

Estudio teórico QM:MM sobre la acidez superficial del catalizador CoTiAPO-5: Acidez Brønsted vs Lewis

Theoretical study QM: MM on the surface acidity of the CoTiAPO-5 catalyst: Brønsted vs Lewis acidity

Anibal Sierralta

Laboratorio de Química Física y Catálisis Computacional. Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, I.V.I.C., Apartado 20632, Caracas 1020-A, Venezuela. E-mail: asierral@gmail.com

Recibido 07/10/2021

Aceptado para publicación 18/11/2021

Resumen

Se realizaron cálculos híbridos Mecánica Cuántica: Mecánica Molecular (ONIOM(DFT:UFF)) para determinar cómo influye el átomo de Ti en la acidez tipo Lewis del Co (III) en el catalizador CoTiAPO-5. Los resultados revelaron que la adsorción de NH_3 , CH_3NH_2 y CH_3OH , en la superficie del catalizador, está fuertemente influenciada por la formación de enlaces de hidrógeno que estabilizan las uniones (base de -Lewis) Co (III) y (base de Lewis)-Ti (IV). El sitio de mayor adsorción corresponde a los sitios Brønsted Ti-OH-Co seguidos por los grupos POH superficiales y el sitio Lewis Co (III). La adsorción simultánea de dos moléculas de CH_3NH_3 mostró un efecto sinérgico Brønsted/Lewis.

Palabras clave: CoTiAPO-5, CoAPO-5, ONIOM, DFT, adsorción de amoníaco, Metilamina, Metanol.

Abstract

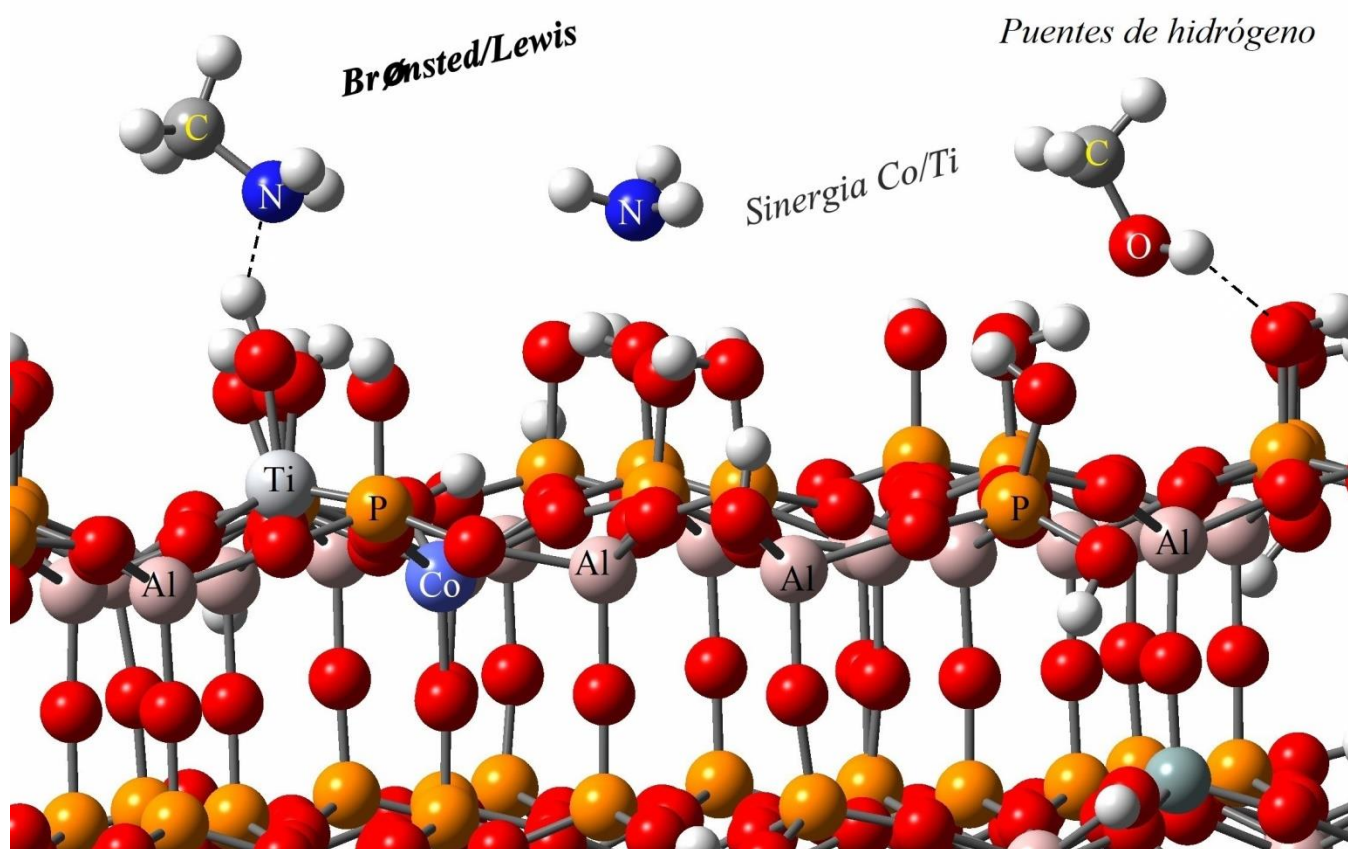
Quantum Mechanic:Molecular Mechanic (QM:MM) hybrid calculations have been carried out in order to determine how the Ti atom influence the Lewis type acidity of the Co(III) in the CoTiAPO-5 catalyst. The results revealed that the adsorption at the catalyst surface of chemical bases such as NH_3 , CH_3NH_2 and CH_3OH is strongly influenced by hydrogen bonds formation which stabilize the (Lewis base)-Co(III) and (Lewis base)-Ti(IV) unions. The site of greatest acid strength corresponds to the Brønsted Ti-OH-Co sites followed by the surface POH groups and the Lewis Co (III) site. The simultaneous adsorption of two CH_3NH_3 molecules showed an Brønsted/Lewis synergistic effect.

