

Correlación del factor estérico con la actividad catalítica: Caso de los sistemas catalíticos metal-soportados que exhiben actividad hacia la hidrogenólisis de hidrocarburos alifáticos livianos

Correlation between steric factor and catalytic activity: Case of supported metal catalytic systems towards hydrogenolysis of alifatic light hydrocarbons

IVÁN MACHÍN^{a,*}, SUSANA MARTÍNEZ^b

(a) *Universidad Simón Bolívar, Departamento de Termodinámica y Fenómenos de Transferencia, Caracas, Venezuela. Teléfono: (+58)0412-5501412*

(b) *PDVSA/INTEVEP, Gerencia de Producción y Extracción, El Tambor, Los Teques, Venezuela*

(*) *Correspondencia: machin_ivan@outlook.com*

RESUMEN

El presente trabajo tiene como objetivo establecer una correlación de la actividad catalítica hacia la hidrogenólisis con el factor estérico (σ) y con la energía de disociación del enlace C-C ($ED_{i,j}(C-C)$), (el afectado por el proceso de la hidrogenólisis), a través de un modelo matemático que hemos desarrollado previamente y fue aplicado a datos experimentales tomados de la literatura, para la reacción de hidrogenólisis de una serie de hidrocarburos livianos. Los valores del parámetro $ED_{i,j}(C-C)$ fueron obtenidos por medio de los métodos de la química computacional. En este estudio se listan los valores de las energías de los fragmentos radicales generados durante el proceso de la hidrogenólisis. También en este estudio se estableció una correlación entre las entalpías de disociación de los enlaces C-C con el parámetro $ED_{i,j}(C-C)$.

Palabras clave: Alifáticos livianos, efecto estérico, hidrogenólisis, metal-soportados.

ABSTRACT

In this work presents a model to correlate the catalytic activity for the hydrogenolysis reaction with steric factor (σ) and with the dissociation energy of C-C bond ($ED_{i,j}(C-C)$) (the one affected by the hydrogenolysis). The model was applied to experimental data taken from the open literature for the hydrogenolysis reaction of a series of light hydrocarbons. $ED_{i,j}(C-C)$ values were obtained through the methods of computational chemistry. The values of the energies of the radical fragments (generated during the hydrogenolysis reaction) are listed. Also in this study a correlation between the enthalpy of dissociation of the C-C bonds with $ED_{i,j}(C-C)$ parameter was established.

Keywords: Hydrogenolysis, light aliphatic, metal-supported, steric effect.

INTRODUCCIÓN

En un trabajo previo [1] se desarrolló una teoría que conecta la constante cinética heterogénea del paso lento del mecanismo de un proceso químico con las propiedades fisicoquímicas del catalizador. Esta conexión está representada por una ecuación matemática que relaciona la constante cinética con dichas propiedades fisicoquímicas. Para poder comprobar este resultado y poder establecer cuán profundo o representativo es el modelo desarrollado para la descripción del fenómeno catalítico, se necesita data experimental, o, equivalentemente, el modelo debería explicar las leyes más importantes de la catálisis hetero-

génea. Los tres problemas más importantes de la catálisis heterogénea son: a) la explicación del efecto de la estructura del catalizador sobre la actividad catalítica, b) la explicación del efecto de compensación, y c) el efecto factor estérico en la actividad catalítica.

Los catalizadores metal-soportados son claves en numerosos procesos industriales y donde la fase activa está constituida por nanopartículas metálicas altamente dispersas. Boudart [2] estableció una manera práctica para medir la actividad de estos catalizadores, la cual definió como “turnover number”, y se expresa como moles convertidos de reactante por unidad de tiempo y por unidad de área de la fase activa. Esta definición de actividad catalítica, le permitió a este autor, el descubrimiento de la existencia de catalizadores donde la actividad catalítica depende del tamaño de la partícula de la fase activa del catalizador. Desde el punto de vista de la química clásica, la actividad definida en términos del “turnover number”, debería ser independiente del grado de dispersión, o, equivalentemente, la actividad debería ser independiente del tamaño de la partícula de la fase activa, ya que la dispersión y el tamaño de la fase activa son proporcionales al área, y por lo tanto, la actividad se debería conservar. En un trabajo previo [1] se planteó un modelo que permite establecer relaciones entre la actividad catalítica con la energía de la interacción del reactante con el sitio activo y la energía de interacción del metal con el soporte. Gracias a los grandes avances realizados en la nanotecnología y usando las herramientas de la termodinámica y la química computacional, se encontró que existe una relación entre dichas energías de interacción con el tamaño de la nanopartícula de la fase activa metálica, lo que permite explicar el efecto de la actividad con el tamaño de la partícula de la fase activa metálica.

El efecto de compensación, en los sistemas metal-soportados, es otro problema que ha sido muy estudiado en catálisis, y tiene que ver con el hecho de que la gráfica del logaritmo neperiano de la constante pre-exponencial ($\ln A$) contra la energía de activación (E_a) genera una recta. Este es un resultado inesperado, ya que los parámetros de Arrhenius $\ln A$ y E_a deberían ser independientes entre sí. En un trabajo previo [3] se planteó un modelo que demuestra la existencia de una funcionalidad entre los parámetros $\ln A$ y E_a con el tamaño de la nanopartícula de fase activa metálica, y cuya consecuencia es que existe una dependencia de los parámetros $\ln A$ y E_a entre sí, a través del radio de la nanopartícula de la fase activa metálica, y bajo ciertas circunstancias, la dependencia funcional es de tipo lineal.

El presente trabajo tiene como objetivo establecer una correlación entre el factor estérico (σ) con la actividad catalítica hacia la hidrogenólisis a través del modelo matemático que hemos desarrollado previamente, y que lo vamos aplicar a una data experimental tomada de la literatura.

La reacción de hidrogenólisis de hidrocarburos alifáticos (acíclicos y cíclicos) es la ruptura de los enlaces C-C en presencia de hidrógeno. La reacción de hidrogenólisis es responsable de las pérdidas de rendimiento durante el reformado e isomerización de hidrocarburos. Estudios recientes demuestran que los enlaces C-C sufren un debilitamiento progresivo a medida que los enlaces C-H son sustituidos por enlaces C-Metal en la superficie del catalizador, ver Figura 1 [4]. Se han realizado numerosos estudios de la actividad a hidrogenólisis por tipo de molécula y por tipo de enlace. Leclercq et al. [5] resume en su trabajo la actividad del catalizador de Pt/Al₂O₃ hacia la hidrogenólisis de una serie de hidrocarburos alifáticos. Los autores estudian (para un mismo catalizador) el efecto de la estructura de la molécula reactante en la actividad a hidrogenólisis. Por lo tanto, esta data

experimental es ideal para comprobar que el modelo que hemos desarrollado previamente, contiene el efecto del factor estérico (el cual está contenido en nuestro modelo como el factor σ) sobre la actividad catalítica, específicamente, se trata de establecer a través de nuestro modelo una correlación entre actividad a la hidrogenólisis con el factor estérico. Otro aspecto importante relacionado con la data generada en el trabajo de Leclercq, es que la actividad hacia la hidrogenólisis está en función tanto del tipo de molécula como del tipo de enlace de cada una de las moléculas de hidrocarburo.

