Estudio teórico de la interacción de los sitios Brønsted de la H-FAU con moléculas conteniendo azufre y nitrógeno

Theoretical study of H-FAU Brønsted sites interaction with molecules containing sulfur and nitrogen

PAOLA ALEJOS, RAFAEL AÑEZ, ANIBAL SIERRAALTA*

Laboratorio de Química-Física y Catálisis Computacional, Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC) Apartado 20632, Caracas 1020-A, Venezuela.

(*) e-mail: <u>asierral@ivic.gob.ve</u>

RESUMEN

Las interacciones de tiofeno, pirrol y metomilo (S-metil-N-(metilcarbamoiloxi) tioacetimidato), $C_5H_{10}N_2O_2S$, con un sitio ácido Brönsted de una zeolita ácida tipo faujasita (H-FAU), fueron estudiadas usando la metodología ONIOM de tres capas empleándose el funcional de la densidad B3LYP en el alto nivel, la metodología semiempírica PM6 en el nivel medio y mecánica molecular con un campo de fuerza universal (UFF) en el nivel bajo. Los resultados mostraron que el sitio ácido de Brönsted es capaz de protonar al tiofeno pero no al pirrol. Siendo la energía de protonación mayor que la de la reacción inversa (desprotonación). El orden de las energías de interacción obtenidas fue el siguiente: metomilo > pirrol > tiofeno. En el caso del metomilo se encontró que la interacción preferencial es por el átomo de N y no por el S.

Palabras Claves: Adsorción, B3LYP, faujasita, ONIOM

ABSTRACT

The nature and strength of interaction of thiophene, pyrrole and metomyl (S-methyl-N-(methylcarbamoyloxy)thioacetimidate, C5H10N2O2S) adsorbed on a Brønsted acid site of faujasite (H-FAU) have been investigated using three-layer ONIOM methodology, with B3LYP density functional at the high level, PM6 semiempirical method at medium level and molecular mechanic with the universal force field (UFF) al the low level. The results showed that the Brønsted acid site is capable of protonating the thiophene but not pyrrole. The protonation energy is greater than the corresponding to the reverse reaction (deprotonation). The order of the interaction energies obtained was as follows: metomyl > pyrrole > thiophene. In the case of methomyl, it was found that preferential interaction is by the N atom and not by the S atom.

Keywords: Adsorption, B3LYP, faujasite, ONIOM

INTRODUCCIÓN

La aplicación de zeolitas en la catálisis está basada en gran parte por la presencia de sitios ácidos y básicos. Estos sitios corresponden a sitios ácido-bases de Brønsted y ácido- bases de Lewis. Las zeolitas han sido empleadas para la adsorción selectiva de gases [1,2], compuestos orgánicos [3,4], separación molecular [5]. Entre las zeolitas frecuentemente utilizadas se encuentran las tipo faujasita, tanto en su forma ácida, H-FAU, como en su forma intercambiada, metal-FAU, las cuales poseen canales tridimensionales con un tamaño de poro de 7.4 Å de diámetro y cavidades o supercajas de 12.5 Å de diámetro. Estas características hacen que sea una buena opción para reacciones catalizadas de isomerización, craqueo, etc.

[©] Sociedad Venezolana de Catálisis. Todos los derechos reservados. Para permiso, envíe un correo electrónico a: revista.catalisis@gmail.com

Entre las reacciones que han sido estudiadas en H-FAU se encuentra la adsorción y desorción de tiofeno [6-8], y la adsorción-desorción de pirrol [9-11]. Sin embargo son muy escasos los estudios a nivel de química cuántica y los detalles sobre los modos de adsorción, transferencia de cargas y otras propiedades fisicoquímicas. Kassab y col [12] modelaron la interacción de piridina con H-FAU usando B3LYP y propusieron que se forman dos tipos de complejos, uno tipo ion-par, el cual es el más estable, y otro tipo enlace de hídrogeno. Geidel y col [11] usando Dinámica Molecular proponen que el pirrol se enlaza a la NaFAU *via* el anillo aromático al catión de Na. Por otro lado Nachtigall y col. [13], usando un modelo de cluster de 5T para modelar el sistema Metal-alcalino/FAU y el funcional B3LYP, concluye que la interacción principal del pirrol es entre el catión y la nube π del pirrol. La formación de puentes de hidrógeno podría ayudar a la estabilización de la estructura.