Keywords: *CoTiAPO-5, CoAPO-5, ONIOM, DFT, ammonium adsorption, Methylamine, Methanol.*

Highlights

1. Existe una sinergia entre el titanio y el cobalto que favorece a la adsorción de la metilamina.
2. Los puentes de hidrógeno juegan un papel importante en la interacción entre las bases de NH_3 , CH_3NH_2 y CH_3OH , y los sitios ácidos tanto de Brønsted como de Lewis.
3. Los resultados muestran que la interacción más importante es con el H en puente Co-OH-Ti seguido de la interacción con los grupos POH superficiales y el sitio ácido de Lewis Co(III).

Resumen Gráfico / Graphical Abstract



1. Introducción

Los tamices moleculares de aluminofosfatos (AlPOs-n) denominados MeAlPO-n, en donde un número dado de átomos de aluminio o de fósforo son sustituidos isomórficamente por un metal (Me), han sido usados como catalizadores debido a sus propiedades de estabilidad, selectividad de forma, etc [1, 2]. Dependiendo del tipo de metal, sus estados de valencia y sus radios catiónicos, el catión metálico sustituirá un átomo de Al o de P dentro de la estructura de los AlPOs-n lo cual determinará las características y presencia de los sitios ácidos tanto de Brønsted como de Lewis. Estos catalizadores, comúnmente llamados MeAlPO-n o MeAPO-n, han sido utilizados en diferentes tipos de reacciones catalíticas como por ejemplo, en reacciones de isomerización [3], alquilación de aminas [4], metanol-a-hidrocarburos [5-7], oxidación de ciclohexano [8,9], transesterificación [10], etc.

Recientemente los catalizadores bimetalicos tipo MeMe'AlPO-n o MeMe'APO-n están siendo investigados debido a que presentan propiedades catalíticas sinérgicas es decir, el catalizador bimetalico MeMe'APO-n posee una mayor actividad catalítica que los catalizadores monometálicos MeAPO-n o una mezcla física de ambos. Nieto y col [11] estudiando la

deshidrogenación oxidativa de etano encontraron que el catalizador bimetalico VCoAPO-18 mostró una mayor selectividad y un rendimiento cercano al doble que el correspondiente al análogo monometalico VCoAPO-18 y al catalizador VO_x/CoAPO-18, este último fue preparado por impregnación del CoAPO-18 con una solución de oxalato de vanadilo. Raja y col [12] estudiando la oxidación de alcohol benzílico utilizando oxígeno molecular encontraron que el catalizador VTiAPO-5 era más eficiente, con una mayor conversión y selectividad, que sus homólogos monometalicos VAPO-5 y TiAPO-5 y sus homólogos bimetalicos CoTiAPO-5 y MnTiAPO-5. Igualmente el catalizador a base de Co y Cr, CrCoAPO-5 [13,14] ha mostrado una actividad catalítica superior a sus homólogos monometalicos en la oxidación de ciclohexano.

En los MeMe'AlPO-n existen principalmente dos tipos de grupos hidroxilos que conforman los sitios ácidos de Brønsted que tienen diferentes estructuras, las cuales son: hidroxilos en puente (HP) e hidroxilos terminales (HT) [1]. Estos últimos están conformado por los grupos terminales P-OH y Al-OH de la superficie. Los HP (Me-OH-Me', Me-OH-Al o Me-OH-P) son los sitios ácidos principales que conforman la acidez tipo Brønsted y pueden ser intra-cristalinos o de bulk y superficiales, dependiendo si están dentro del cristal o en la superficie del mismo. La acidez de Brønsted global de estos catalizadores esta afectadas por varios factores tales como la distribución y concentración de sitios ácidos, el efecto de confinamiento de los poros, la accesibilidad al sitio, los efectos sinérgicos del par Brønsted/Lewis, etc.

