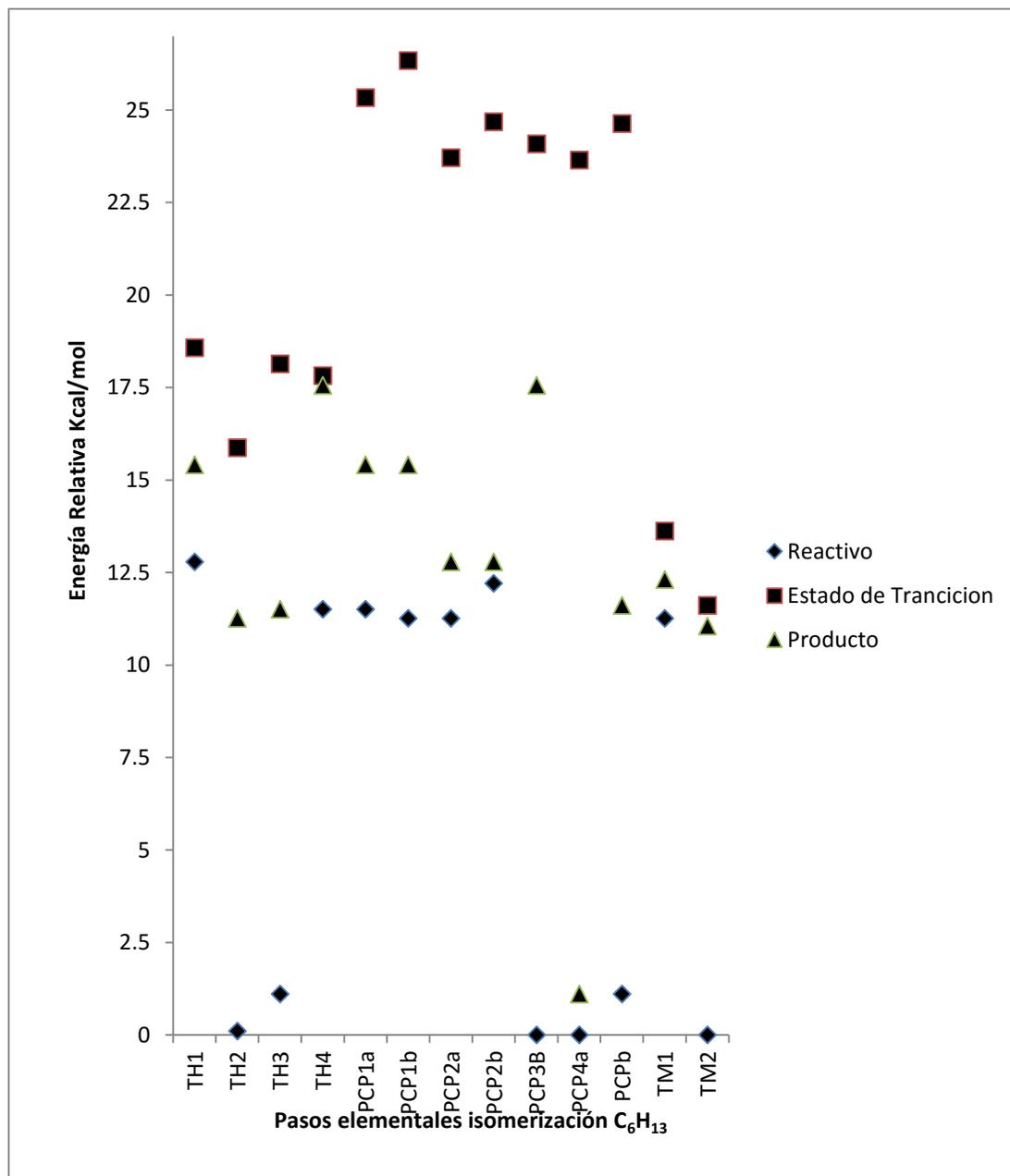


Figura. A-3 Energías relativas calculadas (kcal / mol) de los puntos estacionarios que se encuentran en las reacciones de transposición de hidruro en la isomerización del  $C_7H_{15}^+$  sobre la superficie de energía potencial. Calculadas con DFT/B3LYP/6-31g(d)

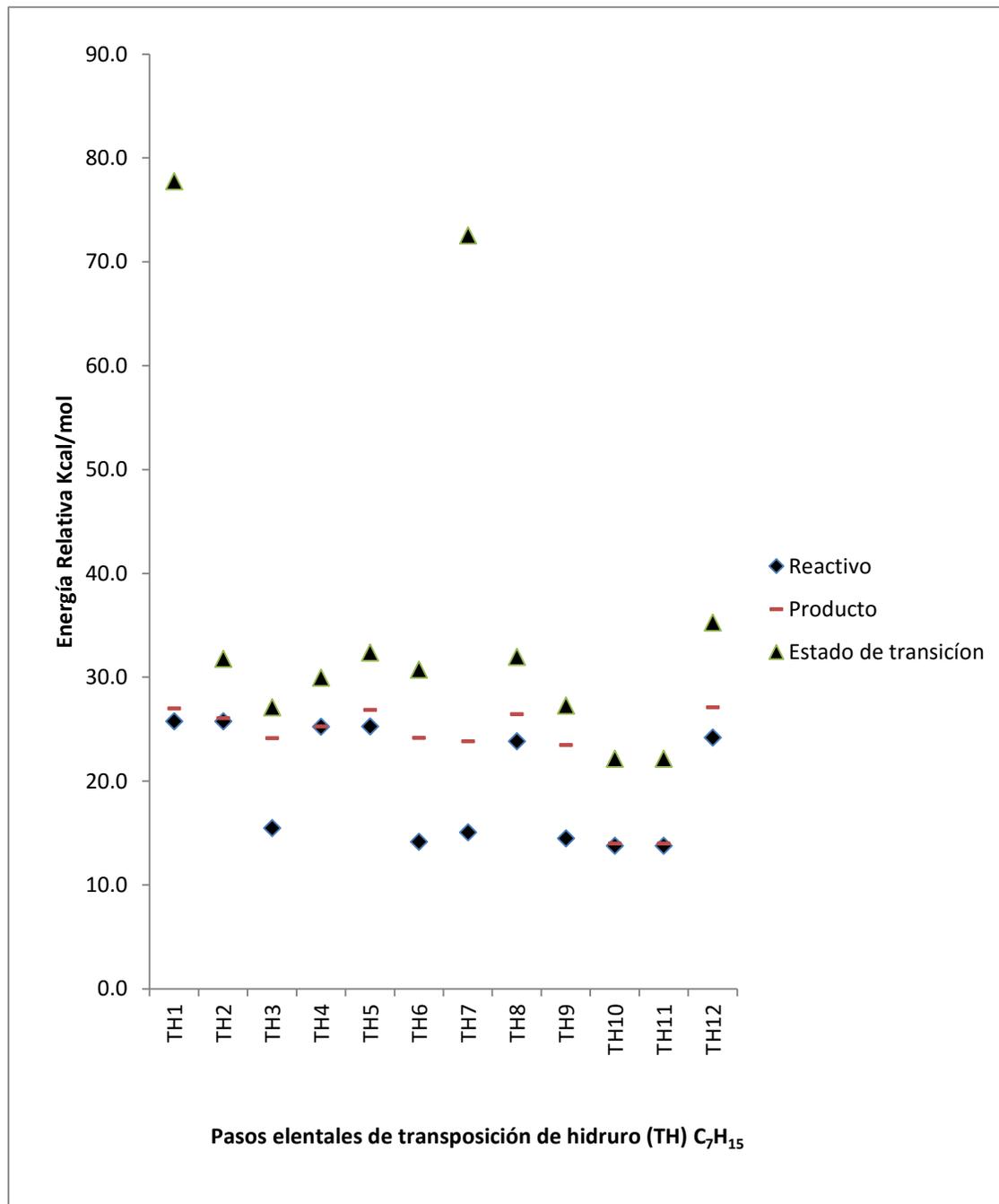
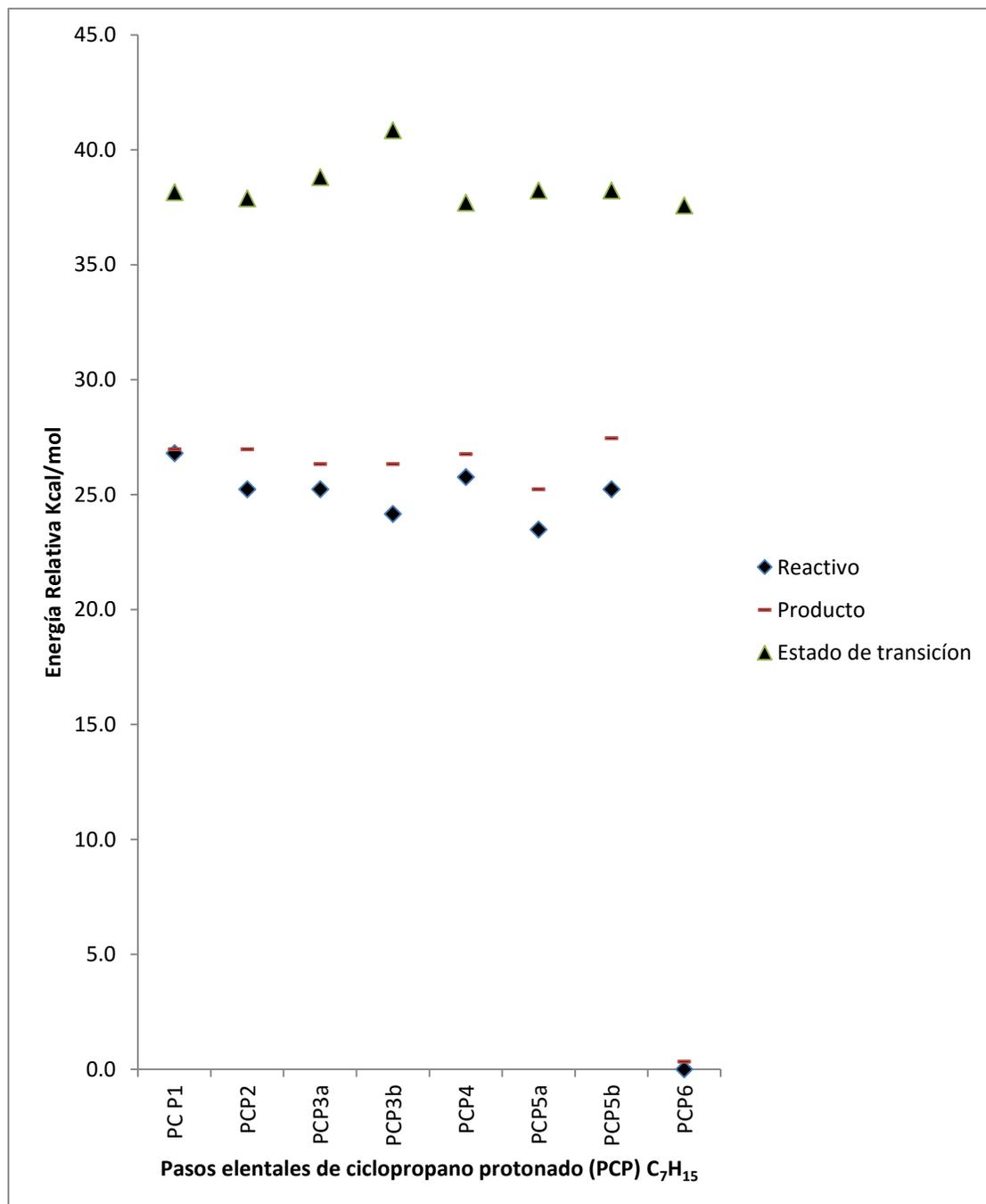


Figura. A-4 Energías relativas calculadas (kcal / mol) de los puntos estacionarios que se encuentran en las reacciones de transposición de hidruro en la isomerización del  $C_7H_{15}^+$  sobre la superficie de energía potencial. Calculadas con DFT/B3LYP/6-31g(d)



# **Apéndice B**

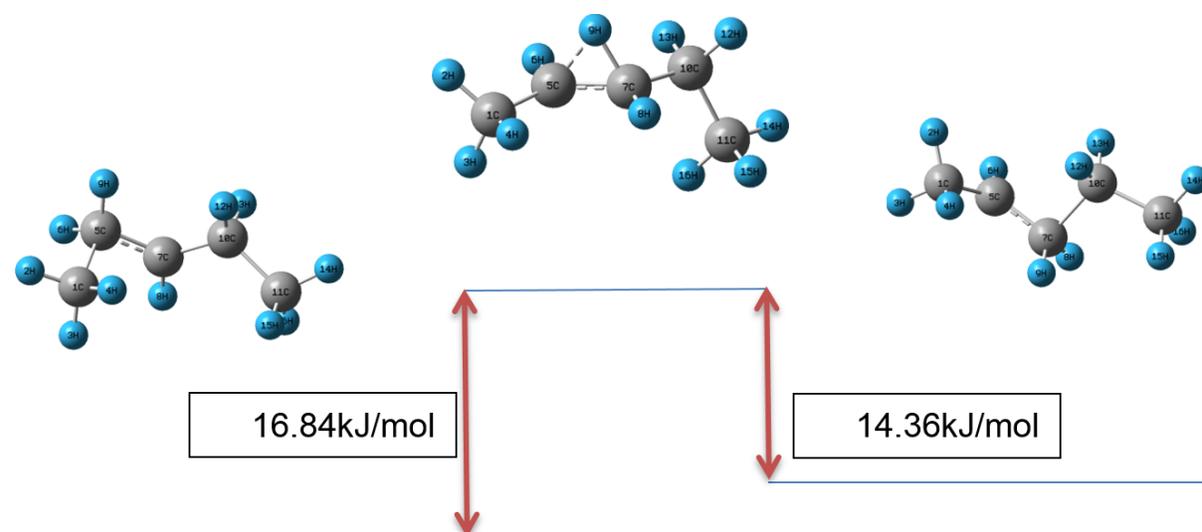
Optimización de las geometrías de los pasos elementales  
de la isomerización de parafinas de 5,6 y 7 Carbonos.