Guisnet y col [7] demostraron que el máximo número de moléculas de tiofeno adsorbidas en H-FAU, corresponde al número de sitios Brønsted de la misma. Song y col. [3] analizando el especto FTIR del tiofeno adsorbido en H-FAU, encuentran dos bandas a 149 cm⁻¹ y 1439 cm⁻¹ las cuales pueden ser asignadas a grupos CH₂ cercanos al S, (*CH2-S-), o a un doble enlace (*CH2-(CH=CH2)) lo cual indicaría que el tiofeno podría estar protonado.

El metomilo es una molécula no cíclica que posee átomos tanto de S como de N. Es un pesticida muy usado, eficiente, tóxico y soluble en agua que debe ser removido del medio ambiente. Una manera de removerlo del agua potable es usar zeolitas como filtros o adsorbente. Al poseer átomos de S y N el metomilo podría interaccionar por cualquiera de estos dos átomos con los sitios Brønsted de la H-FAU y ser adsorbido y/o reaccionar y descomponerse.

En este trabajo preliminar se estudia la interacción de un sitio ácido de Brønsted con N y S tanto en estructuras cíclicas (tiofeno, pirrol) como no-cíclicas (metomilo) a fin de ayudar en la búsqueda de materiales que permitan la remoción y/o descomposición de pesticidas y compuestos nitrogenados y sulfurados del medio ambiente. Hasta donde los autores saben, no existen trabajos teóricos publicados en el estudio de la adsorción de pesticidas como el metomilo por solidos tipos zeolitas.

METODOLOGÍAS

Método de cálculo

Todas las optimizaciones de geometría, cálculos de energías y de frecuencias se realizaron con el programa Gaussian G09. Se empleó la metodología ONIOM de tres capas, utilizándose el campo de fuerza universal (UFF) para los cálculos de bajo nivel, para el nivel medio se empleó el método semiempírico PM6 y el funcional de la densidad B3LYP para el alto nivel. Los conjuntos base 6-31++G(d, p) se utilizaron para los átomos de H, C, N, y O, mientras que para los átomos de Si y Al, se emplearon los pseudopotenciales de *Los Alamos* (LANL2DZ) con sus correspondientes conjuntos bases de valencia. Para el átomo de S se empleó el conjunto base 6-311G. Durante el procedimiento de optimización sólo el alto nivel se relajó, así como los adsorbatos. Para el cálculo del estado de transición se empleó el método QST2. La frecuencia de estiramiento O-H calculada para H-FAU fue escalada por un factor de 0.9502 a fin de reproducir el valor experimental de 3640 cm⁻¹ [14] mientras que para el pirrol se utilizó un factor de escalamiento de 0.9603.

Modelo

Trabajos publicados [12,15] han demostrado que la mayoría de los cationes y los sitios de Brønsted se encuentran en el sitio II en faujasita. Por lo tanto, en este trabajo se escogió el sitio II como nuestro modelo para los sitios activos o sitios Brønsted. El sitio II está situado en el centro de un anillo de seis miembros (S6R) en la estructura de la super caja. Un modelo de 252 átomos tetraédricos que incluye la super caja fue extraído de la estructura cristalina de la FAU reportada en la base de datos IZA [16]. Este modelo fue utilizado para representar el entramado de la zeolita tal como se muestra en las Figuras 1 y 2. Los átomos no saturados de borde fueron terminados con átomos de H para satisfacer las valencias atómicas. El modelo final posee 28 tetraedros en el alto nivel, 70 tetraedros en el nivel medio y 154 tetraedros en el bajo nivel.



Figura 1. Modelo de FAU empleado mostrando el sitio ácido. Esferas, alto nivel; tubos, nivel medio; líneas, bajo nivel.



Figura 2. Detalle ampliado del modelo empleado mostrando el sitio ácido. A la izquierda se muestra el anillo de 12 miembros. A la derecha el anillo central de 6 miembros (S6R). El bajo nivel no es mostrado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se muestran los valores de distancias, ángulos diedros seleccionados (A_{CCNH}, A_{CCCS}) y las energías para la adsorción del pirrol y del tiofeno.

| Sistema | R _{OH-X} (Å) | R _{O-H} (Å) | $A_{CCNH}(\circ)$ | ΔE (kcal/mol) |
|-----------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| pirrol/H-FAU-1 | X=N 1.92 | 0.99 | 155.2 | 11.6 |
| | | | | |
| pirrol/H-FAU-2 | X=N 1.82 | 1.00 | 156.9 | 10.8 |
| Sistema | R _{OH-X} (Å) | R _{O-H} (Å) | A _{CCCS} (°) | ΔΕ |
| tiofeno/H-FAU-1 | X=S 2.22 | 0.99 | 1.0 | 7.9 |
| tiofeno/H-FAU-2 | $X=C_{\alpha}$ 2.20 | 0.99 | 1.4 | 8.0 |
| tiofeno/H-FAU-3 | X=C _α 2.22 | 0.99 | 0.4 | 7.7 |