La sinergia Brønsted/Lewis ha sido estudiada en tamices moleculares tipo zeolitas. Deng y col [15] estudiaron la ZSM-5 modificada con Ga (Ga/ZSM-5) utilizando RMN de estado sólido $H^1 - Ga^{71}$. Los autores encontraron que la proximidad o la interacción espacial internuclear entre el sitio ácido de Brønsted y las especies catiónicas de Ga (sitios ácidos de Lewis) era la causa del efecto sinérgico en la Ga/ZSM-5 encontrado en la reacción de conversión de metanol a aromáticos (MTA). Similarmente en un estudio sobre la zeolita HY desaluminizada [16] los autores propusieron que las especies de Al extra-estructural (sitios Lewis) coordinadas a un oxígeno cercano a un Al estructural (sitio ácido de Brønsted) eran las causantes del aumento de acidez tipo Brønsted observada. Este mismo mecanismo o efecto sinérgico Brønsted/Lewis ha sido propuesto para explicar el aumento de acidez aparente en las zeolitas desaluminizadas ZSM-5 y H-MOR [17,18] y en la SSZ-13 [18].

Potter y col [19] reportaron que catalizador bimetalico CoTiAPO-5 es más activo, para la epoxidación de olefinas, que sus respectivos homólogos monometalicos CoAPO-5 y TiAPO-5, o que la mezcla física de ambos CoAPO-5/TiAPO-5. Por otro lado estos autores [20] mostraron, utilizando cálculos teóricos a nivel DFT, que el CoTiAPO-5 es capaz de activar el NH₃ disminuyendo la barrera de activación para la ruptura hemolítica del enlace N-H de 175 kJ/mol en el CoAPO-5 a 111 kJ/mol en el CoTiAPO-5. Según la autores [20,21] este efecto es debido a la adyacencia los cationes Co⁺³ y Ti⁺⁴ lo cual permite una mayor polarización de spin en el oxígeno en puente Co-O-Ti lo cual hace a este O más activo para activación de la disociación hemolítica además de favorecer la formación de triadas Co-O-Ti en relación a los sitios aislados de Co o Ti solo. En estos trabajos no se analizaron ni la acidez Brønsted/Lewis ni la superficie de estos catalizadores aun cuando estos factores juegan un papel importante en las reacciones catalíticas.

En el presente trabajo se analizó la acidez superficial tanto de Brønsted como de Lewis de los catalizadores de CoTiAPO-5 y CoAPO-5 a fin de discernir sobre el posible efecto sinérgico en la acidez. Para esto se realizaron calculos teóricos ONIOM-DFT y se analizaron las caras terminales de P y de Al de la superficie (001) de ambos catalizadores. La superficie (001) es perpendicular a los canales principales o poros del AlPO-5 y de estos catalizadores. En este trabajo se estudió la

adsorción de las bases duras NH_3 , CH_3NH_2 y CH_3OH sobre los sitios tanto de Brønsted como los sitios de Lewis Co(III) y Ti(IV).

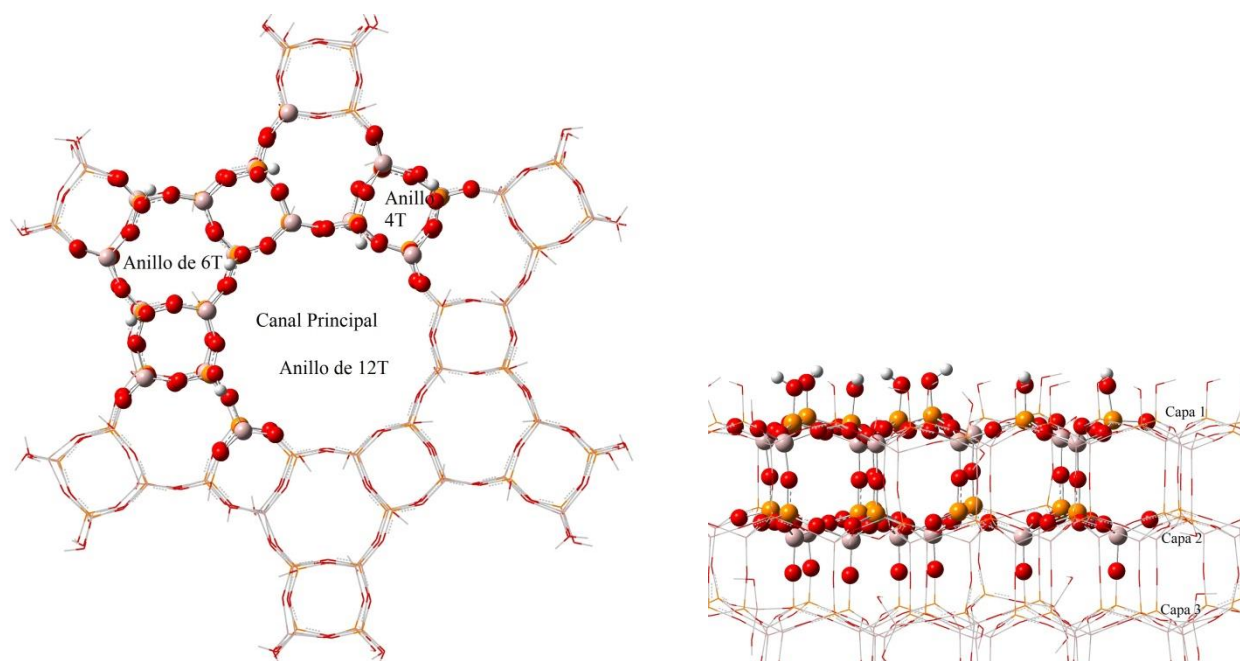
2. Metodología: Detalles y modelos computacionales.