B1.

Pasos elementales de la isomerización.

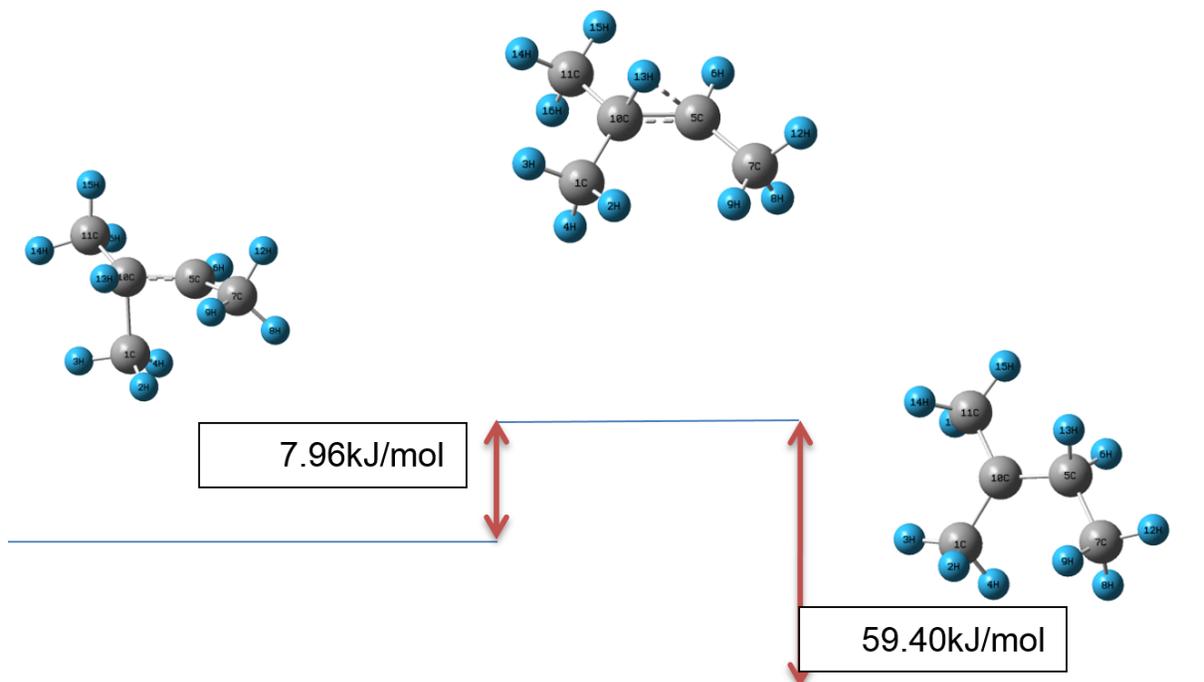
**n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>**

## TRANSPOSICIÓN DE HIDRURO 1



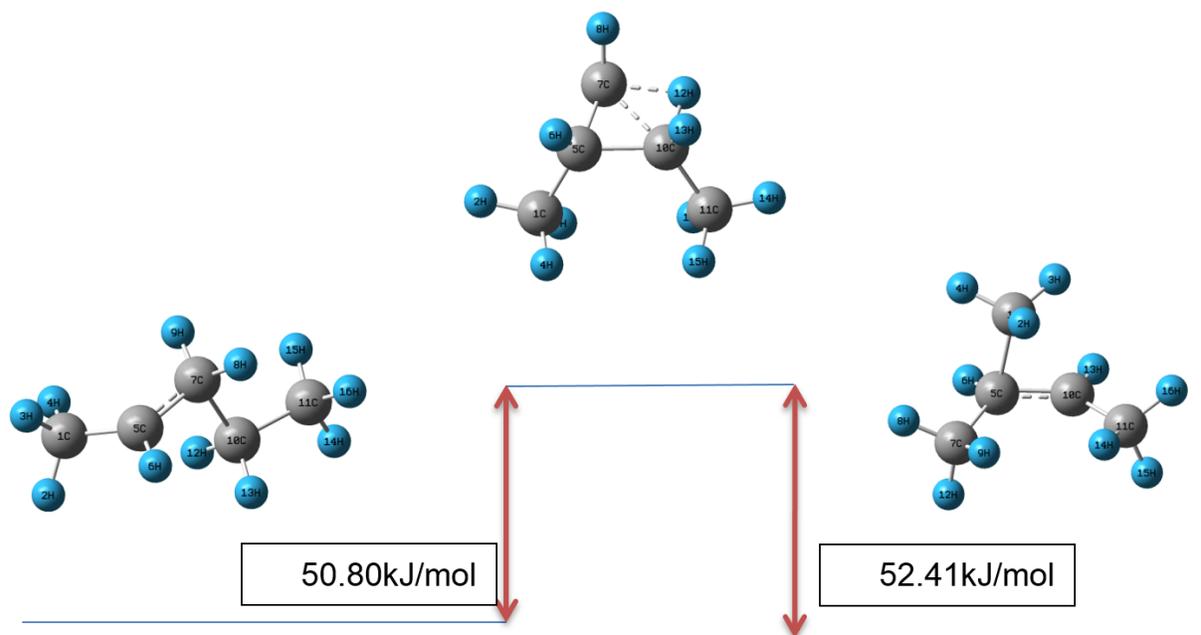
	Reactivo	TS	Producto
Tipo de cálculo	Optimización	ST	Optimización
Nivel de cálculo	B3LYP	B3LYP	B3LYP
Base	6-31G(d)	6-31G(d)	6-31G(d)
Carga	1	1	1
Spin	Singlete	Singlete	Singlete
Frecuencias imaginarias	0	1	0
Grupo puntual	C1	C1	C1

## TRANSPOSICIÓN DE HIDRURO 2



	Reactivo	TS	Producto
Tipo de cálculo	Optimización	ST	Optimización
Nivel de cálculo	B3LYP	B3LYP	B3LYP
Base	6-31G(d)	6-31G(d)	6-31G(d)
Carga	1	1	1
Spin	Singlete	Singlete	Singlete
Frecuencias imaginarias	0	1	0
Grupo puntual	C1	C1	C1

## CICLOPROPANO PROTONADO PCP 1



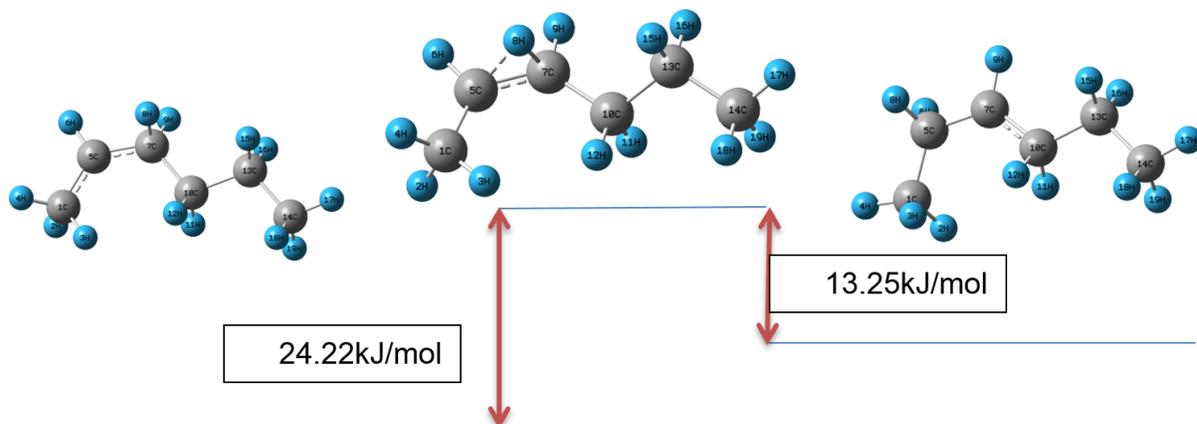
	Reactivo	TS	Producto
Tipo de cálculo	Optimización	ST	Optimización
Nivel de cálculo	B3LYP	B3LYP	B3LYP
Base	6-31G(d)	6-31G(d)	6-31G(d)
Carga	1	1	1
Spin	Singlete	Singlete	Singlete
Frecuencias imaginarias	0	1	0
Grupo puntual	C1	C1	C1

B2.

Pasos elementales de la isomerización.

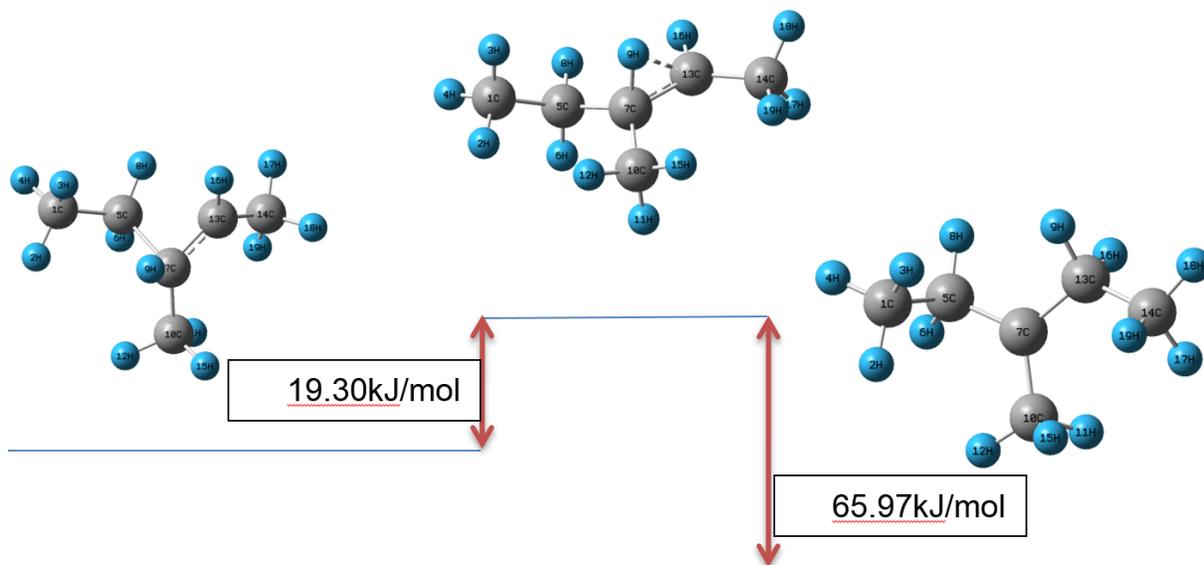
**n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>**