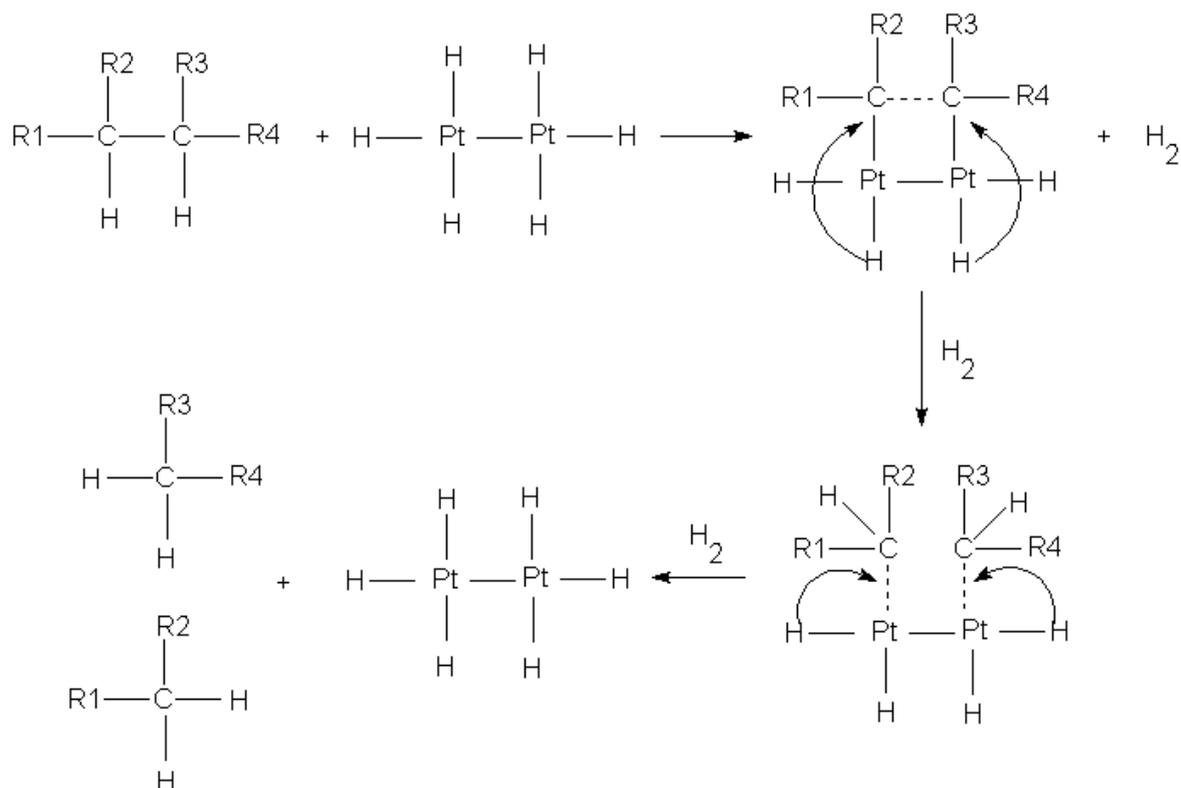


Figura 1. Mecanismo cinético de la hidrogenólisis de un hidrocarburo alifático. Los grupos R1, R2, R3, R4 son fragmentos de cadenas carbonadas.

FUNDAMENTOS Y METODOLOGIA

En un trabajo previo nosotros dedujimos una expresión matemática que conecta la actividad catalítica con la estructura del catalizador [1]:

$$\ln(k_i) = \ln\left(\frac{T^{1/2} \cdot \sigma_i \cdot Disp \cdot \%M \cdot \theta_M^0}{PM^{1/2} \cdot d_M \cdot r_M^3}\right) + A \cdot \left(\frac{\Delta E}{T}\right) + B \cdot \left(\frac{1}{T}\right) + C \cdot \left(\frac{EIMS}{T}\right) + D \quad (1)$$

Donde:

$$A = -\beta/R$$

$$B = -\gamma/R$$

$$C = -\delta/R$$

$$D = \text{Ln}\left(\frac{3 \cdot R \cdot m_{\text{Cat}}}{1600\pi^3}\right)$$

σ = Factor estérico del sitio activo catalítico

PM = Peso molecular del reactivo

T = Temperatura absoluta (Kelvin)

R = Constante de los gases ideales en unidades adecuadas

θ_M^0 = Fracción de sitios activos metálicos libres

Disp = Dispersión de la fase activa metálica del catalizador

d_M = Densidad del metal

r_M = Radio de la nanopartícula de fase activa metálica

%M = Porcentaje nominal de metal en el catalizador

m_{Cat} = Masa del catalizador en estudio

Los parámetros β , γ y δ son constantes, y donde el parámetro ΔE es el cambio de energía de la interacción de la molécula del reactante con el sitio activo. Uno de los aspectos importantes en la catálisis de los sistemas metal-soportados, es el concepto de la interacción metal-soporte, el cual modula la actividad catalítica. Para tomar en cuenta este importante factor en la catálisis, nosotros incorporamos de manera aditiva el parámetro EIMS que representa la energía de interacción metal-soporte. El parámetro ΔE de la ec. (1) se expresa como [1]:

$$\Delta E = ED(A - B) - \left[\frac{1}{3} \Delta H_{\text{SubM}}(r_M) + 46.12 \cdot (X_M - 2.11)^2 \right] \quad (2)$$

Donde:

ED(A-B) = Energía de disociación del enlace A-B que se rompe durante el proceso de interacción del reactante sobre el sitio activo del catalizador. El enlace A-B puede ser C-C, C-H, etc.

$\Delta H_{\text{SubM}}(r_M)$ = Calor de sublimación de la nanopartícula metálica de radio r_M .

X_M = Afinidad electrónica tipo Pauling del metal de la fase activa.

Por conveniencia vamos asumir que la temperatura de reacción es constante en la serie catalítica. Por lo tanto, la ec. (1) se convierte en:

$$\text{Ln}(k_i) = \text{Ln}\left(\frac{\sigma_i \cdot \text{Disp} \cdot \%M \cdot \theta_M^0}{PM^{1/2} \cdot d_M \cdot r_M^3}\right) + A \cdot \Delta E + B \cdot \text{EIMS} + C \quad (3)$$

Donde:

$$A = -\beta/RT$$

$$B = -\delta/RT$$

$$C = \ln\left(\frac{3 \cdot R \cdot m_{Cat}}{1600\pi^3}\right) - \left(\frac{\gamma}{RT}\right) - \ln(T^{1/2})$$