2.1. Detalles computacionales.

Se realizaron las optimizaciones de geometría y los cálculos de energía utilizando el programa Gaussian-09 [22]. Las estructuras de menor energía se obtuvieron utilizando la metodología ONIOM de dos capas (QM: MM). Los átomos en el bajo nivel (MM) fueron tratados con la aproximación de campo de fuerza universal (UFF) mientras que los cálculos de alto nivel (QM) se realizaron utilizando el funcional de la densidad m06 [23]. De acuerdo a la literatura este funcional posee una buena precisión y es recomendado para el estudio de la termodinámica de los compuestos orgánico e inorgánico, en el estudio de interacciones no-covalentes y cuando ocurre ruptura y formación de enlaces que involucran metales de transición [23, 24]. Se emplearon los pseudopotenciales de Los Alamos (LANL2DZ) con sus correspondientes conjuntos de bases para el H, N, C, P, Al, O, Ti y Co. En trabajos previos hemos implementado con éxito la metodología seleccionada en este trabajo [25-29]. Las cargas atómicas fueron calculadas usando el método de Mulliken.

2.2. Modelos empleados.

Los AIPO-5 tienen una topología tipo AFI con arquitectura de poros formada por canales paralelos limitados por un anillo de 12 miembros (12-MR) y una apertura de poro de 0,73 nm. Para modelar la superficie (001) del AIPO-5 empleamos una estructura de tres capas donde cada capa contiene un anillo de 12 tetraedros (12T) en el canal principal, ver Figura 1. Este modelo comprende un total de 560T, $\text{Al}_{72}\text{P}_{72}\text{O}_{330}\text{H}_{86}$. El modelo de alto nivel, que incluye tanto el sitio de Brønsted como el de Lewis, está formado por 34T como se muestra en la Figura 1. La valencia de los O terminales fueron saturados con átomos de H. Durante la optimización, los átomos en la región de bajo nivel se mantuvieron fijos en las posiciones cristalográficas



M06

Figura 1. Alto nivel, QM: m06, esferas sólidas. Bajo nivel, MM: UFF: líneas delgadas. O rojo. P naranja. Al rosa. H blanco.

excepto los H terminales. Solo la región de alto nivel fue relajada. Los diferentes modelos utilizados para estudiar la acidez superficial del CoTiAPO-5 fueron construidos sustituyendo un Al(III) por un átomo de Co(III) y un P(V) vecinal a este por un átomo de Ti(IV) mas un protón H(I) unido a un O en puente para compensar la carga generado por la sustitución de un P(V) por un Ti(IV). Esta distribución tanto del Co como del Ti fue utilizada considerando los trabajos previos de Potter y col [20, 21] que muestran que el Co y el Ti se encuentran unidos por un átomo de O formando un puente tipo Co-O-Ti. Para los modelos de CoAPO-5, se sustituyó un Al(III) por un Co(III). En general, para los modelos de CoTiAPO-5 y CoAPO-5 el estado fundamental corresponde a una configuración electrónica de alto spin es decir un estado quintuplete.

3. Resultados y Discusión

3.1 Interacción del NH₃ con la superficie del CoTiAPO-5.

Para estudiar la superficie terminal de P del CoTiAPO-5, se escogieron dos modelos en donde la triada Co-O-Ti pertenece a un anillo de 6 miembros T6M o a un anillo de 4 miembros T4M tal como se muestra en la Figura 2. La posición del H ácido fue optimizada para los 3 átomos de O unidos al Ti, encontrándose que para ambos modelos la configuración de menor energía corresponde al OH en puente entre el Co y el Ti, Co-OH-Ti, tal como se muestra en la Figura 2. La diferencia energética entre las estructuras de menor energía de los modelos T6M y T4M resultó ser de apenas 0,23 kcal/mol.

Las diferencias de energía fueron calculadas como la diferencia entre la energía total del aducto (NH₃)CoTiAPO-5 y los reactantes separados, NH₃ y CoTiAPO-5. En general, de acuerdo a los resultados obtenidos el sitio de mayor energía de interacción corresponde al sitio Brønsted Co-OH-Ti en el cual se forma NH₄⁺, seguido por los sitios ácidos POH y el sitio ácido de Lewis Co(III).