## TRANSPOSICIÓN DE HIDRURO 1



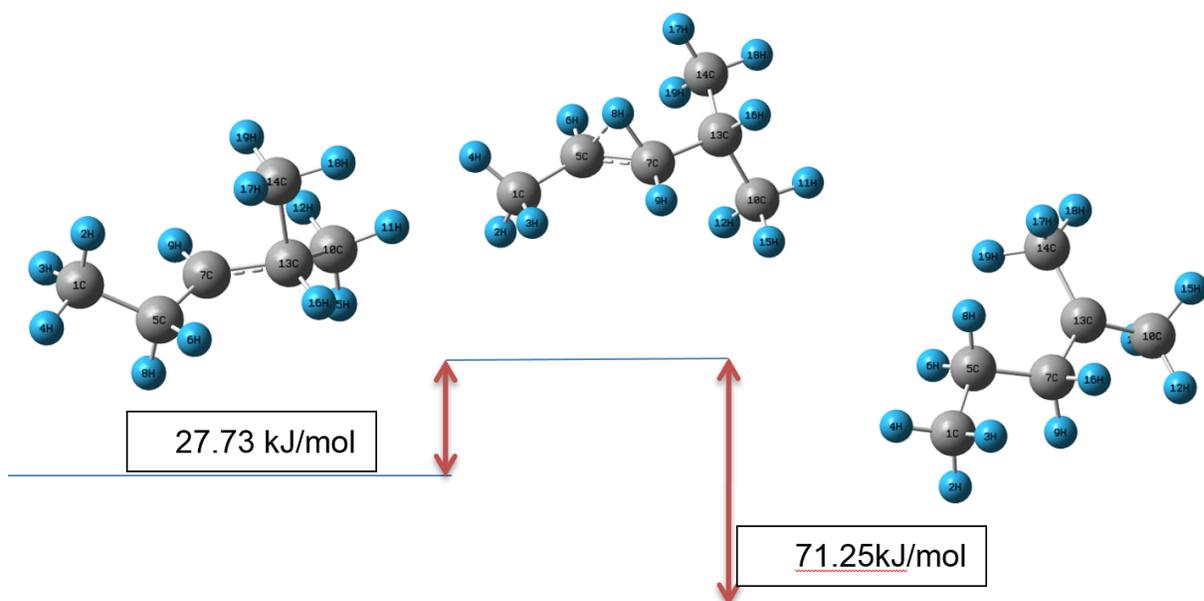
	Reactivo	TS	Producto
Tipo de cálculo	Optimización	ST	Optimización
Nivel de cálculo	B3LYP	B3LYP	B3LYP
Base	6-31G(d)	6-31G(d)	6-31G(d)
Carga	1	1	1
Spin	Singlete	Singlete	Singlete
Frecuencias imaginarias	0	1	0
Grupo puntual	C1	C1	C1

## TRANSPOSICIÓN DE HIDRURO 2



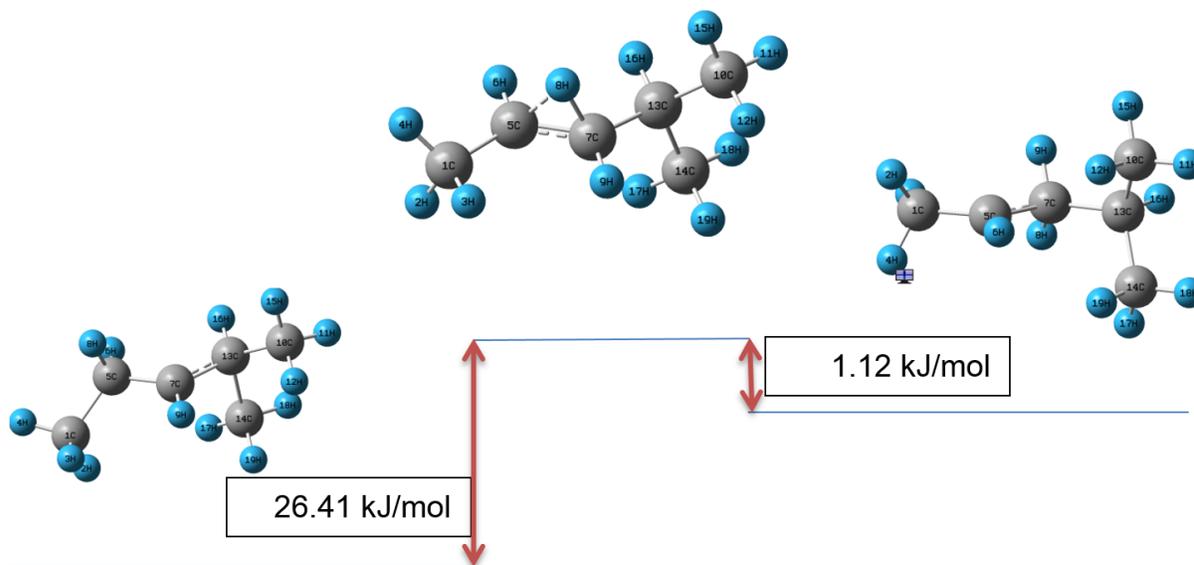
	Reactivo	TS	Producto
Tipo de cálculo	Optimización	ST	Optimización
Nivel de cálculo	B3LYP	B3LYP	B3LYP
Base	6-31G(d)	6-31G(d)	6-31G(d)
Carga	1	1	1
Spin	Singlete	Singlete	Singlete
Frecuencias imaginarias	0	1	0
Grupo puntual	C1	C1	C1

### TRANSPOSICIÓN DE HIDRURO 3



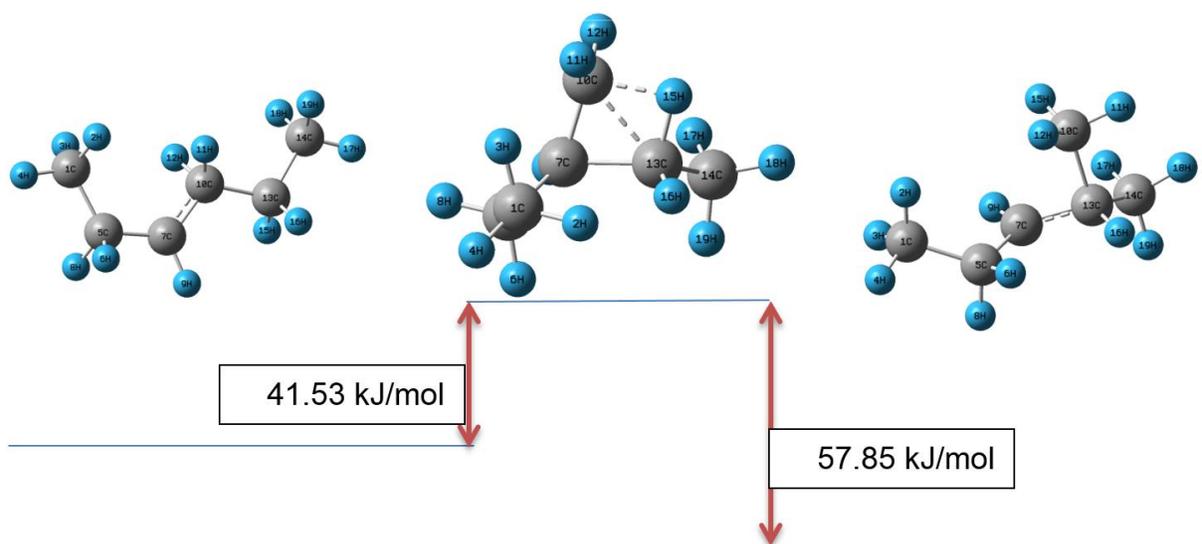
	Reactivo	TS	Producto
Tipo de cálculo	Optimización	ST	Optimización
Nivel de cálculo	B3LYP	B3LYP	B3LYP
Base	6-31G(d)	6-31G(d)	6-31G(d)
Carga	1	1	1
Spin	Singlete	Singlete	Singlete
Frecuencias imaginarias	0	1	0
Grupo puntual	C1	C1	C1

## TRANSPOSICIÓN DE HIDRURO 4



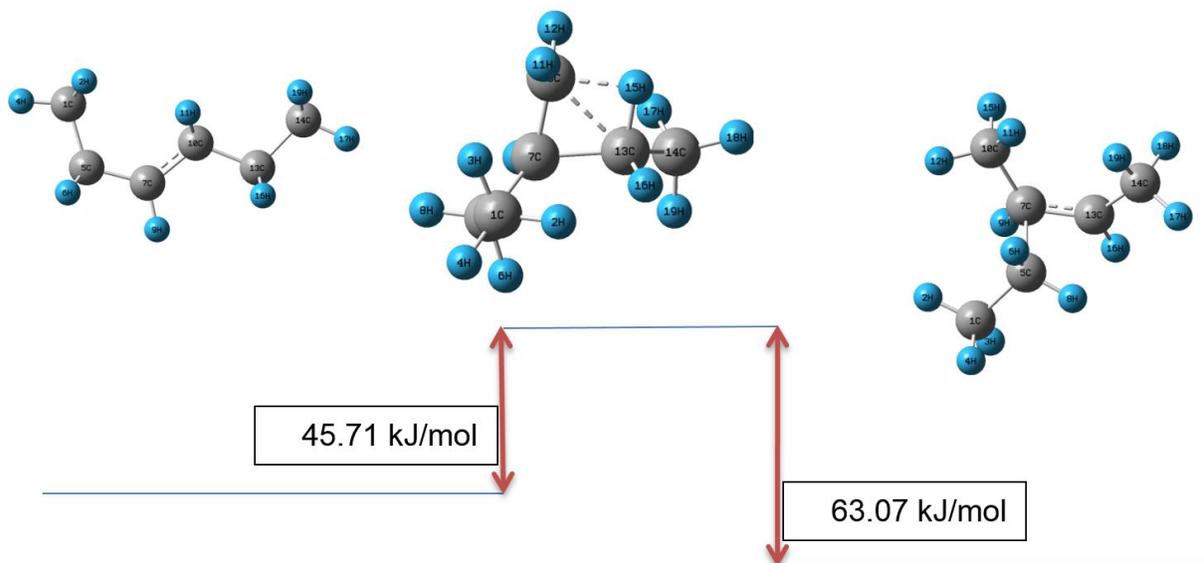
	Reactivo	TS	Producto
Tipo de cálculo	Optimización	ST	Optimización
Nivel de cálculo	B3LYP	B3LYP	B3LYP
Base	6-31G(d)	6-31G(d)	6-31G(d)
Carga	1	1	1
Spin	Singlete	Singlete	Singlete
Frecuencias imaginarias	0	1	0
Grupo puntual	C1	C1	C1

### CICLOPROPANO PROTONADO PCP 1a



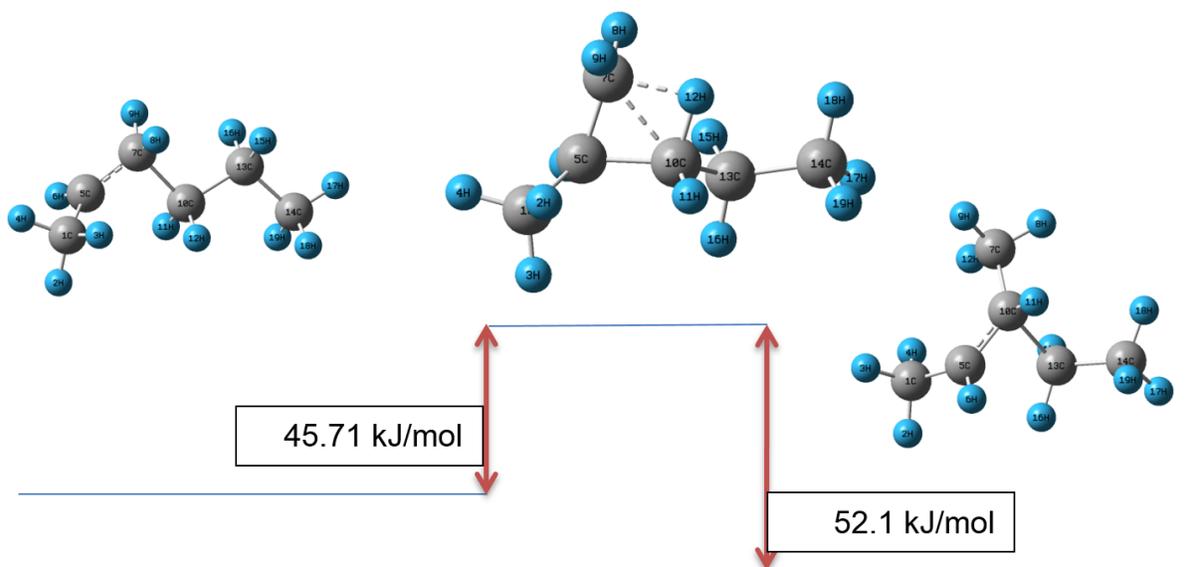
	Reactivo	TS	Producto
Tipo de cálculo	Optimización	ST	Optimización
Nivel de cálculo	B3LYP	B3LYP	B3LYP
Base	6-31G(d)	6-31G(d)	6-31G(d)
Carga	1	1	1
Spin	Singlete	Singlete	Singlete
Frecuencias imaginarias	0	1	0
Grupo puntual	C1	C1	C1