Un sistema catalítico se define como aquel constituido por una fase activa catalítica un soporte y una función, donde la función está asociada a la reacción y al tipo de reactivo donde es efectivo el catalizador. En este trabajo se estudian los sistemas catalíticos metal-soportados o sin soportar, donde la fase metálica es la fase activa, y además, la fase metálica se encuentra altamente dispersa. Los estudios de los sistemas catalíticos implican la generación de series de catalizadores donde alguna (o algunas) propiedad(es) fisicoquímica(s) del catalizador es (son) variable(s) mientras que las restantes propiedades se mantienen constantes. Por lo tanto, se define como serie catalítica un conjunto de catalizadores, donde se varía sistemáticamente alguna propiedad (dispersión, acidez, el reactivo, etc.) [1]. Usaremos los datos experimentales de Leclercq et al [5], donde se dispone de la actividad por molécula y por cada uno de sus enlaces. La serie catalítica estudiada por Leclercq implica que el catalizador no cambia, y lo que está variando, es la molécula de reactante. Por lo tanto, la ec. (3) se puede reducir a:

$$\ln(k_{ij}) = \ln\left(\frac{\sigma_i}{PM_i^{1/2}}\right) + A \cdot ED_{ij}(C-C) + C_1 \quad (4)$$

Donde:

$$A = -\beta/RT$$

$$B = -\delta/RT$$

$$C_1 = \ln\left(\frac{3 \cdot R \cdot m_{Cat}}{1600\pi^3}\right) - \left(\frac{\gamma}{RT}\right) - \ln(T^{1/2}) - B \cdot EIMS + A \cdot \left[\frac{1}{3} \Delta H_{SubM}(r_M) + 46.12 \cdot (X_M - 2.11)^2\right]$$

El subíndice “i” está asociado a la molécula, y el subíndice “j” está asociado al enlace que pertenece a la molécula “i”. Por lo tanto, los parámetros k_{ij} , σ_{ij} y $ED_{ij}(C-C)$ son la constante cinética, el factor estérico y la energía de disociación C-C del enlace j de la molécula del reactante i. Es importante mencionar que el factor σ_{ij} no toma en cuenta que en una misma molécula pueden existir enlaces C-C equivalentes entre sí. Por ejemplo, en la molécula de 2-metil-butano, hay tres tipos de enlaces, ver Figura 2. En esta molécula hay dos enlaces tipo 1. Por lo tanto, se debe multiplicar el factor σ_i por el cociente (b_{ij}/b_i):

$$\ln(k_{ij}) = \ln\left[\frac{\sigma_i \cdot (b_{ij}/b_i)}{PM_i^{1/2}}\right] + A \cdot ED_{i,j}(C-C) + C_1 \quad (5)$$

Donde b_{ij} es la cantidad de enlaces tipo j presente en la molécula i , b_i es la cantidad total de enlaces que tiene la molécula i . En el caso de la molécula de 2-metil-butano hay un total de cuatro enlaces de los cuales hay 2 enlaces tipo 1, un enlace tipo 2 y un enlace tipo 3 (ver Figura 2).

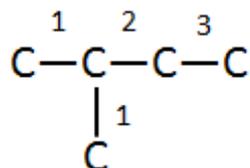
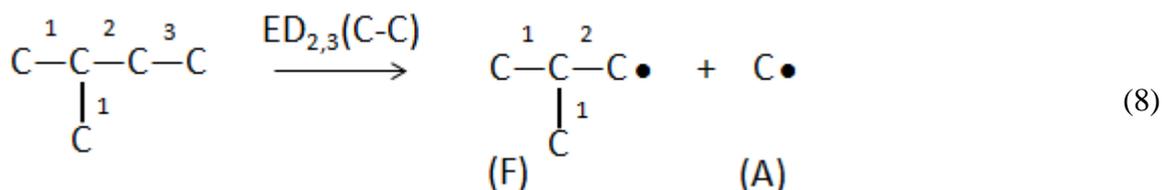
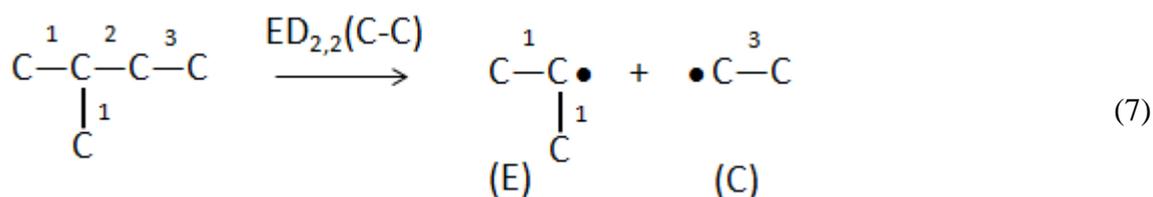
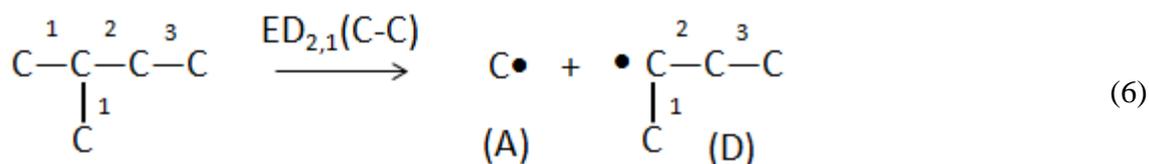


Figura 2. Molécula de 2-metil-butano donde se muestra que hay tres tipos de enlaces marcados como 1, 2 y 3. En esta molécula hay dos enlaces tipo 1.

El parámetro $ED_{i,j}(\text{C-C})$ está asociado a la energía de la reacción de disociación del enlace C-C, por ejemplo, para el 2-metil-butano se tienen las siguientes reacciones de disociación (se omiten los H):



La reacción (6) implica la ruptura del enlace 1 de la molécula que hemos denominado en este trabajo como 2, ver Tabla 1. Esta reacción genera dos fragmentos radicalares A y D. La energía asociada a este proceso, se simboliza como $ED_{2,1}(\text{C-C})$, y se calcula a través de la siguiente relación:

$$ED_{1,2}(C-C) = EF1(A) + EF2(D) - EM_2 \quad (9)$$

Donde $EF1(A)$, $EF2(D)$ y EM_2 son las energías de los fragmentos radicalares 1 y 2 identificados como A y D, y la energía de la molécula 2 (2-metil-butano). Las energías $EF1(A)$, $EF2(D)$ y EM_2 son calculadas usando los métodos de la química computacional, los cuales son descritos a continuación.

El parámetro $ED_{i,j}(C-C)$ se calcula mediante los siguientes protocolos de química computacional.

Paso (1): Construcción de la molécula.

Mediante la interface Materials Studio V4.0 (MS-V4.0) se construye la molécula de partida, por ejemplo, 2-metil-butano.

Paso (2): Optimización de la molécula vía Mecánica Molecular.

Cuando se construye una molécula existen defectos de edición durante el proceso de construcción de la misma, para subsanar este problema se hace una optimización de los sistemas mediante Mecánica Molecular. Usando el programa de Mecánica Molecular que viene con la interface MS-V4.0 (Programa Discover) [6], se optimiza la molécula 2-metil-butano. Se usan los siguientes parámetros para Discover. Forcefield= cff91; Maximum derivative= 0.000001; Last method used= Quasi Newton (BFGS), Convergence level= Fine.

Paso (3): Generación de los fragmentos radicalares.