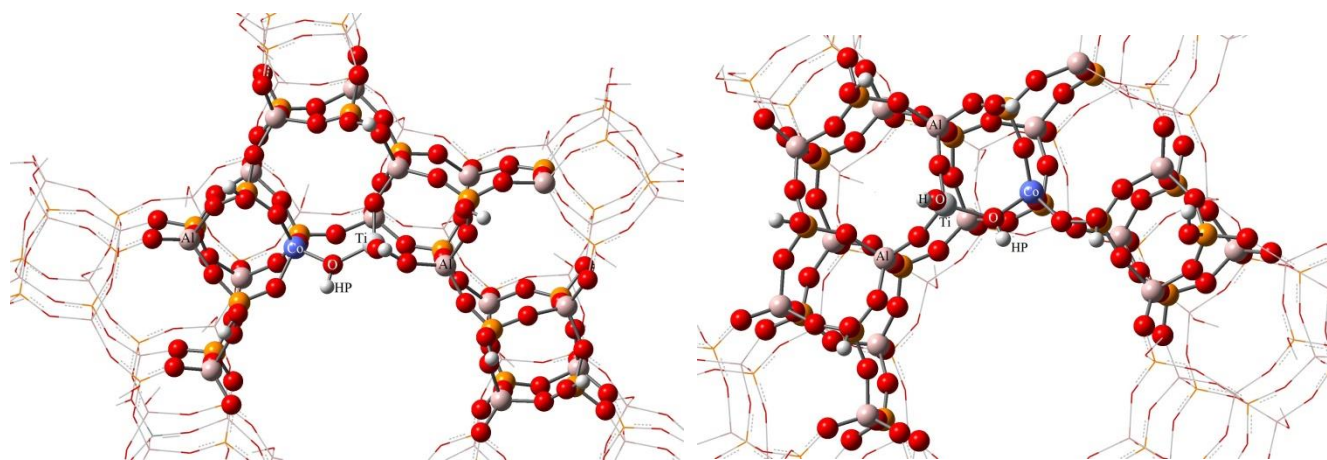


Figura 2. Izquierda: Modelo T6M. Derecha: Modelo T4M.

En general, se acepta que para que exista un puente de hidrógeno la distancia entre el H y el O debe ser menor a la suma de sus radios de Van der Waals, que en este caso corresponde a 2,6 Å aproximadamente, y deber ser mayor a la distancia del enlace covalente H-O. En las Figuras 3 y 4 se muestran las distancias NH...O para los sistemas T6M/Co(III) y T6M/TiOH, respectivamente. En todos los casos las distancias son mayores a 0,97 Å y menores a 2,6 Å. Lo cual indicaría la posible presencia de puentes de hidrógeno. En consecuencia, la interacción del NH₃ con los sitios ácidos podría estar influenciada no solamente por la interacción directa con el OH ácido o con el sitio de Lewis sino que también con interacciones tipo puente de hidrógeno.

Tabla 1. Energías de interacción, distancias NH₃-sitio ácido y carga sobre el NH₃ adsorbido para la superficie terminal de P.

Modelo/Sitio	ΔE (kcal/mol)	RN-X (Å)/Q _{NH₃}	Modelo/sitio	ΔE (kcal/mol)	RN-X (Å)/Q _{NH₃}
T6M/Co-OH-Ti	-37,9	-----(a) Q _{NH₄} = +0,90e	T4M/Co-OH-Ti	-41,7	------(a) Q _{NH₄} = +0,90e
T6M/Co(III)	-28,7	RN-Co = 2,14 Q _{NH₃} = +0,34e	T4M/Co(III)	-32,9	RN-Co = 2,14 Q _{NH₃} = +0,32e
T6M/TiOH	-22,8	RN-HO = 1,40 Q _{NH₃} = +0,16	T4M/TiOH	-21,8	RN-HO = 1,39 Q _{NH₃} = +0,16e
T6M/POH	-31,7	RN-HO = 1,27 Q _{NH₃} = +0,20e	T4M/POH	-31,9	RN-HO = 1,25 Q _{NH₃} = +0,21e