## CICLOPROPANO PROTONADO PCP 1B



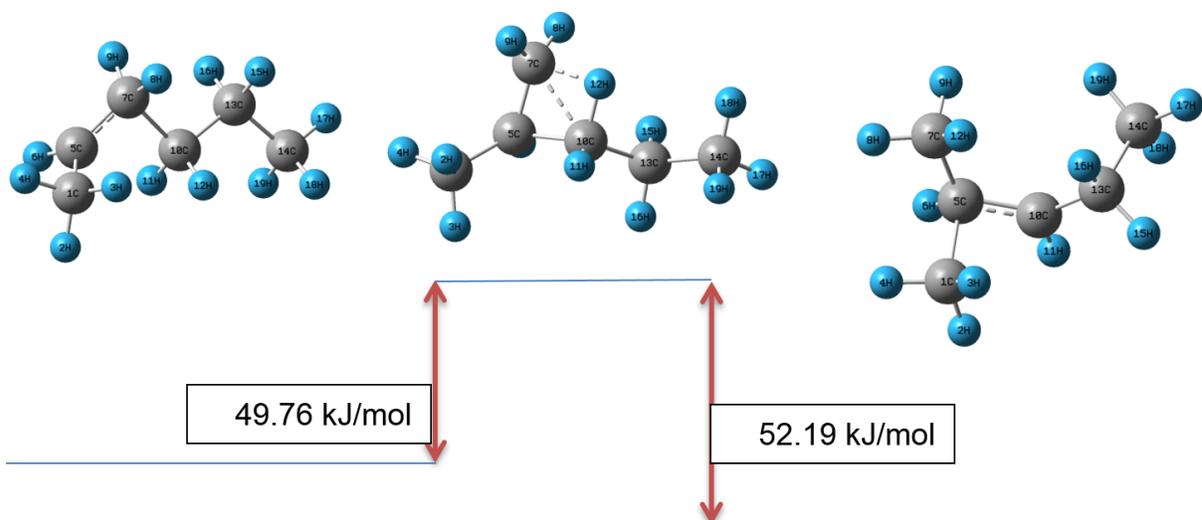
	Reactivo	TS	Producto
Tipo de cálculo	Optimización	ST	Optimización
Nivel de cálculo	B3LYP	B3LYP	B3LYP
Base	6-31G(d)	6-31G(d)	6-31G(d)
Carga	1	1	1
Spin	Singlete	Singlete	Singlete
Frecuencias imaginarias	0	1	0
Grupo puntual	C1	C1	C1

## CICLOPROPANO PROTONADO PCP 2a



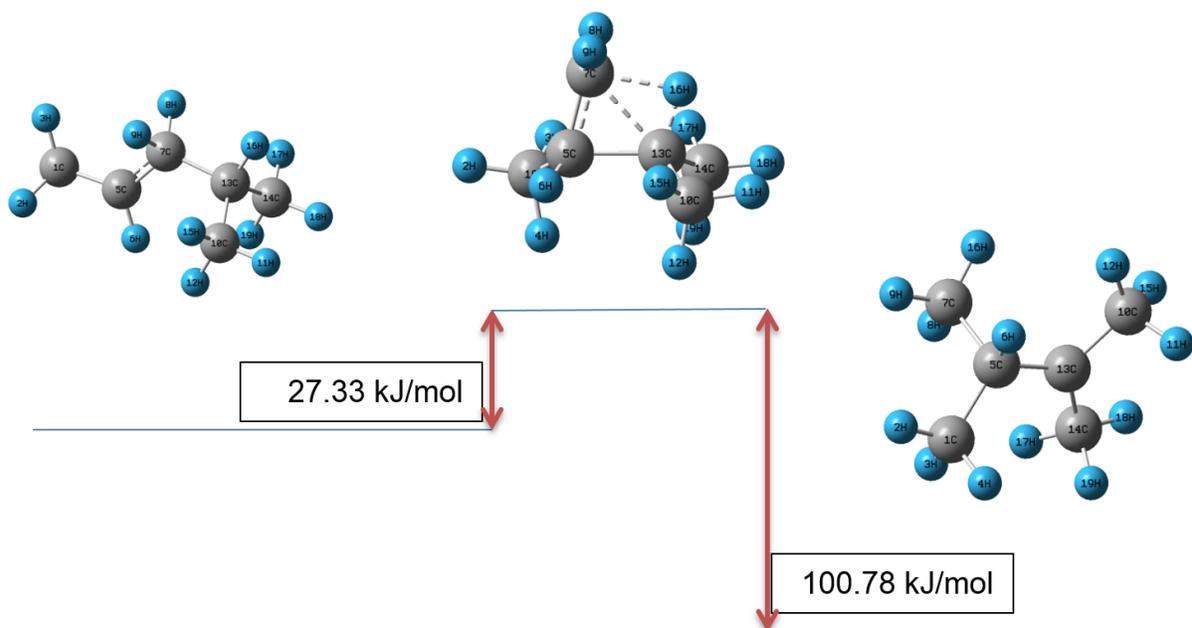
	Reactivo	TS	Producto
Tipo de cálculo	Optimización	ST	Optimización
Nivel de cálculo	B3LYP	B3LYP	B3LYP
Base	6-31G(d)	6-31G(d)	6-31G(d)
Carga	1	1	1
Spin	Singlete	Singlete	Singlete
Frecuencias imaginarias	0	1	0
Grupo puntual	C1	C1	C1

## CICLOPROPANO PROTONADO PCP 2b



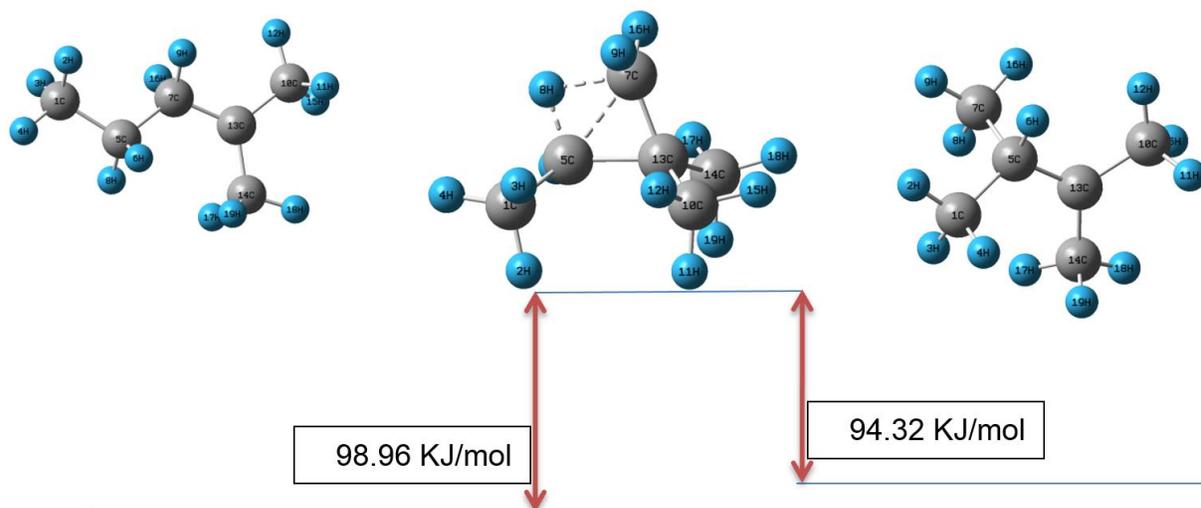
	Reactivo	TS	Producto
Tipo de cálculo	Optimización	ST	Optimización
Nivel de cálculo	B3LYP	B3LYP	B3LYP
Base	6-31G(d)	6-31G(d)	6-31G(d)
Carga	1	1	1
Spin	Singlete	Singlete	Singlete
Frecuencias imaginarias	0	1	0
Grupo puntual	C1	C1	C1

## CICLOPROPANO PROTONADO PCP 3b



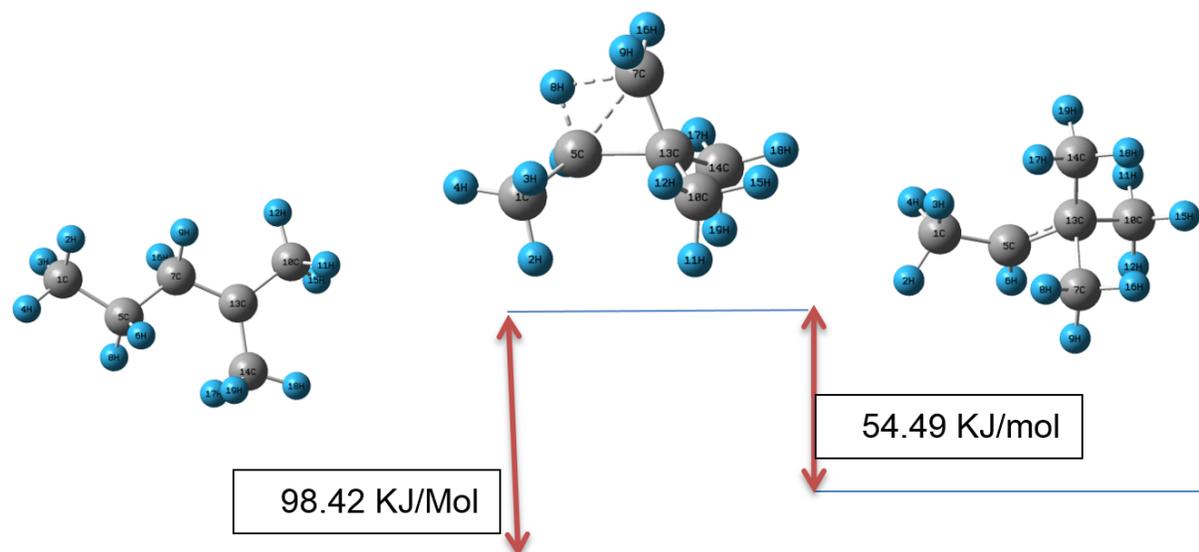
	Reactivo	TS	Producto
Tipo de cálculo	Optimización	ST	Optimización
Nivel de cálculo	B3LYP	B3LYP	B3LYP
Base	6-31G(d)	6-31G(d)	6-31G(d)
Carga	1	1	1
Spin	Singlete	Singlete	Singlete
Frecuencias imaginarias	0	1	0
Grupo puntual	C1	C1	C1

### CICLOPROPANO PROTONADO PCP 4a



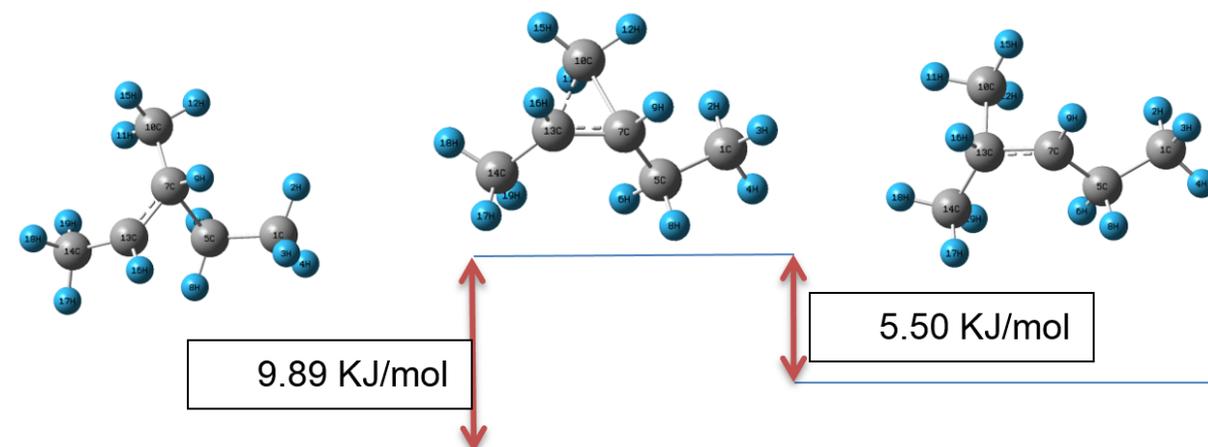
	Reactivo	TS	Producto
Tipo de cálculo	Optimización	ST	Optimización
Nivel de cálculo	B3LYP	B3LYP	B3LYP
Base	6-31G(d)	6-31G(d)	6-31G(d)
Carga	1	1	1
Spin	Singlete	Singlete	Singlete
Frecuencias imaginarias	0	1	0
Grupo puntual	C1	C1	C1