Mediante la interface Materials Studio V4.0 (MS-V4.0) se construyen los fragmentos radicalares a partir de la molécula de 2-metil-butano borrando, por ejemplo, el enlace 1 de la molécula usando los recursos de edición que tiene la interface. Los fragmentos generados de esta forma se guardan en archivos diferentes. A estos fragmentos no se les aplica el Paso (2) de optimización vía Mecánica Molecular. Estos fragmentos son optimizados usando mecánica cuántica.

Paso (4): Optimización vía mecánica cuántica de las moléculas y los fragmentos.

Para el caso del ejemplo del 2-metil-butano, se calculan (individualmente, por separado) las energías $EF1(A)$, $EF2(D)$ y EM_2 aplicando un proceso de optimización de geometría tipo ab initio funcional de la densidad, a través del programa DMOL3 [7]. Se usan los siguientes valores de los parámetros del programa DMOL3 (se usa la opción Multiplicity: Auto):

```
# Task parameters
Calculate          optimize
Opt_energy_convergence 1.0000e-005
Opt_gradient_convergence 2.0000e-003 A
Opt_displacement_convergence 5.0000e-003 A
Opt_iterations      50
Opt_max_displacement 0.3000 A
Symmetry           on

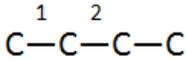
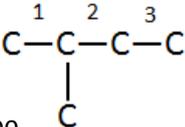
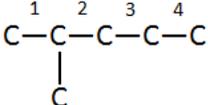
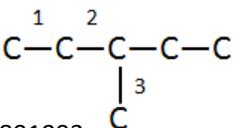
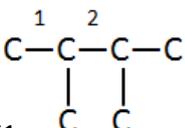
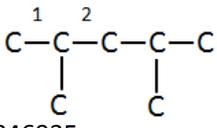
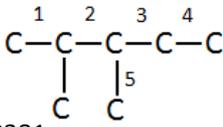
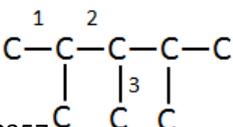
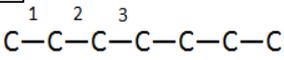
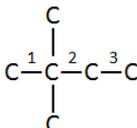
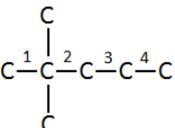
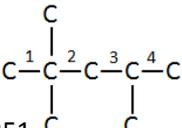
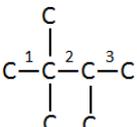
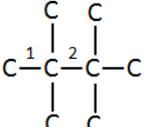
# Electronic parameters
Spin_polarization  unrestricted
```

Charge 0
 Basis dnp
 Pseudopotential none
 Functional pwc
 Aux_density octupole
 Integration_grid fine
 Occupation thermal 0.0050
 Cutoff_Global 3.7000 angstrom
 Scf_density_convergence 1.0000e-006
 Scf_charge_mixing 0.2000
 Scf_spin_mixing 0.5000
 Scf_iterations 50
 Scf_diis 6 pulay

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 1 contiene las moléculas consideradas en este estudio (que son las moléculas que tienen los valores de la actividad catalítica medidos por Leclercq et al. [5]). En la Tabla 1

Tabla 1. Identificación de las moléculas consideradas en este estudio acompañado con los valores de la energía total en hartree.

Molécula	Molécula	Molécula
<p>1</p>  <p>E=-156.979047</p>	<p>2</p>  <p>E=-195.93690</p>	<p>3</p>  <p>E=-234.892157</p>
<p>4</p>  <p>E=-234.891993</p>	<p>5</p>  <p>E=-234.893361</p>	<p>6</p>  <p>E=-273.846935</p>
<p>7</p>  <p>E=-273.848381</p>	<p>8</p>  <p>E=-312.802357</p>	<p>9</p>  <p>E=-273.845138</p>
<p>10</p>  <p>E=-234.895496</p>	<p>11</p>  <p>E=-273.850744</p>	<p>12</p>  <p>E=-312.805251</p>
<p>13</p>  <p>E=-273.851225</p>	<p>14</p>  <p>E=-312.806897</p>	

se asigna un número que permite identificar a cada molécula. La identificación de cada molécula viene acompañada del valor de la energía total en unidades de hartree (1 hartree = 627.509 Kcal). Esta energía fue calculada usando el método de optimización cuántica discutido previamente en la sección de metodología (ver Paso (4)). Por simplicidad sólo se colocan las cadenas carbonadas de las estructuras moleculares, no se colocan los hidrógenos. Por ejemplo, la molécula 2-metil-butano tiene asignado el número 2, y su energía total es igual a -195.93690 hartree. La Tabla 1 también contiene la asignación de cada enlace por cada molécula. Por ejemplo, la molécula 2 (2-metil-butano) tiene tres enlaces identificados como 1, 2 y 3. Los enlaces no identificados corresponden a enlaces repetidos o equivalentes, por ejemplo, la molécula 2 tiene dos enlaces tipo 1, un enlace tipo 2 y un enlace tipo 3. La molécula 5 tiene 4 enlaces tipo 1 y un enlace tipo 2.

La Tabla 2 contiene los fragmentos radicalares considerados en este estudio. En la Tabla 2 se asigna una letra que permite identificar a cada fragmento radicalar. El enlace que está libre (sin átomo de carbono) representa la posición del electrón no apareado del radical. La identificación de cada radical viene acompañada del valor de la energía total en unidades

Tabla 2. Identificación de los fragmentos radicalares acompañados con los valores de la energía total en Hartree (Fragmentos A-O).

Fragmento	Fragmento	Fragmento
A C- E=-39.440184	B C—C—C- E=-117.355843	C C—C- E=-78.402317
D -C—C—C C E=-156.319315	E C—C- C E=-117.365577	F -C—C—C C E=-156.313486
G -C—C—C—C C C E=-156.319242	H C—C—C- C C E=-195.276085	I C—C—C—C- C C E=-234.227506
J C—C—C—C—C C E=-234.232370	K -C—C—C—C—C—C E=-234.222423	L -C—C—C—C—C E=-195.267011
M C—C—C—C- E=-156.311737	N C -C—C—C—C C E=-234.239270	O C C—C- C E=-156.3295394

de hartree. Esta energía fue calculada usando el método de optimización cuántica discutido previamente en la sección de metodología (ver Paso (4)). Por ejemplo, el fragmento A representa el radical metilo ($\text{CH}_3\cdot$) el cual tiene una energía de -39.440184 hartree; el fragmento B representa el radical propilo ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\cdot$) y tiene una energía de -117.355843 hartree. Es bueno observar que los valores de la energía de los fragmentos radicalares reportados en Tabla 4 son coherentes con las reglas clásicas de estabilidad relativa de los radicales libres de la Química Orgánica. Por ejemplo, los valores de la energía de radicales (de cuatro carbonos) n-butilo, sec-butilo y ter-butilo (fragmentos M, D y O) son respectivamente -156.311737 , -156.3193154 y -156.3295394 hartree. Por lo tanto, el radical O es el más estable (radical en un carbono terciario), y le sigue en estabilidad el radical D (radical en un carbono secundario), y después le sigue en estabilidad el radical M (radical en un carbono primario) [8].