(a) Estos valores corresponde a la formación de NH₄⁺

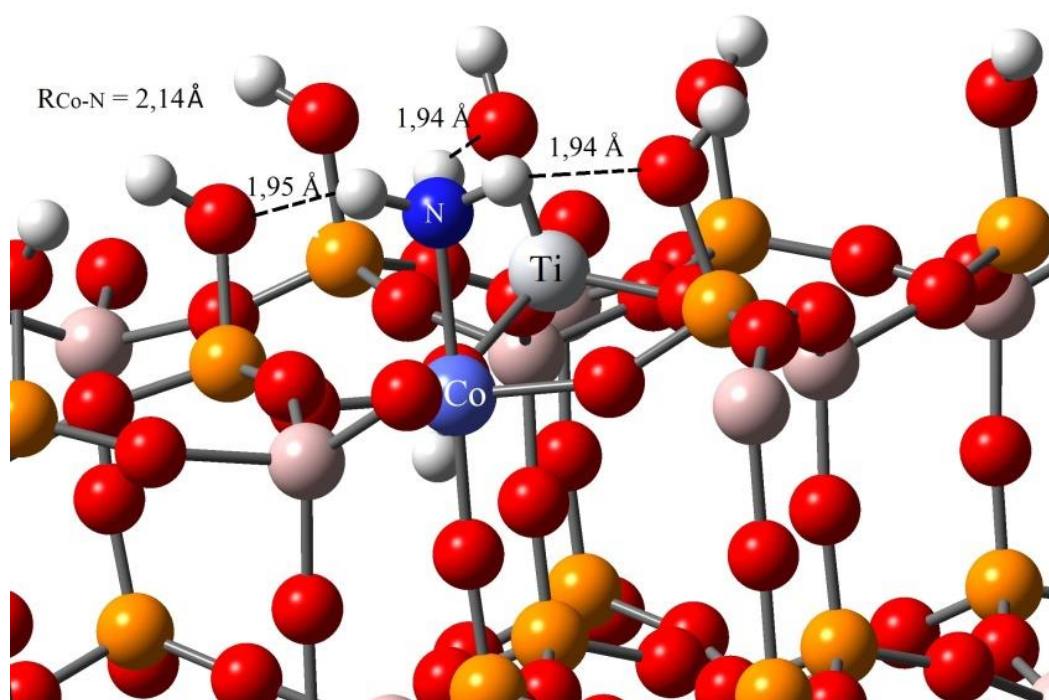


Figura 3. Interacción del NH₃ con el sitio T6M/Co(III). Distancias H-O en Å.

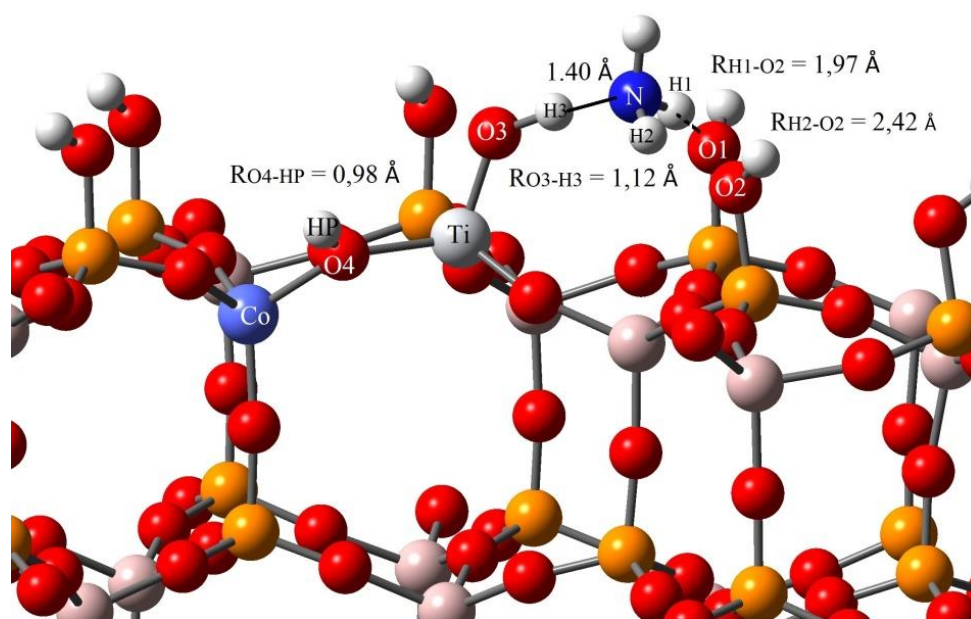


Figura 4. Interacción del NH₃ con el grupo OH del sitio T6M/TiOH. Distancias H-O in Å.

3.2 Superficie de Al.

Similar a la superficie de P, en la superficie terminal de Al, la configuración de menor energía corresponde al HP Co-OH-Ti sin embargo en este caso la diferencia energética entre los modelos T6M y T4M es mayor, 8,3 kcal/mol; en consecuencia se escogió el modelo T6M de menor energía para realizar el estudio de la interacción con el NH₃. Los resultados se muestran en la Tabla 2 y la Figura 5. De acuerdo a los resultados, la energía de interacción del NH₃ con el sitio de Ti(IV) es la mayor. Esto podría ser debido a dos factores: uno, la fuerza intrínseca del sitio y al hecho de que cuando el NH₃ interacciona con el Ti(IV) se forman dos posibles puentes de hidrógeno (ver figura 5a) que ayudarían a estabilizar la interacción. Para el caso de la interacción con Co(III) estos puentes de hidrógeno son más largos, y por lo tanto más débiles (ver Figura 5b). En la interacción con el HP solo se forma un puente de hidrógeno, tal como se muestra en la figura 5c.

En la Tabla 2 se observa que la interacción con el Co(III) es menor que las obtenidas para la superficie de P al igual que para el HP Co-OH-Ti. Esto señala que, en esta superficie terminal de Al tanto el sitio de Co(III) como el HP son menos ácidos que en la superficie de P y por lo tanto menos reactiva por consiguiente, esta superficie terminal de Al no será estudiada a más profundidad.