## CICLOPROPANO PROTONADO PCP 4b



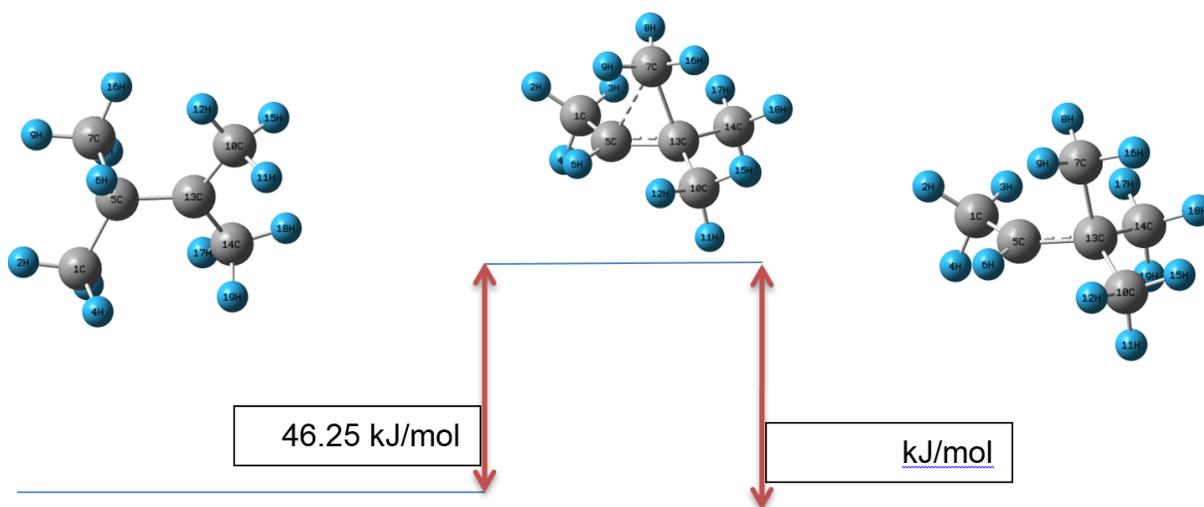
	Reactivo	TS	Producto
Tipo de cálculo	Optimización	ST	Optimización
Nivel de cálculo	B3LYP	B3LYP	B3LYP
Base	6-31G(d)	6-31G(d)	6-31G(d)
Carga	1	1	1
Spin	Singlete	Singlete	Singlete
Frecuencias imaginarias	0	1	0
Grupo puntual	C1	C1	C1

## TRANSPOSICIÓN DE METILO M-S 1



	Reactivo	TS	Producto
Tipo de cálculo	Optimización	ST	Optimización
Nivel de cálculo	B3LYP	B3LYP	B3LYP
Base	6-31G(d)	6-31G(d)	6-31G(d)
Carga	1	1	1
Spin	Singlete	Singlete	Singlete
Frecuencias imaginarias	0	1	0
Grupo puntual	C1	C1	C1

## TRANSPOSICIÓN DE METILO M-S 2



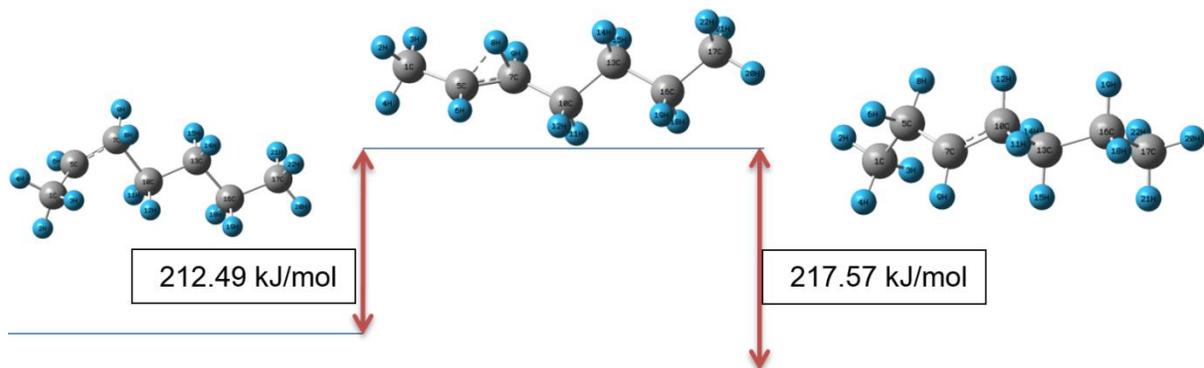
	Reactivo	TS	Producto
Tipo de cálculo	Optimización	ST	Optimización
Nivel de cálculo	B3LYP	B3LYP	B3LYP
Base	6-31G(d)	6-31G(d)	6-31G(d)
Carga	1	1	1
Spin	Singlete	Singlete	Singlete
Frecuencias imaginarias	0	1	0
Grupo puntual	C1	C1	C1

B3

Pasos elementales de la isomerización.

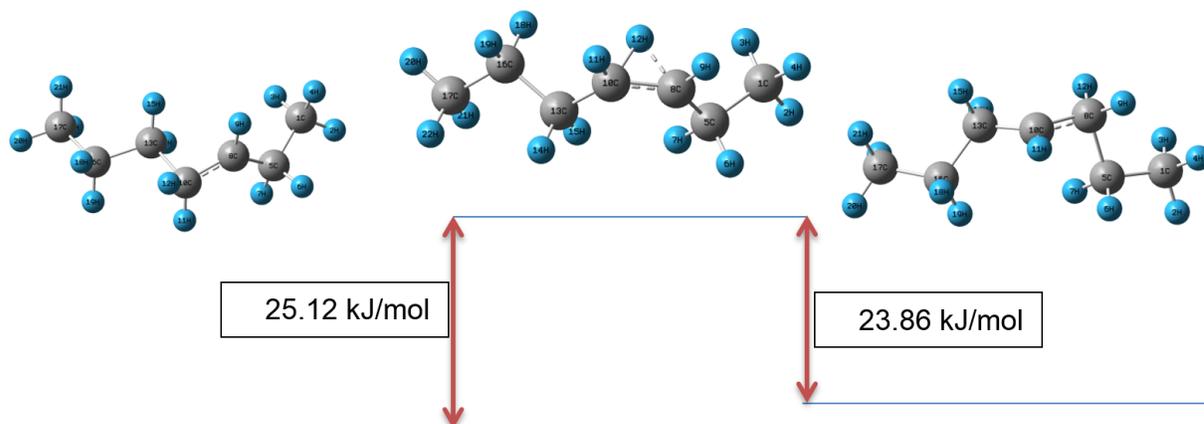
**n-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>**

## TRANSPOSICIÓN DE HIDRURO H-S 1



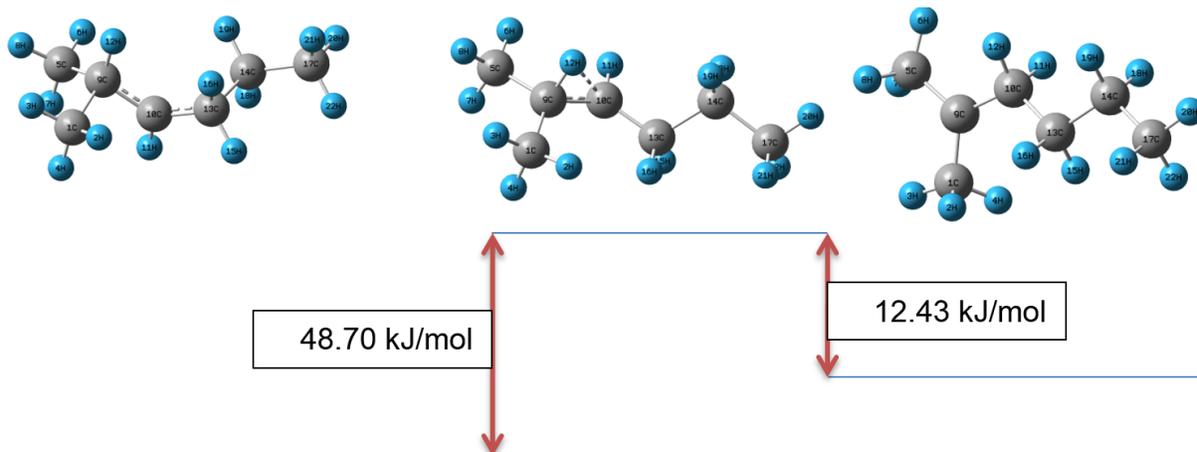
	Reactivo	TS	Producto
Tipo de cálculo	Optimización	ST	Optimización
Nivel de cálculo	B3LYP	B3LYP	B3LYP
Base	6-31G(d)	6-31G(d)	6-31G(d)
Carga	1	1	1
Spin	Singlete	Singlete	Singlete
Frecuencias imaginarias	0	1	0
Grupo puntual	C1	C1	C1

## TRANSPOSICIÓN DE HIDRURO H-S 2



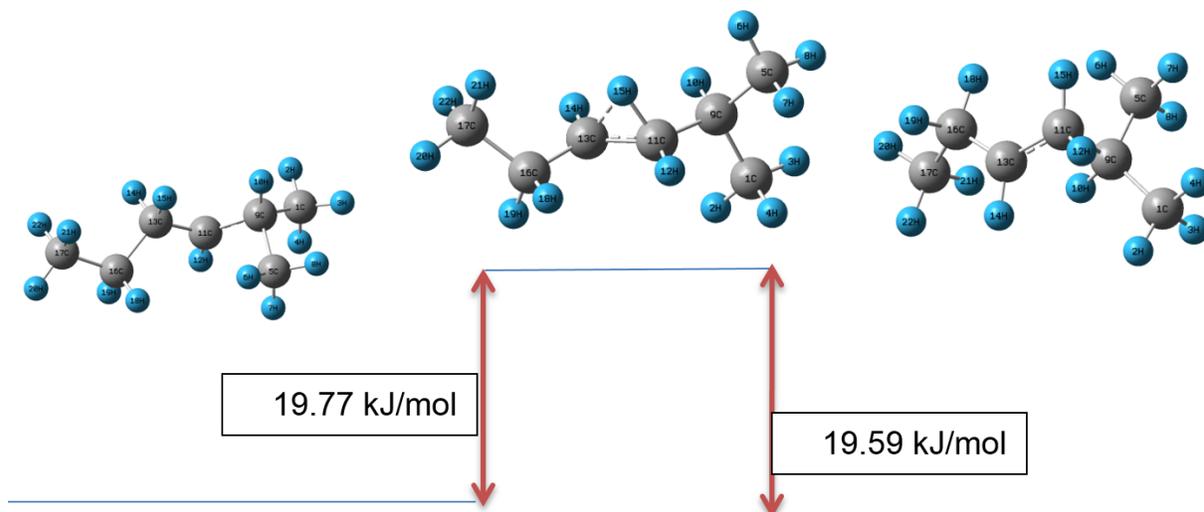
	Reactivo	TS	Producto
Tipo de cálculo	Optimización	ST	Optimización
Nivel de cálculo	B3LYP	B3LYP	B3LYP
Base	6-31G(d)	6-31G(d)	6-31G(d)
Carga	1	1	1
Spin	Singlete	Singlete	Singlete
Frecuencias imaginarias	0	1	0
Grupo puntual	C1	C1	C1

### TRANSPOSICIÓN DE HIDRURO H-S 3



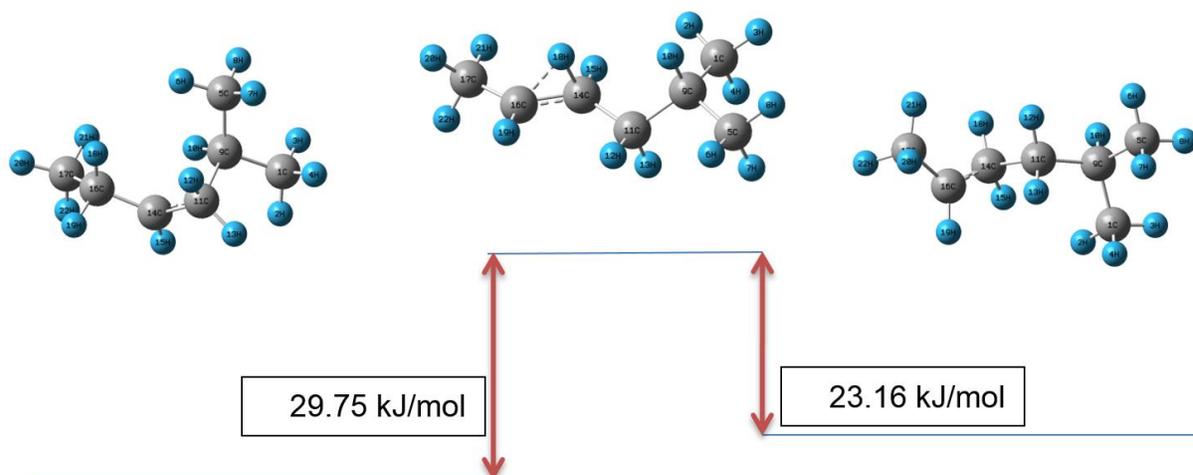
	Reactivo	TS	Producto
Tipo de cálculo	Optimización	ST	Optimización
Nivel de cálculo	B3LYP	B3LYP	B3LYP
Base	6-31G(d)	6-31G(d)	6-31G(d)
Carga	1	1	1
Spin	Singlete	Singlete	Singlete
Frecuencias imaginarias	0	1	0
Grupo puntual	C1	C1	C1