Tabla 2: Continuación. Identificación de los fragmentos radicalares acompañados con los valores de la energía total en hartree (Fragmentos P-AH).

Fragmento	Fragmento	Fragmento
P $\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$ E=-195.271968	Q $\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$ E=-234.230031	R $\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$ E=-273.197356
S $\begin{array}{c} -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$ E=-195.275151	T $\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$ E=-195.275151	W $\begin{array}{c} -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$ E=-195.268881
X $\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$ E=-195.275334	Y $\begin{array}{c} -\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$ E=-195.275923	Z $\begin{array}{c} -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \quad \\ \text{C} \quad \quad \text{C} \end{array}$ E=-234.2340679
AA $\begin{array}{c} -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$ E=-234.231258	AB $\begin{array}{c} -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \end{array}$ E=-273.189274	AC $\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \quad \\ \text{C} \quad \quad \text{C} \end{array}$ E=-273.188908
AD $\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$ E=-195.283368	AE $\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$ E=-273.198476	AF $\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$ E=-273.193392
AG $\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$ E=-234.240224	AH $\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$ E=-234.2353299	

La Tabla 3 contiene un total de 8 columnas. La primera columna contiene el número de identificación de la molécula. La molécula que está asociada a este número, se puede encontrar en la Tabla 1. Por ejemplo, la molécula 1 está asociada al n-butano. La columna dos contiene el número del enlace roto. Las posiciones de estos enlaces rotos se encuentran identificadas en la Tabla 1. La tercera columna contiene los valores de la energía de la molécula (EM_i) en unidades atómicas (energía en hartree). Estos valores fueron calculados vía mecánica cuántica, siguiendo el procedimiento descrito en la metodología. Por ejemplo, la molécula 1 tiene una $EM_1 = -156.9790467$ hartree. Las columnas 4 y 6 contienen la identificación de los fragmentos radicalares generados durante el proceso de ruptura del enlace. Por ejemplo, la ruptura del enlace 1 de la molécula 1, genera dos fragmentos radicalares identificados como A y B. La identificación de estos fragmentos se encuentra en la Tabla 2. El fragmento A se identifica como el radical metilo, y el fragmento B se identifica

Tabla 3. Energía de las moléculas, energía de los fragmentos radicalares y energía de disociación de los enlaces de las moléculas consideradas en este estudio.

Molécula	Enlace	EM_i (ua) Molécula	Fragmento-1	EF_1 (ua) Fragmento-1	Fragmento-2	EF_2 (ua) Fragmento-2	$ED_{ij}(C-C)$ (Kcal/mol) Enlace
1	1	-156.97905	A	-39.440184	B	-117.3558432	115
1	2	-156.97905	C	-78.402317	C	-78.4023172	109
2	1	-195.93690	A	-39.440184	D	-156.3193154	111
2	2	-195.93690	E	-117.365578	C	-78.4023172	106
2	3	-195.93690	F	-156.313487	A	-39.440184	115
3	1	-234.89216	A	-39.440184	S	-195.2751513	111
3	2	-234.89216	E	-117.365578	B	-117.3558432	107
3	3	-234.89216	F	-156.313487	C	-78.4023172	111
3	4	-234.89216	T	-195.275151	A	-39.440184	111
4	1	-234.89199	A	-39.440184	W	-195.2688814	115
4	2	-234.89199	C	-78.402317	D	-156.3193154	107
4	3	-234.89199	A	-39.440184	X	-195.275334	111
5	1	-234.89336	A	-39.440184	Y	-195.2759236	111
5	2	-234.89336	E	-117.365578	E	-117.365578	102
6	1	-273.84694	A	-39.440184	Z	-234.2340679	108
6	2	-273.84694	E	-117.365578	F	-156.313487	105
7	1	-273.84838	A	-39.440184	AA	-234.2312586	111
7	2	-273.84838	E	-117.365578	G	-156.319243	103
7	3	-273.84838	H	-195.276086	C	-78.4023172	107
7	4	-273.84838	I	-234.227507	A	-39.440184	113
7	5	-273.84838	A	-39.440184	J	-234.2323704	110
8	1	-312.80236	A	-39.440184	AB	-273.1892748	108
8	2	-312.80236	E	-117.365578	H	-195.2760858	101
8	3	-312.80236	A	-39.440184	AC	-273.1889084	109
9	1	-273.84514	A	-39.440184	K	-234.2224239	115
9	2	-273.84514	C	-78.402317	L	-195.2670117	110
9	3	-273.84514	B	-117.355843	M	-156.311737	111
10	1	-234.89550	A	-39.440184	AD	-195.283368	108
10	2	-234.89550	O	-156.329539	C	-78.4023172	103
10	3	-234.89550	P	-195.271968	A	-39.440184	115
11	1	-273.85074	A	-39.440184	N	-234.2392704	107
11	2	-273.85074	O	-156.329539	B	-117.3558432	104
11	3	-273.85074	P	-195.271968	C	-78.402317	111
11	4	-273.85074	Q	-234.230032	A	-39.440184	113
12	1	-312.80525	A	-39.440184	AE	-273.1984765	105
12	2	-312.80525	O	-156.329539	F	-156.313487	102
12	3	-312.80525	P	-195.271968	E	-117.365578	105
12	4	-312.80525	AF	-273.193392	A	-39.440184	108
13	1	-273.85123	A	-39.440184	AG	-234.2402242	107
13	2	-273.85123	O	-156.329539	E	-117.365578	98
13	3	-273.85123	AH	-234.23533	A	-39.4401841	110
14	1	-312.80690	A	-39.440184	R	-273.1973562	106
14	2	-312.80690	O	-156.329539	O	-156.329539	93

como el radical propilo. Las columnas 5 y 7 contienen los valores de las energías de los fragmentos radicalares EF1 y EF2 generados durante el proceso de ruptura del enlace, los cuales fueron calculados vía mecánica cuántica aplicando los procedimientos descritos en la metodología. Por ejemplo, la ruptura del enlace 1 de la molécula 1, genera dos fragmentos radicalares identificados como A y B, y sus valores de los parámetros EF1(A) y EF2(B) son respectivamente -39.440184 y -117.3558432 hartree. La columna 8 contiene los valores de la energía de disociación del enlace $ED_{i,j}(C-C)$ en Kcal/mol, la cual fue obtenida aplicando los métodos descritos previamente en la sección de metodología (ver ec.(9)). Por ejemplo, la ruptura del enlace 1 de la molécula 1, tiene un valor del parámetro $ED_{i,j}(C-C)$ ($i=1, j=1$) de 115 Kcal/mol.