Tabla 2. Superficie de Al. Modelo T6M. Energías de interacción con NH₃, distancias H₃N-sitio y cargas sobre el NH₃.

sitio	ΔE (kcal/mol)	Distancia H ₃ N-sitio (Å)	Carga sobre el NH ₃
Co-OH-Ti	-9,6	RN-HO = 1,28	+0,23e
Co(III)	-18,9	RN-Co = 2,12	+0,28e
Ti(IV)	-29,7	RN-Ti = 2,26	+0,22e
AlOH	-8.4	RN-HO = 1,84	+0,03e

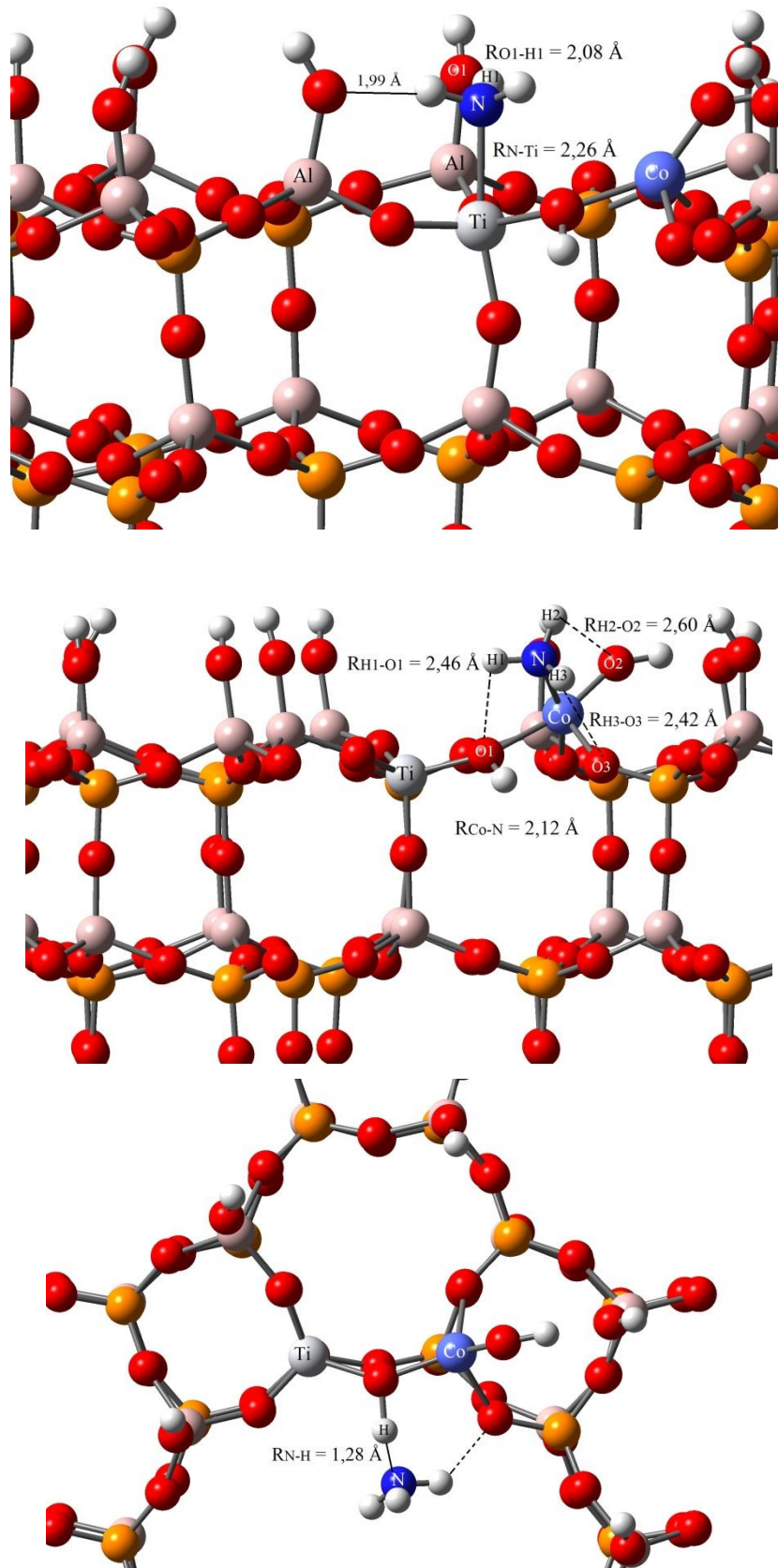


Figura 5. (a) arriba. Interacción H_3N-Ti (b) centro. $H_3N-Co(III)$ (c) abajo. H_3N-HP . Solo algunos átomos son mostrados para mejor visualización

3.3 Interacción del NH₃ con superficie del CoAPO-5.

Para analizar el posible efecto del Ti(IV) sobre la acidez del Co(III) el CoTiAPO-5, se estudió la superficie terminal de P del CoAPO-5. Este catalizador posee una topología tipo AFI donde el Co ocupa los sitios de Al y en su forma oxidada no presenta sitios HPs, sólo en la forma reducida el catalizador presenta HP tipo P-OH-Co(II). En la Tabla 3 se muestran los resultados para la interacción del NH₃ con el Co(III) y el Co(II) en la superficie terminal de P del CoAPO-5. De acuerdo a los resultados de la Tabla 3, el valor de la energía de interacción Co(III)/NH₃ es muy similar a las obtenidas para T6M/Co(III) y

Tabla 3. CoAPO-5. Superficie terminal de P. Energías de interacción del NH₃ y CH₃NH₂ con los sitios de Co(III) y Co(II), distancias N-Co y carga sobre el adsorbato.