## TRANSPOSICIÓN DE HIDRURO H-S 4



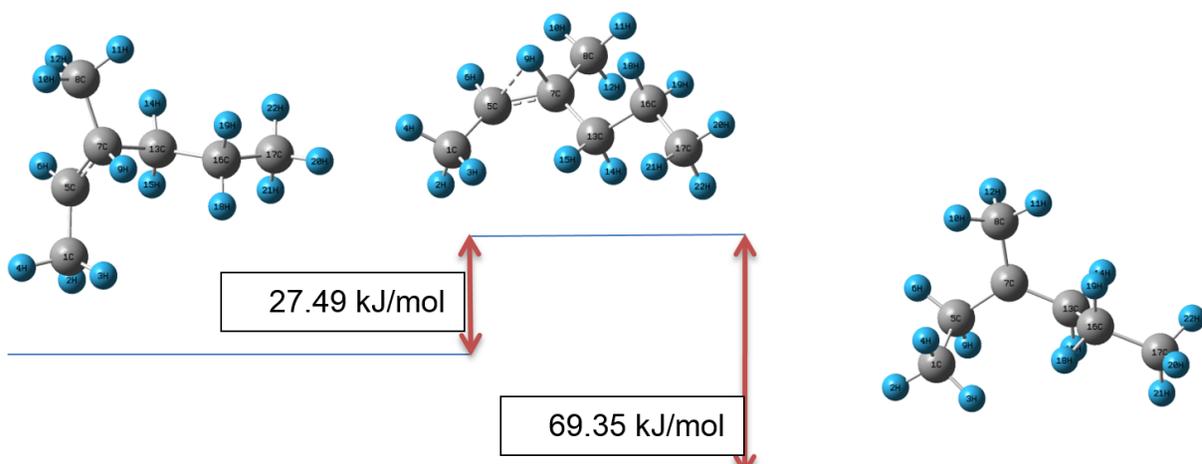
	Reactivo	TS	Producto
Tipo de cálculo	Optimización	ST	Optimización
Nivel de cálculo	B3LYP	B3LYP	B3LYP
Base	6-31G(d)	6-31G(d)	6-31G(d)
Carga	1	1	1
Spin	Singlete	Singlete	Singlete
Frecuencias imaginarias	0	1	0
Grupo puntual	C1	C1	C1

## TRANSPOSICIÓN DE HIDRURO H-S 5



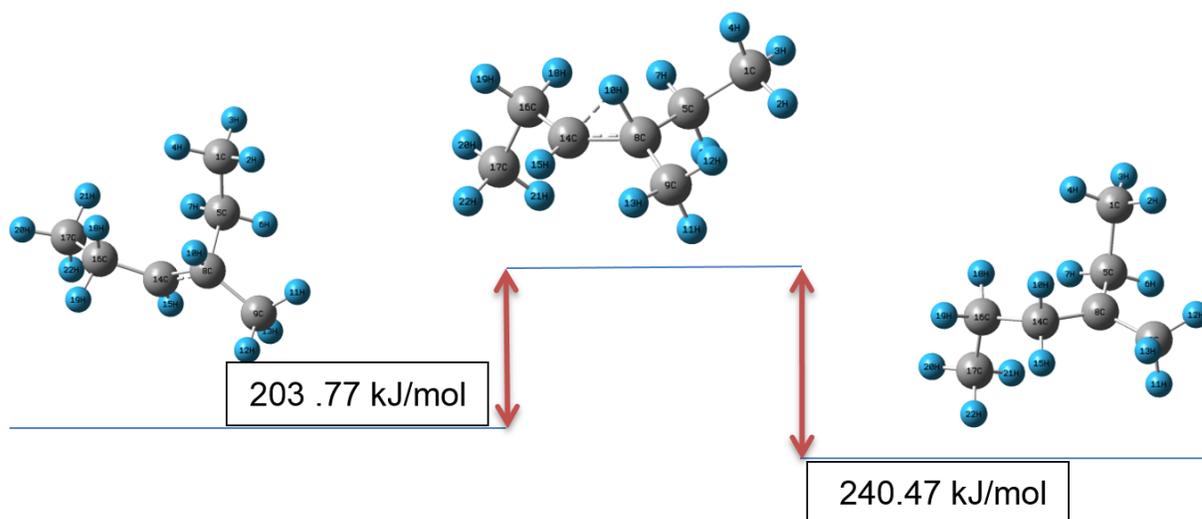
	Reactivo	TS	Producto
Tipo de cálculo	Optimización	ST	Optimización
Nivel de cálculo	B3LYP	B3LYP	B3LYP
Base	6-31G(d)	6-31G(d)	6-31G(d)
Carga	1	1	1
Spin	Singlete	Singlete	Singlete
Frecuencias imaginarias	0	1	0
Grupo puntual	C1	C1	C1

## TRANSPOSICIÓN DE HIDRURO H-S 6



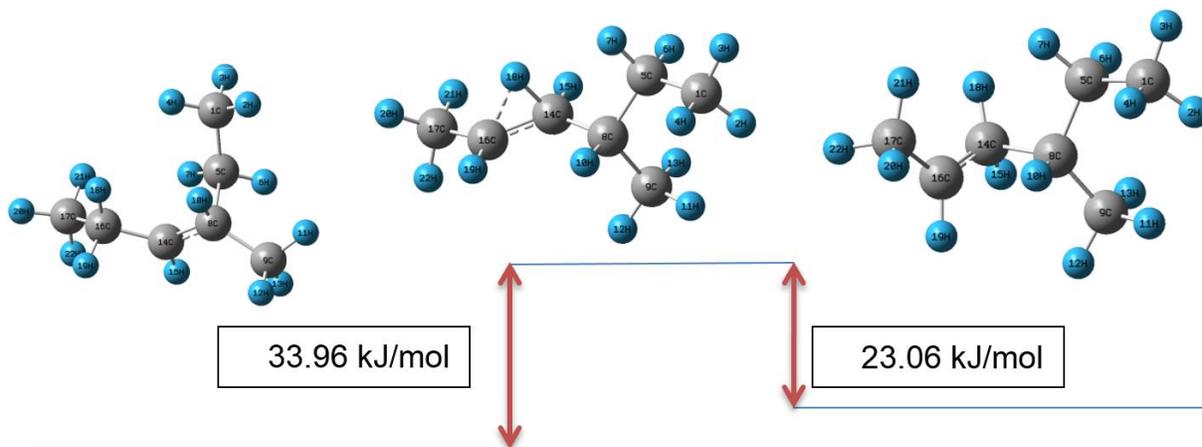
	Reactivo	TS	Producto
Tipo de cálculo	Optimización	ST	Optimización
Nivel de cálculo	B3LYP	B3LYP	B3LYP
Base	6-31G(d)	6-31G(d)	6-31G(d)
Carga	1	1	1
Spin	Singlete	Singlete	Singlete
Frecuencias imaginarias	0	1	0
Grupo puntual	C1	C1	C1

## TRANSPOSICIÓN DE HIDRURO H-S 7



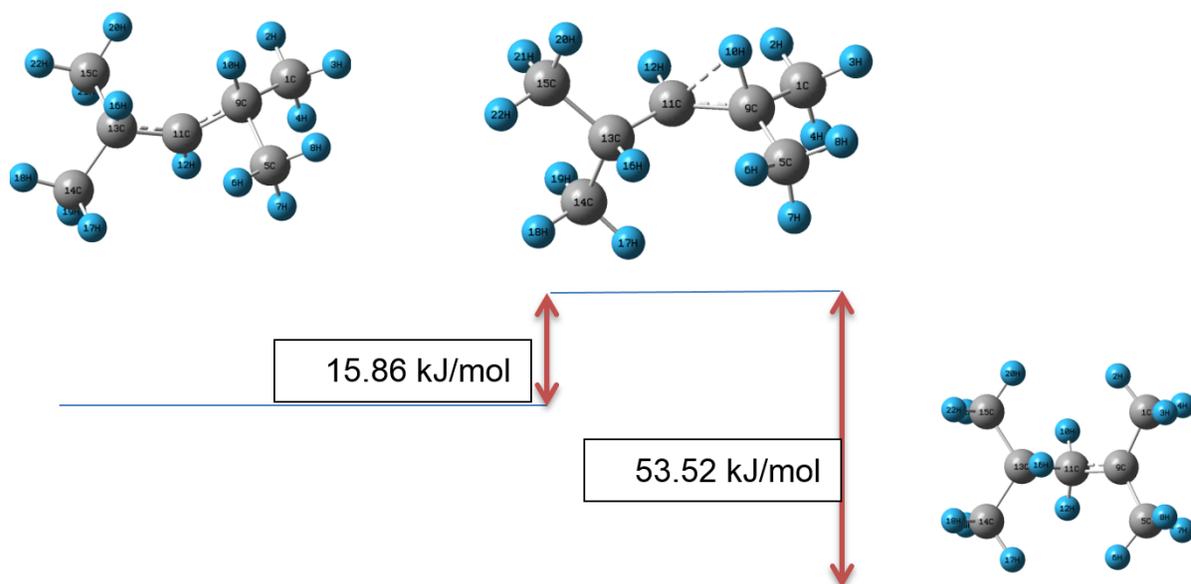
	Reactivo	TS	Producto
Tipo de cálculo	Optimización	ST	Optimización
Nivel de cálculo	B3LYP	B3LYP	B3LYP
Base	6-31G(d)	6-31G(d)	6-31G(d)
Carga	1	1	1
Spin	Singlete	Singlete	Singlete
Frecuencias imaginarias	0	1	0
Grupo puntual	C1	C1	C1

## TRANSPOSICIÓN DE HIDRURO H-S 8



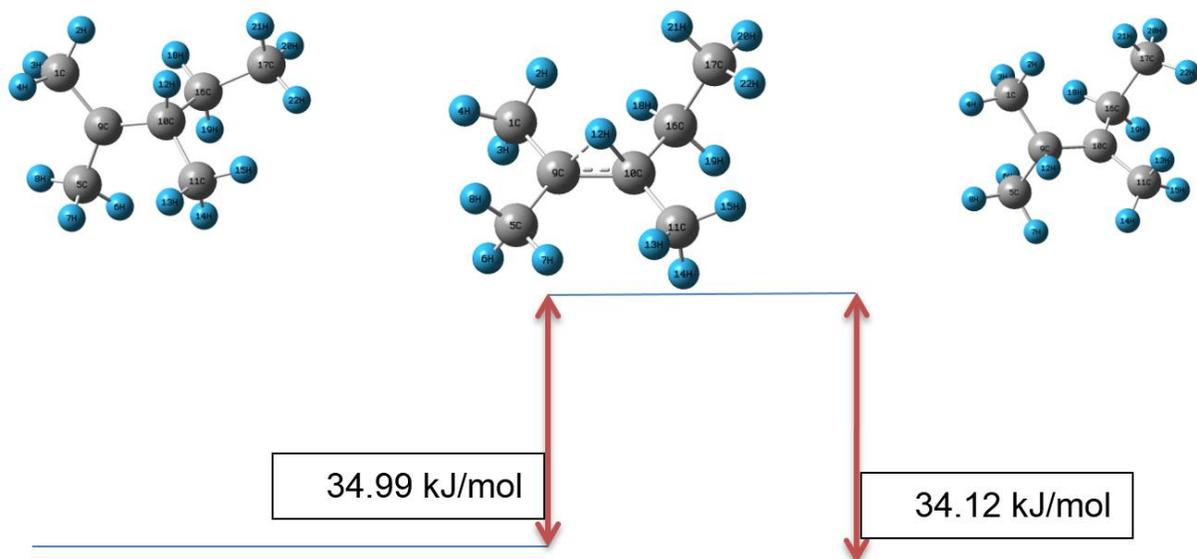
	Reactivo	TS	Producto
Tipo de cálculo	Optimización	ST	Optimización
Nivel de cálculo	B3LYP	B3LYP	B3LYP
Base	6-31G(d)	6-31G(d)	6-31G(d)
Carga	1	1	1
Spin	Singlete	Singlete	Singlete
Frecuencias imaginarias	0	1	0
Grupo puntual	C1	C1	C1