La Tabla 4 contiene las propiedades termodinámicas de una selección de moléculas. Esta tabla contiene nueve columnas las cuales son descritas a continuación. La primera columna contiene el número de identificación de la molécula. La molécula que está asociada a este número, se puede encontrar en la Tabla 1. Por ejemplo, la molécula 1 está asociada al n-butano. La columna dos contiene el número del enlace roto. Por ejemplo, los enlaces 1 y 2 de la molécula 1, han sufrido un proceso de ruptura. Las posiciones de estos enlaces rotos se encuentran identificadas en la Tabla 1. La tercera columna contiene los valores de la entalpía de formación estándar (ΔH^0_f) de la molécula en Kcal/mol, tomados de la referencia [8]. Por ejemplo, la molécula 1 tiene una $\Delta H^0_f = -30$ Kcal/mol. Las columnas 4 y 6 contienen la identificación de los fragmentos radicalares generados durante el proceso de ruptura del enlace. Por ejemplo, la ruptura del enlace 1 de la molécula 1, genera dos fragmentos radicalares identificados como A y B. La identificación de estos fragmentos se encuentra en la Tabla 2. El fragmento A se identifica como el radical metilo, y el fragmento B se identifica como el radical propilo. Las columnas 5 y 7 contienen los valores de las entalpías de formación estándar de los fragmentos radicalares generados durante el proceso de ruptura del enlace, tomados de la referencia [9]. Por ejemplo, la ruptura del enlace 1 de la molécula 1, genera dos fragmentos radicalares identificados como A y B, y sus valores del parámetro ΔH^0_f son respectivamente 34.8 y 22.8 Kcal/mol. La columna 8 contiene los valores de la entalpía de disociación estándar de los enlaces que han sufrido ruptura en Kcal/mol ($\Delta H_{i,j}(C-C)$). Por ejemplo, la ruptura del enlace 1 de la molécula 1, tiene un valor del parámetro $\Delta H_{i,j}(C-C)$ de 88 Kcal/mol. La columna 9 contiene los valores de la energía de disociación del enlace ($ED_{i,j}(C-C)$) en Kcal/mol la cual fue obtenida aplicando los métodos descritos previamente en la sección de metodología. Por ejemplo, la ruptura del enlace 1 de la molécula 1, tiene un valor del parámetro $ED_{i,j}(C-C)$ de 115 Kcal/mol.

Tabla 4. Parámetros termodinámicos de moléculas seleccionadas.

Molécula	Enlace	ΔH^0_f (Kcal) Molecula	Fragmento-1	ΔH^0_f (Kcal) Fragmento-1	Fragmento-2	ΔH^0_f (Kcal) Fragmento-2	$\Delta H_{i,j}(C-C)$ (Kcal) Enlace	$ED_{i,j}(C-C)$ (Kcal) Enlace
1	1	-30.150	A	34.8	B	22.8	88	115
1	2	-30.150	C	28.0	C	28.0	86	109
2	1	-36.960	A	34.8	D	13.9	86	111
2	2	-36.960	E	19.0	C	28.0	84	106
3	2	-41.661	E	19.0	B	22.8	83	107
4	2	-41.661	C	28.0	D	13.9	84	107
5	2	-42.490	E	19.0	E	19.0	80	102
10	3	-44.350	P	8.7	A	34.8	88	115
11	2	-49.271	O	9.0	B	22.8	81	104
11	3	-49.271	P	8.7	C	28.0	86	111
13	2	-48.951	O	9.0	E	19.0	77	98
14	2	-53.907	O	9.0	O	9.0	72	93

Es bueno mencionar que el parámetro $\Delta H_{i,j}(\text{C-C})$ se calcula a través de la siguiente relación:

$$\Delta H_{i,j}^0(\text{C-C}) = \Delta H^0\text{f}(\text{Fragmento-1}) + \Delta H^0\text{f}(\text{Fragmento-2}) - \Delta H^0\text{f}(\text{Molécula}) \quad (10)$$

Donde $\Delta H^0\text{f}(\text{Fragmento-1})$ y $\Delta H^0\text{f}(\text{Fragmento-2})$ son las entalpías de formación de los fragmentos radicalares 1 y 2 (columnas 5 y 7 de la Tabla 4), y donde $\Delta H^0\text{f}(\text{Molécula})$ es la entalpía de formación de la molécula (columna 3 de la Tabla 4). Por otro lado, como ya se ha mencionado previamente, el parámetro $ED_{i,j}(\text{C-C})$ se calcula vía mecánica cuántica (ver ec.(9)). Nótese que hay diferencias en los valores de los parámetros $ED_{i,j}(\text{C-C})$ y $\Delta H_{i,j}(\text{C-C})$, ya que son valores obtenidos a condiciones muy distintas el uno del otro. El parámetro $ED_{i,j}(\text{C-C})$ es una energía calculada a condiciones de 0K (obtenido por medio de un cálculo de mecánica cuántica), mientras que $\Delta H_{i,j}(\text{C-C})$ es una entalpía calculada a condiciones estándar (aplicando la primera ley de la termodinámica). Si se grafican los valores de la Tabla 4 para estos dos parámetros, se obtiene la gráfica de la Figura 3. La gráfica muestra que existe una correlación lineal entre los parámetros $ED_{i,j}(\text{C-C})$ y $\Delta H_{i,j}(\text{C-C})$, cuya factor de correlación es $r^2=0.9647$, y, por lo tanto, significa que el parámetro $ED_{i,j}(\text{C-C})$ puede servir como una medida equivalente al parámetro $\Delta H_{i,j}(\text{C-C})$. También esta correlación indica la consistencia de los métodos usados para calcular el parámetro $ED_{i,j}(\text{C-C})$. La siguiente ecuación expresa la forma matemática de la correlación de los parámetros $ED_{i,j}(\text{C-C})$ y $\Delta H_{i,j}(\text{C-C})$:

$$ED_{i,j}(\text{C-C}) = 0.6952 \cdot \Delta H_{i,j}(\text{C-C}) + 8.8716 \quad (11)$$

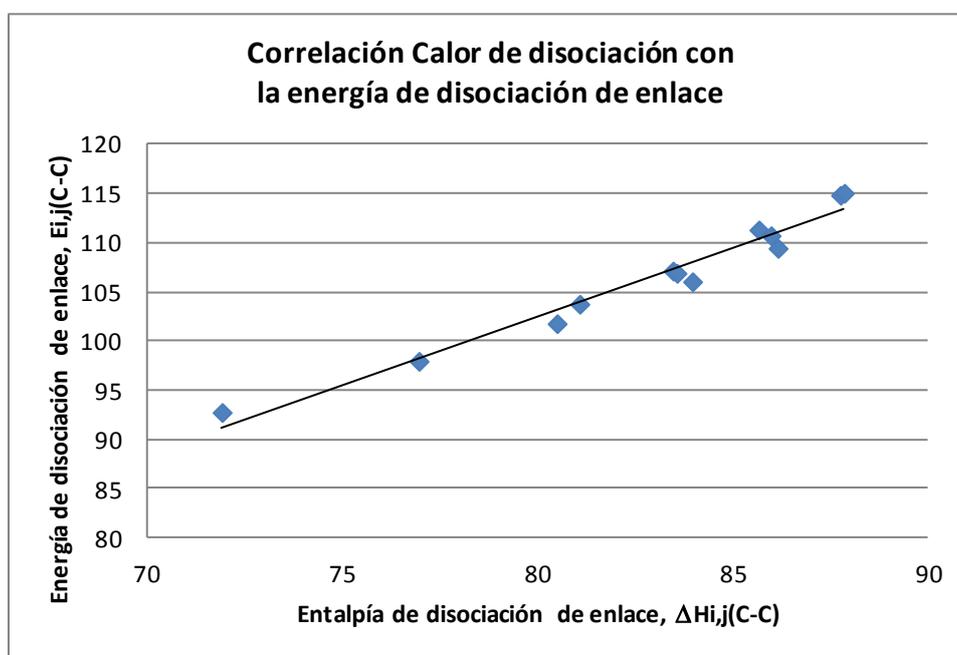


Figura 3. Gráfica de los valores de los parámetros $ED_{i,j}(\text{C-C})$ y $\Delta H_{i,j}(\text{C-C})$ para las moléculas seleccionadas de la Tabla 4.