Tabla 1. Propiedades geométricas y energías (ΔE) de adsorción del pirrol y el tiofeno

pirrol libre: A_{CCNH} = 180.0°.En H-FAU R_{O-H} libre= 0.97 Å

Los resultados obtenidos muestran que existen 2 estructuras o modos de interacción del pirrol con el sitio ácido, ambas vía el átomo de N. La interacción del N con el sitio Brønsted, hace que el H pirrolítico se mueva fuera del plano pasando el ángulo diedro de 180° a 155.2° para el modo 1 (pirrol/H-FAU-1, Figura 3a) y a 156.9° para el modo 2 (pirrol/H-FAU-2 Figura 3b). La frecuencia de estiramiento N-H calculada, 3451 cm⁻¹, para el modo 1 muestra una mayor coincidencia con el valor experimental de 3400 cm⁻¹ [10], que la correspondiente al modo 2, 3325 cm⁻¹. Por otro lado, la frecuencia de estiramiento O-H (\square_{OH}) para estos modos son 2953 cm⁻¹ y 3168 cm⁻¹ para el modo 1 y el modo 2, respectivamente. Los valores de ΔE son similares a los reportados por otros autores para moléculas nitrogenadas [12].



Figura 3. Modos de interacción del pirrol con el sitio Brønsted.

En el caso del tiofeno, se encontraron tres estructuras estables (ver figura 4), correspondientes a la adsorción por el S (tiofeno/H-FAU-1), por el C α (tiofeno/H-FAU-2) y por C α -C β (tiofeno/H-FAU-3).



Figura 4. Interacción por el S (tiofeno/H-FAU-1), por el C α (tiofeno/H-FAU-2) y por C α -C β (tiofeno/H-FAU-3).

En general, los tres modos poseen la misma energía de adsorción, 7.9, 8.0, y 7.7 kcal/mol las cuales son menores que las correspondientes al pirrol (11.6 y 10.8 kcal/mol). Los valores de ΔE para el tiofeno son similares a los reportado por Zeng et al [17] Cuando la adsorción ocurre por el C α (tiofeno/H-FAU-2) el ácido de Brønsted es capaz de protonarlo (ver Figura 5) produciendo una especie protonada (figura 5b), lo cual coincide con el mecanismo planteado en la literatura [6,7] para la descomposición de tiofeno por zeolitas ácidas.



Figura 5. a) Estado de Transición. b) Especie protonada.

La distancia R_{O-H} en el estado de transición es de 1.37 Å y la distancia del C α al OH $R_{OH-C\alpha} = 1.27$ Å. Estos valores nos indican que el protón acídico se encuentra cercano al punto medio entre el O de la estructura zeolítica y el C $_{\alpha}$ del tiofeno. La energía de activación, ΔE^{\ddagger} , para este proceso es de 11.6 kcal/mol con una frecuencia imaginaria $v^{\ddagger} = 642i$. Por otro lado, la energía de activación del camino inverso es decir, de la especie protonada al tiofeno adsorbido es de apenas 1.4 kcal/mol. Estos resultados nos indican que la concentración de la especie protonada en el medio debe ser muy baja ya que le resulta muy fácil eliminar este protón.

La Tabla 2 muestra las energías de adsorción para el metomilo, tanto para su forma cis como para la trans (Figura 6).

| Sistema | R _{OH-N} (Å) | R_{O-H} (Å) | υ_{OH} (cm ⁻¹) | ΔE (kcal/mol) |
|---------------------|-----------------------|----------------------|-------------------------------------|-----------------------|
| Metomilo-N-cis/H- | 1.08 | 1.51 | 2306 | 16.0 |
| FAU | | | | |
| Metomilo-N-trans/H- | 1.67 | 1.02 | 2605 | 20.0 |
| FAU | | | | |
| Sistema | R _{OH-S} (Å) | R _{O-H} (Å) | v_{OH} (cm ⁻¹) | ΔΕ |
| Metomilo-S-cis/H- | 2.22 | 0.99 | 3147 | 13.2 |
| FAU | | | | |
| Metomilo-S-trans/H- | 2.15 | 1.00 | 2993 | 13.7 |
| FAU | | | | |

Tabla 2. Propiedades geométricas y energías de adsorción (ΔE) correspondientes al metomilo.

En H-FAU R_{O-H} libre = 0.97 Å; υ_{OH} = 3640 cm⁻¹



Figura 6. Molécula de metomilo; isómero Cis (izq.); isómero Trans (der.) Azul, nitrógeno; amarillo, azufre; rojo, oxígeno; gris, carbono; blanco, hidrógeno.