## TRANSPOSICIÓN DE HIDRURO H-S 9



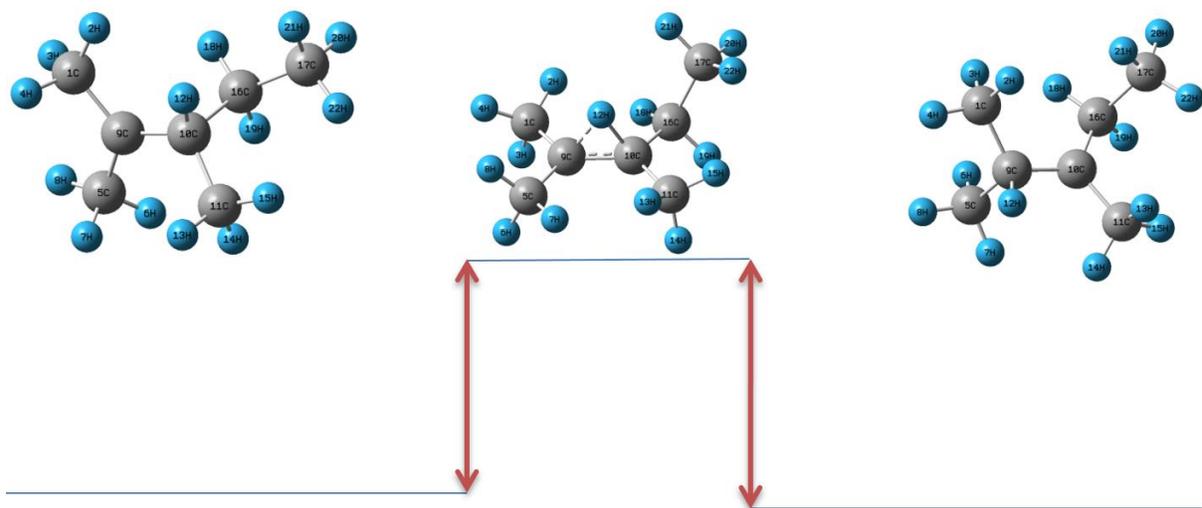
	Reactivo	TS	Producto
Tipo de cálculo	Optimización	ST	Optimización
Nivel de cálculo	B3LYP	B3LYP	B3LYP
Base	6-31G(d)	6-31G(d)	6-31G(d)
Carga	1	1	1
Spin	Singlete	Singlete	Singlete
Frecuencias imaginarias	0	1	0
Grupo puntual	C1	C1	C1

## TRANSPOSICIÓN DE HIDRURO H-S 10



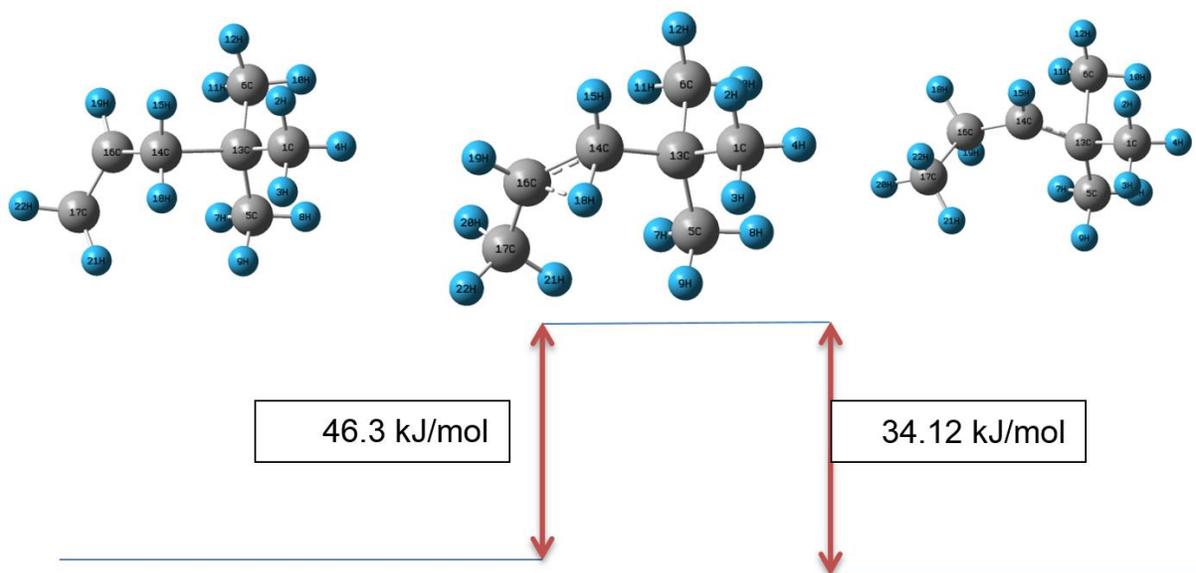
	Reactivo	TS	Producto
Tipo de cálculo	Optimización	ST	Optimización
Nivel de cálculo	B3LYP	B3LYP	B3LYP
Base	6-31G(d)	6-31G(d)	6-31G(d)
Carga	1	1	1
Spin	Singlete	Singlete	Singlete
Frecuencias imaginarias	0	1	0
Grupo puntual	C1	C1	C1

## TRANSPOSICIÓN DE HIDRURO H-S 11



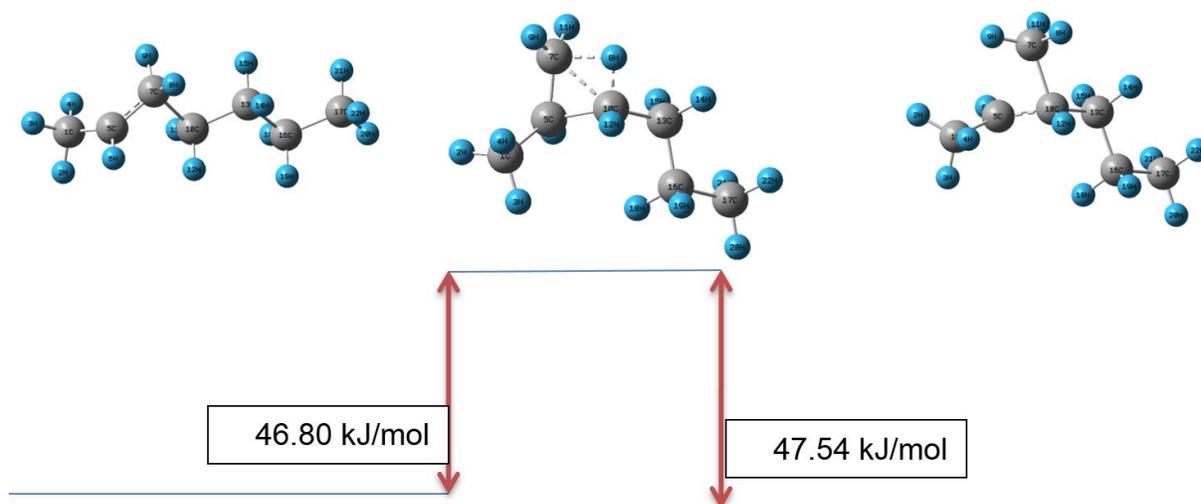
	Reactivo	TS	Producto
Tipo de cálculo	Optimización	ST	Optimización
Nivel de cálculo	B3LYP	B3LYP	B3LYP
Base	6-31G(d)	6-31G(d)	6-31G(d)
Carga	1	1	1
Spin	Singlete	Singlete	Singlete
Frecuencias imaginarias	0	1	0
Grupo puntual	C1	C1	C1

## TRANSPOSICIÓN DE HIDRURO H-S 12



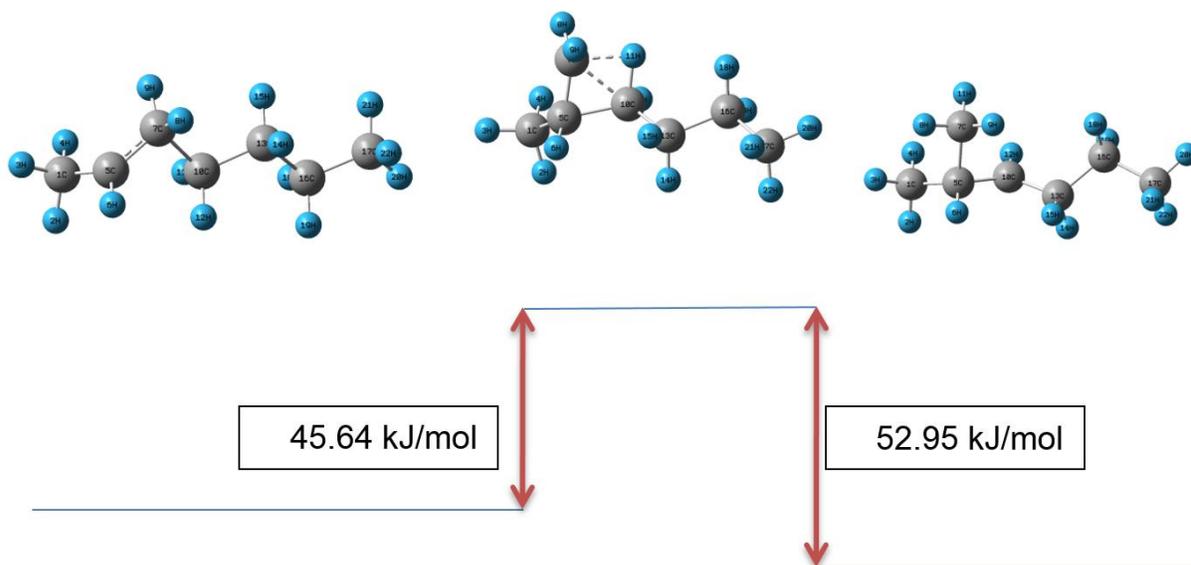
	Reactivo	TS	Producto
Tipo de cálculo	Optimización	ST	Optimización
Nivel de cálculo	B3LYP	B3LYP	B3LYP
Base	6-31G(d)	6-31G(d)	6-31G(d)
Carga	1	1	1
Spin	Singlete	Singlete	Singlete
Frecuencias imaginarias	0	1	0
Grupo puntual	C1	C1	C1

## CICLOPROPANO PROTONADO PCP a 1



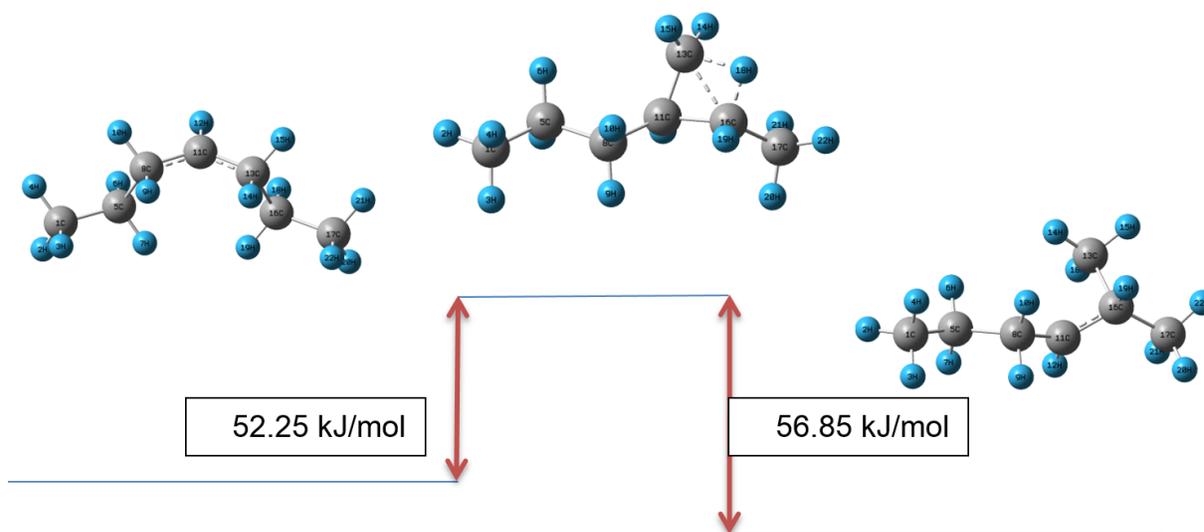
	Reactivo	TS	Producto
Tipo de cálculo	Optimización	ST	Optimización
Nivel de cálculo	B3LYP	B3LYP	B3LYP
Base	6-31G(d)	6-31G(d)	6-31G(d)
Carga	1	1	1
Spin	Singlete	Singlete	Singlete
Frecuencias imaginarias	0	1	0
Grupo puntual	C1	C1	C1