La Tabla 5 contiene siete columnas las cuales son descritas a continuación. La primera columna contiene números que identifican a cada molécula considerada en este estudio. La segunda columna contiene las moléculas consideradas en este estudio así como la identificación del enlace que se rompe durante el proceso de hidrogenólisis. La tercera columna contiene el número del enlace que se rompe en el proceso de la hidrogenólisis y el número dentro del paréntesis indica la cantidad de enlaces presente en la molécula. Por ejemplo, la molécula 1 tiene dos enlaces tipo 1, y un enlace tipo 2. La cuarta columna contiene el valor del parámetro $ED_{i,j}(C-C)$ para cada tipo de enlace dentro de la molécula. Por ejemplo, el enlace tipo 1 de la molécula 1 tiene una $ED_{i,j}(C-C)=115\text{Kcal/mol}$ (donde $i=1, j=1$). El enlace tipo 2 de la molécula 1 tiene una $ED_{i,j}(C-C)=109\text{Kcal/mol}$ (donde $i=1, j=2$). La columna 5 contiene los valores del volumen molecular en \AA^3 (angstrom cúbico) y del peso molecular en gramos/mol. Por ejemplo, la molécula 1 tiene un volumen de 80\AA^3 y tiene un peso molecular de 44 g/mol . El volumen molecular fue calculado usando las herramientas del programa Materials Studio V4.0, aplicando el método de Connolly [10,11] para obtener isosuperficies (se usaron los siguientes valores de los parámetros del programa, Grid resolution=Coarse, Grid interval= 0.75\AA , vdW scale factor=1, Max. Solvent radius= 2\AA , Connolly radius= 1\AA). La sexta columna contiene los valores de la velocidad de la hidrogenólisis por enlace (r_{hE}) tomados de la referencia [5] en unidades de $10^{-2} \text{ mol por hora y por gramo de platino}$ ($10^{-2} \text{ mol}/(\text{h}\cdot\text{gramo de Pt})$) asociada al enlace que se rompe en la molécula durante el proceso de hidrogenólisis. Por ejemplo, el enlace tipo 1 de la molécula 1 tiene un $r_{hE}=5.90 \times (10^{-2} \text{ mol}/(\text{h}\cdot\text{gramo de Pt}))$. Por simplicidad de la notación, no se van a indicar las unidades de r_{hE} durante la discusión de los resultados (sólo el valor numérico). La séptima columna contiene los valores de la velocidad de la hidrogenólisis por molécula (r_h) tomados de la referencia [5] en unidades de $10^{-2} \text{ mol por hora y por gramo de platino}$ ($10^{-2} \text{ mol}/(\text{h}\cdot\text{gramo de Pt})$). Por ejemplo, la molécula 1 tiene un $r_h=9.8 \times (10^{-2} \text{ mol}/(\text{h}\cdot\text{gramo de Pt}))$. Por simplicidad de la notación, no se van a indicar las unidades de r_h durante la discusión de los resultados (sólo el valor numérico).

La ecuación (5) (asumiendo T constante en la serie catalítica), tiene tres parámetros de ajuste, los cuales son σ_i , A y C_1 . Estos parámetros se calculan usando el módulo SOLVER del programa EXCEL, y se usa la siguiente restricción:

$$\sigma_i > 0 \quad (12)$$

La Tabla 6 contiene los resultados de aplicar la ec.(5) a los datos de la Tabla 5. La primera columna contiene los números que identifican las muestras estudiadas en este trabajo. La columna 2 contiene la descripción de la muestra de moléculas a las cuales se les aplicó la ec.(5). Por ejemplo, la muestra 1 está conformada por todas las moléculas consideradas en este estudio, la muestra 2 está conformada por las moléculas 2, 3 y 4. Las columnas 3, 4 y 5 contienen los valores de los parámetros σ_i , A y C_1 de la ecuación (5) para las distintas muestras consideradas en este estudio. Las columnas 6 y 7 contienen las desviación porcentual estándar asociada a la desviación de los valores de los logaritmos neperianos de las constantes cinéticas experimentales ($\text{Ln}(kc)\text{Obs}$) versus los valores de los logaritmos neperianos de las constantes cinéticas calculadas ($\text{Ln}(kc)\text{Calc}$) con el modelo desarrollado en este estudio y que está representado por la ec.(5).

Tabla 5. Parámetros de caracterización macroscópicos y microscópicos de los sistemas moleculares considerados en este estudio.

#	Molécula	Enlace	ED _{ij} (C-C) (Kcal)	VM ⁽¹⁾ PM ⁽²⁾	r _{hE} ⁽³⁾	r _h ⁽³⁾
1	$\begin{array}{cccc} & 1 & 2 & \\ & \text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} \\ & & & & \end{array}$	1(2) 2(1)	115 109	80 44	5.90 3.90	9.8
2	$\begin{array}{cccc} & 1 & 2 & 3 & \\ & \text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} \\ & & & & \\ & & \text{C} & & \end{array}$	1(2) 2(1) 3(1)	111 106 115	100 58	9.25 2.80 11.30	23.35
3	$\begin{array}{cccc} & 1 & 2 & 3 & 4 & \\ & \text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} \\ & & & & & \\ & & \text{C} & & & \end{array}$	1(2) 2(1) 3(1) 4(1)	111 107 111 111	119 72	9.30 5.10 6.75 6.30	27.4
4	$\begin{array}{cccc} & 1 & 2 & & \\ & \text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} \\ & & & & \\ & & & \text{C} & \end{array}$	1(2) 2(2) 3(1)	115 107 111	122 72	27.2 6.35 4.75	38.3
5	$\begin{array}{cccc} & 1 & 2 & & \\ & \text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} \\ & & & & \\ & & \text{C} & \text{C} & \end{array}$	1(4) 2(1)	111 102	121 72	30 3	33
6	$\begin{array}{cccc} & 1 & 2 & & \\ & \text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} \\ & & & & & \\ & & \text{C} & & \text{C} & \end{array}$	1(4) 2(2)	108 105	138 86	10.5 12.6	23.1
7	$\begin{array}{cccc} & 1 & 2 & 3 & 4 & \\ & \text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} \\ & & & & & \\ & & \text{C} & \text{C} & & \end{array}$	1(2) 2(1) 3(1) 4(1) 5(1)	111 103 107 113 110	137 86	5.5 2.25 2.5 5.05 2	17.3
8	$\begin{array}{cccc} & 1 & 2 & & \\ & \text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} \\ & & & & & \\ & & \text{C} & \text{C} & \text{C} & \end{array}$	1(4) 2(2) 3(1)	108 101 109	153 100	3.5 0.75 1.25	5.5

(1): Volumen Molecular (Å³)

(2): Peso Molecular (g/mol)

(3): r_{hb} y r_h en unidades de 10⁻²mol convertido/(h-gramo de Pt)

Tabla 5. Continuación. Parámetros de caracterización macroscópicos y microscópicos de los sistemas moleculares considerados en este estudio.