Como puede observarse, la mayor energía de interacción corresponde a la interacción por el N. Este resultado es esperable de acuerdo a los resultados mostrados en la Tabla 1, en donde se muestra que la adsorción por el N es preferencial. La Figura 7 muestra la estructura óptima del metomilo trans adsorbido por el N (Metomilo-N-trans/H-FAU). En el caso del metomilo-N-cis/H-FAU, el protón acido se encuentra más cercano al N del metomilo que al O



Figura 7. Estructura óptima del metomilo-N-trans/H-FAU. Azul, nitrógeno; amarillo, azufre; rojo, oxígeno; negro, carbono; blanco, hidrogeno; gris, silicio; rosa, aluminio

del sitio Brønsted, lo que parece indicar que esta molécula se encuentra parcialmente protonada. Considerando que la energía de adsorción para el metomilo es mayor que la correspondiente al tiofeno y/o pirrol, estos resultados indicarían que la H-FAU sería un buen adsorbente para este compuesto.

CONCLUSIONES

La interacción del sito ácido de Brønsted de la H-FAU con el pirrol, produce una deformación de la geometría plana, desplazando el H pirrolítico fuera del plano. Esta interacción reduce la frecuencia del sitio Brønsted v_{OH} en un 14.4 % debido a que ahora la frecuencia de estiramiento O-H está restringida por la presencia cercana del pirrol. No se encontró una estructura tipo ion-par, sino más bien puente de hidrógeno. En el caso del tiofeno, el sitio ácido es capaz de protonar al C_a por lo que las reacciones de oligomerizacion, craqueo, etc. se llevan a cabo. Sin embargo la barrera para la energía de desprotonación es muy baja lo que señala que esta ruta es poco eficiente. En el caso del metomilo, la adsorción preferencial es por el N y no ocurre una reacción de protonación como en el caso del tiofeno y por lo tanto la molécula es sólo adsorbida. De acuerdo a los resultados de las energías de adsorción, la H-FAU podría ser un buen adsorbente para moléculas como el metomilo.

REFERENCIAS

- 1. E. Ivanova, K. Hadjiivanov, S. Dzwigaj, M. Che. Microp. Mesop. Mat. 89 (2006) 69–77.
- 2. M.U.M. Junaidi, C.P. Leo, A.L. Ahmad, N.A. Ahmad Microp. Mesop. Mat. 206 (2015) 23–33.
- L. Wang, Z. Sun, Y. Ding, Y. Chen, Q. Li, M. Xua, H. Li, L. Song. App. Surf. Sci. 257 (2011) 7539– 7544.
- 4. L.F. Isernia Microp. Mesop. Mat. 200 (2014) 19-26.
- 5. N. Kosinov, V.G.P. Sripathi, E.J.M. Hensen. Microp. Mesop. Mat. 194 (2014) 24-30.
- 6. A. Chica, K.G. Strohmaier, E. Iglesia App. Cat. B: Env. 60 (2005) 223–232.
- D. Richardeau, G. Joly, C. Canaff, P. Magnoux, M. Guisnet, M. Thomas, A. Nicolaos. App. Cat. A: Gen. 263 (2004) 49–61.
- 8. Y. Qina, Z. Mo, W. Yu, S. Dong, L. Duan, X. Gao, L. Song. App. Surf. Sci. 292 (2014) 5-15.
- 9. M. Huang, S. Kaliaguine. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 88 (1992) 751-758.
- 10. A. Matsumoto, T. Kitajima, K. Tsutsumi. Langmuir 15 (1999) 7626-7631.
- 11. H. Forster, H. Fuess, E. Geidel, B. Hunger, H. Jobic, C. Kirschhock, O. Klepel K. Krause. Phys. Chem. Chem. Phys. 1 (1999) 593.-03.
- 12. M. Castella-Ventura, Y. Akacem, E. Kassab. J. Phys. Chem. C 112 (2008) 19045–19054.
- 13. J. Kucera, P. Nachtigall Coll. Czech. Chem. Comm. 68 (2003) 1848-1860.
- 14. G. Sastre, N. Katada, K. Suzuki, M. Niwa. J. Phys. Chem. C 112 (2008) 19293–19301.
- 15. T. Frising, P. Leflaive. Microp. Mesop. Mat 114 (2008) 27-63.
- 16. C. Baerlocher, L.B. McCusker. Database of Zeolite Structures: http://www.iza-structure.org/databases
- 17. Y Zeng, P.Z. Moghadam, R.Q. Snurr. J. Phys. Chem. C 119 (2015) 15263-15273.