## CICLOPROPANO PROTONADO PCP 2



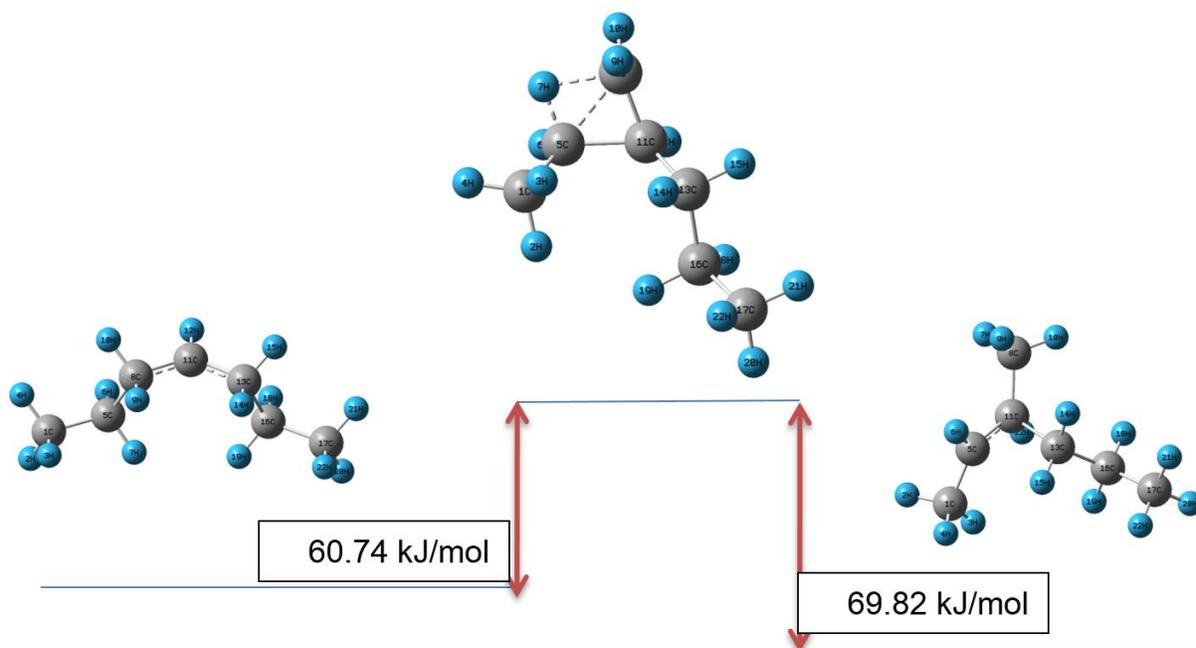
	Reactivo	TS	Producto
Tipo de cálculo	Optimización	ST	Optimización
Nivel de cálculo	B3LYP	B3LYP	B3LYP
Base	6-31G(d)	6-31G(d)	6-31G(d)
Carga	1	1	1
Spin	Singlete	Singlete	Singlete
Frecuencias imaginarias	0	1	0
Grupo puntual	C1	C1	C1

### CICLOPROPANO PROTONADO PCP 3a



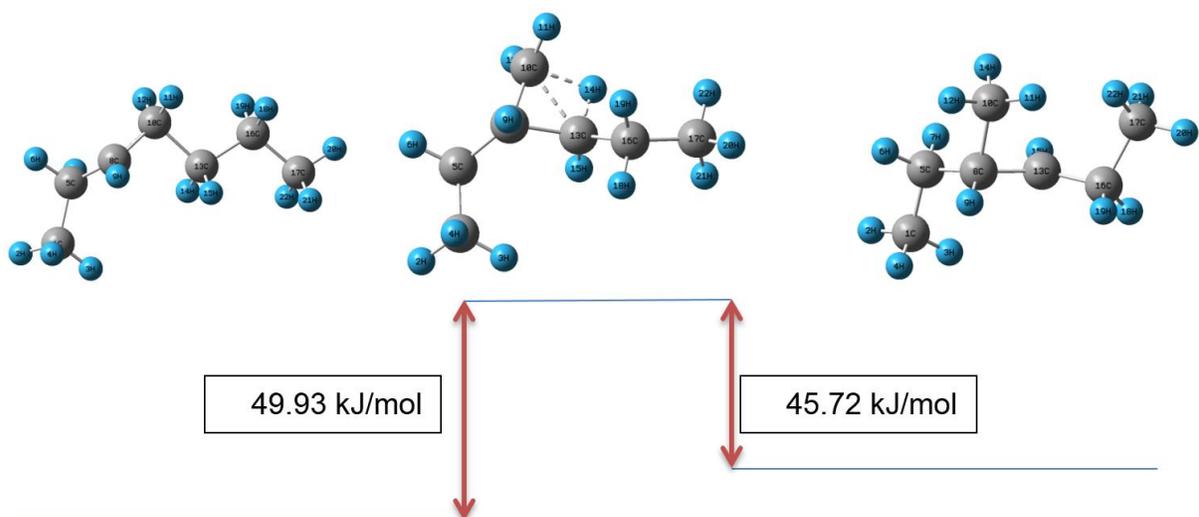
	Reactivo	TS	Producto
Tipo de cálculo	Optimización	ST	Optimización
Nivel de cálculo	B3LYP	B3LYP	B3LYP
Base	6-31G(d)	6-31G(d)	6-31G(d)
Carga	1	1	1
Spin	Singlete	Singlete	Singlete
Frecuencias imaginarias	0	1	0
Grupo puntual	C1	C1	C1

### CICLOPROPANO PROTONADO PCP 3b



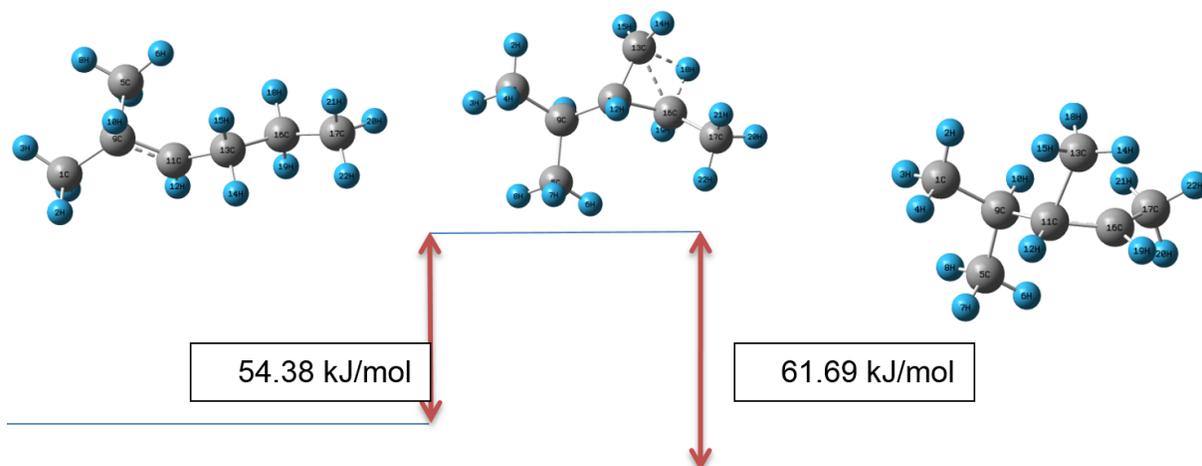
	Reactivo	TS	Producto
Tipo de cálculo	Optimización	ST	Optimización
Nivel de cálculo	B3LYP	B3LYP	B3LYP
Base	6-31G(d)	6-31G(d)	6-31G(d)
Carga	1	1	1
Spin	Singlete	Singlete	Singlete
Frecuencias imaginarias	0	1	0
Grupo puntual	C1	C1	C1

## CICLOPROPANO PROTONADO PCP 4



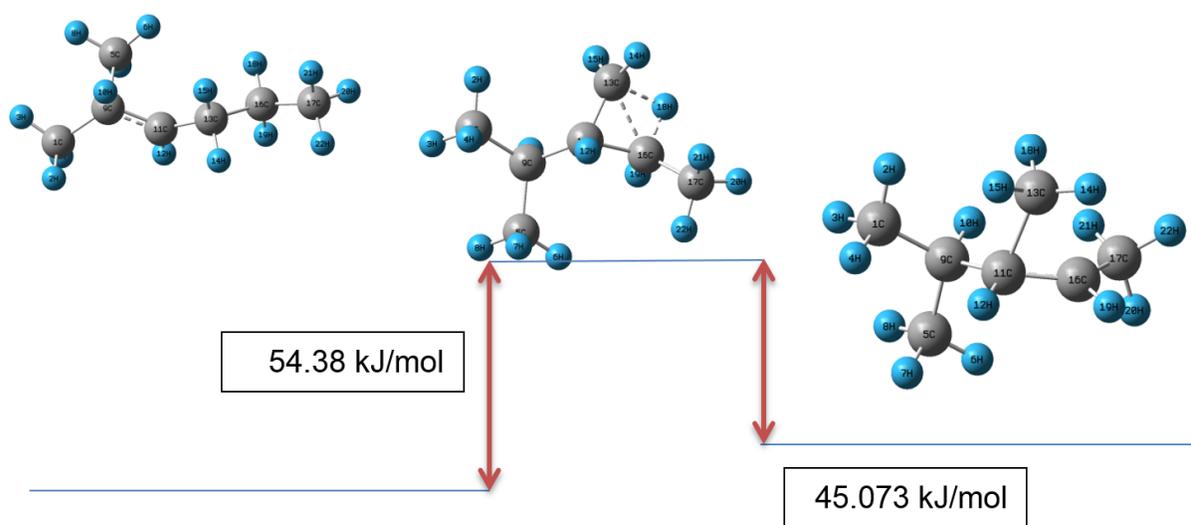
	Reactivo	TS	Producto
Tipo de cálculo	Optimización	ST	Optimización
Nivel de cálculo	B3LYP	B3LYP	B3LYP
Base	6-31G(d)	6-31G(d)	6-31G(d)
Carga	1	1	1
Spin	Singlete	Singlete	Singlete
Frecuencias imaginarias	0	1	0
Grupo puntual	C1	C1	C1

### CICLOPROPANO PROTONADO PCP 5a



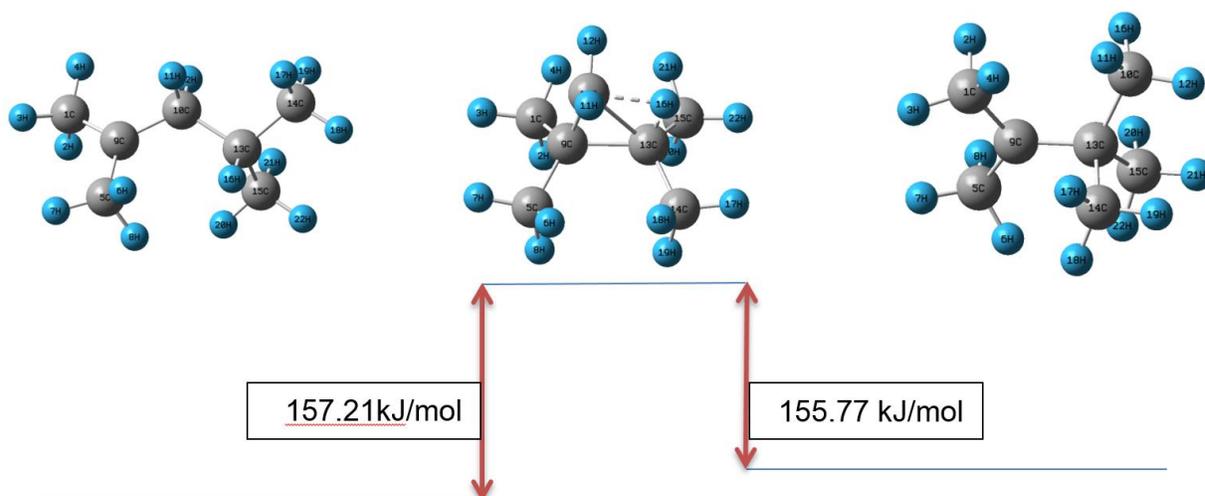
	Reactivo	TS	Producto
Tipo de cálculo	Optimización	ST	Optimización
Nivel de cálculo	B3LYP	B3LYP	B3LYP
Base	6-31G(d)	6-31G(d)	6-31G(d)
Carga	1	1	1
Spin	Singlete	Singlete	Singlete
Frecuencias imaginarias	0	1	0
Grupo puntual	C1	C1	C1

## CICLOPROPANO PROTONADO PCP 5b



	Reactivo	TS	Producto
Tipo de cálculo	Optimización	ST	Optimización
Nivel de cálculo	B3LYP	B3LYP	B3LYP
Base	6-31G(d)	6-31G(d)	6-31G(d)
Carga	1	1	1
Spin	Singlete	Singlete	Singlete
Frecuencias imaginarias	0	1	0
Grupo puntual	C1	C1	C1

## CICLOPROPANO PROTONADO PCP 6



	Reactivo	TS	Producto
Tipo de cálculo	Optimización	ST	Optimización
Nivel de cálculo	B3LYP	B3LYP	B3LYP
Base	6-31G(d)	6-31G(d)	6-31G(d)
Carga	1	1	1
Spin	Singlete	Singlete	Singlete
Frecuencias imaginarias	0	1	0
Grupo puntual	C1	C1	C1