#	Molécula	Enlace	ED _{i,j} (C-C) (Kcal)	VM ⁽¹⁾ PM ⁽²⁾	r _{hE} ⁽³⁾	r _h ⁽³⁾
9	$\overset{1}{\text{C}}-\overset{2}{\text{C}}-\overset{3}{\text{C}}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$	1(2) 2(2) 3(2)	115 110 111	140 86	2.3 1.15 2.6	6
10	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}^1-\text{C}^2-\text{C}^3-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	1(3) 2(1) 3(1)	108 103 115	121 72	10.8 9.65 1.6	22
11	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}^1-\text{C}^2-\text{C}^3-\text{C}^4-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	1(3) 2(1) 3(1) 4(1)	107 104 111 113	142 86	5.7 28 0.7 11	45.4
12	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}^1-\text{C}^2-\text{C}^3-\text{C}^4-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	1(3) 2(1) 3(1) 4(2)	105 102 105 108	152 100	2.8 8.8 0.2 4.85	16.3
13	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}^1-\text{C}^2-\text{C}^3-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	1(3) 2(1) 3(2)	107 98 110	138 86	3.75 4.75 2.1	10.6
14	$\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{C}^1-\text{C}^2-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	1(3) 2(3)	106 93	150 100	8.45 13.35	21.8

(1): Volumen Molecular (Å³)

(2): Peso Molecular (g/mol)

(3): r_{hb} y r_h en unidades de 10⁻²mol convertido/(h·gramo de Pt)

Tabla 6. Resultados de la aplicación de la ecuación (13) a los datos de la Tabla 5.

#	Muestra	A	C ₁	σ _i	%S _x	r ²
1	Todas	-0.0535	11.866	0.206	69	0.1709
2	2,3,4	0.1278	-8.039	0.441	13	0.7348
3	5,6,7	0.0218	2.495	1.116	16	0.8267
4	10,11	0.0294	0.936	0.895	71	0.0000
5	1,9	0.1634	-14.248	0.728	30	0.5276
6	13,14	-0.1226	16.511	2.955	13	0.8026
7	3	0.0725	-0.503	0.151	5	0.9502
8	7	0.0239	4.671	0.101	16	0.5880

Si se asume que el factor estérico es el mismo para todas las moléculas, la ec.(5), se convierte en:

$$\text{Ln}(k_{ij}) = \text{Ln} \left[\frac{\sigma \cdot (b_{ij} / b_i)}{PM_i^{1/2}} \right] + A \cdot ED_{i,j} (C - C) + C_1 \quad (13)$$

Si se aplica esta ecuación a la muestra 1 de todas las moléculas consideradas en este estudio, se produce una correlación de baja calidad estadística ($r^2=0.17$). Este resultado se debe a que los factores estéricos de las moléculas de esta muestra son sustancialmente diferentes entre sí.

Si se aplica la ec.(13) a la muestra 7 constituida por únicamente la molécula 3, entonces, se obtiene una correlación de muy buena calidad ($r^2=0.95$). Nótese que la molécula 3 tiene suficiente información de la hidrogenólisis de sus cuatro enlaces, lo que permite tener suficiente data (ver Tabla 5) para realizar la correlación estadística usando la ec.(13) como función objeto. Para esta molécula 3, el valor del factor estérico es $\sigma=0.151$. Por otro lado, cuando se aplica la ec.(13) a la molécula 7, se obtiene una correlación de calidad estadística media ($r^2=0.588$). Nótese que la molécula 7 (muestra 8) tiene bastante información de la hidrogenólisis de sus cinco enlaces (ver Tabla 5), lo que permite tener suficiente data para realizar la correlación estadística usando la ec.(13) como función objeto. Sin embargo, la calidad de la correlación de la molécula 7 es inferior a la calidad de la correlación de la molécula 3. Este resultado se explica debido a que la estructura del estado de transición para las distintas rupturas de los enlaces dentro de la molécula 7, difiere mucho entre sí. La molécula 7 tiene una mayor cantidad de grupos metilos que introducen efectos estéricos en los distintos estados de transición, esto se traduce en la introducción de distorsiones en la estructura del estado de transición para los distintos enlaces que sufren la reacción de hidrogenólisis.

Es posible crear muestras de moléculas con propiedades estructurales similares. Por ejemplo, la muestra 2 (ver Tabla 6) está constituida por las moléculas 2, 3 y 4. Estas moléculas contienen un carbono terciario. Si se aplica la ec.(13) a esta muestra, entonces, se obtiene una correlación de buena calidad ($r^2=0.73$). Por otro lado, la muestra 3 está constituida por las moléculas 5, 6 y 7. Estas moléculas contienen dos carbonos terciarios. Si

se aplica la ec.(13) a esta muestra, entonces, se obtiene una correlación de buena calidad ($r^2=0.83$). Si, ahora, creamos una muestra constituida por la unión de las muestras 2 y 3, y aplicamos a esta nueva muestra la ec.(13), se obtiene una correlación de buena calidad ($r^2=0.73$).

CONCLUSIONES

En este estudio se introduce un modelo fenomenológico fundamentado en principios semi empíricos que permite correlacionar la actividad catalítica hacia la hidrogenólisis con los parámetros fisicoquímicos asociados con el factor estérico y la energía de disociación de enlace, calculada a través de métodos de química computacional para grupos de moléculas con una estructura molecular similar. Los métodos desarrollados en este estudio, permiten estimar los valores de los factores estéricos asociados a las reacciones de la hidrogenólisis. Sin embargo, estos métodos se pueden aplicar a otros tipos de reacciones.

REFERENCIAS

1. I. Machín, S. Martínez. *Catálisis* 2 (2013) 74-97. (<http://catalisis.ivic.gob.ve/revista2013.html>).
2. M. Boudart. *Adv. Catal.* 20 (1969) 153.
3. I. Machín. *Catálisis*. 3 (2014) 52-65. (<http://catalisis.ivic.gob.ve/revista2014.html>).
4. D. Flaherty, D. Hibbitts, E. Gürbüç, E. Iglesia. *J. Catal.* 311 (2014) 350–356.
5. G. Leclercq, L. Leclercq, R. Maurel. *J. Catal.* 50 (1977) 87-97.
6. P.M. Allen, J.D. Tildesley. J. “Computer simulation of liquids.” Claredon Press, 1987..
7. B. Delley. *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 7756-7764.
8. J. March. “Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure”, International Student Edition, 1968, pp. 155-156.
9. CRC Handbook Chemistry and Physics 85th Edition (2004-2005), pp. 9-65; pp..9-71.
10. M.L. Connolly. *J Appl. Cryst.* 16 (1983) 548–558.
11. M.L. Connolly. *J Mol. Graph.* 11 (1992) 139-141.