Sitio	ΔE (kcal/mol)	RN-Co (Å)	Carga sobre el adsorbato
Co(III)/NH ₃	-31,8	2,12	QNH ₃ = +0,31
Co(II)/NH ₃	-32,5	2,12	QNH ₃ = +0,24
Co(III)/CH ₃ NH ₂	-36,5	2,09	QCH ₃ NH ₂ = +0,37
Co(II)/CH ₃ NH ₂	-33,5	2,08	QCH ₃ NH ₂ = +0,28

T4M/Co(III) (ver Tabla 1) lo cual indica que el efecto de la cercanía del Ti(IV) sobre el sitio Lewis Co(III) es muy pequeña o despreciable. Por otro lado, para la forma reducida Co(II), las energías de interacción con el NH₃ (-32,5 kcal/mol) y con el CH₃NH₂ (-33,5 kcal/mol) son solo ligeramente superiores a las obtenidas para el Co(III) -31,8 Kcal/mol y -36,5 kcal/mol, respectivamente, lo cual podría indicar que el estado de oxidación del Co posee poca influencia en la acidez total aparente del sitio. La razón de esto podría deberse a que las interacciones tipo puente de hidrógeno, presente en todos los casos, tienen un peso muy importante en la interacción o acidez aparente de Lewis con lo cual, esta última no se ve muy afectada ni por la cercanía del Ti(IV) ni por el estado de oxidación del Co.

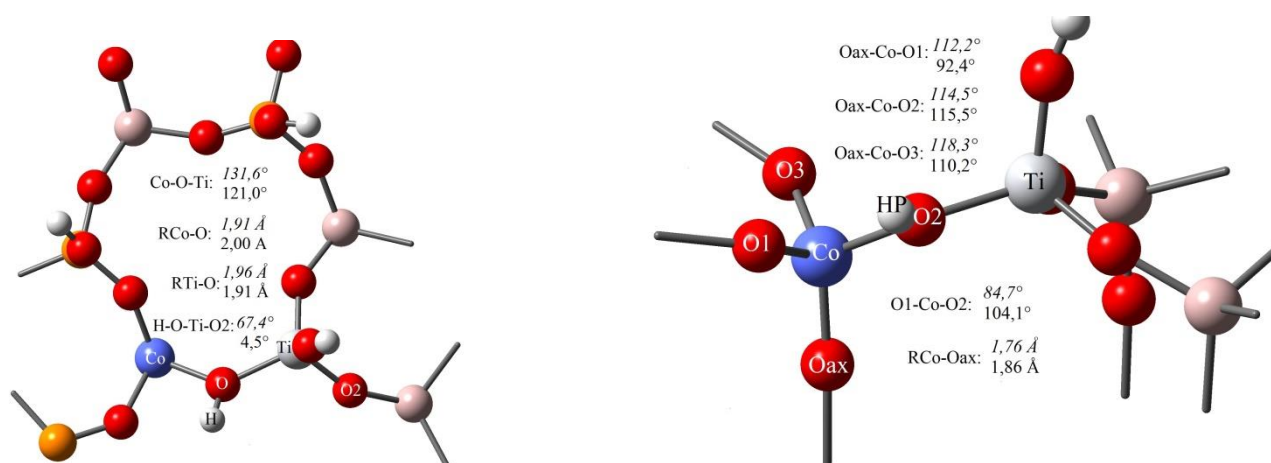
3.3 Interacción del CH₃NH₂ y CH₃OH con superficie del CoTiAPO-5.

El Co(III) es considerado un ácido duro y de acuerdo a la regla empírica de Pearson reaccionará preferencialmente con bases duras tales como las RNH₂ o los ROH. En la Tabla 4 se muestran los resultados de la interacción de la metilamina y del metanol con el CoTiAPO-5. En general, de acuerdo a los resultados las energías de interacción son mayores con la amina que con el alcohol siendo más fuerte, en el caso de la CH₃NH₂, con el HP que con el Co(III). En la interacción del HP con CH₃NH₂, esta última se protona formando la especie CH₃NH₃⁺. Por otro lado, para el caso del CH₃OH este no es protonado por el HP y su interacción mayor corresponde a la del sitio de Lewis. Esto es debido a que el alcohol es una base más débil que la amina y por lo tanto difícilmente llega a formarse la especie CH₃OH₂⁺. A semejanza del caso del NH₃, cuando el CH₃NH₂ interacciona con el correspondiente sitio ácido, se forman 2 puentes de hidrógeno mientras que en el caso del CH₃OH se forma uno solo. Tanto en el caso de la adsorción del CH₃NH₂ como del CH₃OH, hay una transferencia de carga hacia la superficie. Esta transferencia de carga es menor en el caso del CH₃OH, tal como se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4. Energías de interacción (kcal/mol) de CH₃NH₂ y CH₃OH con los sitios ácido de la superficie de P y sus cargas netas Q_{tr}.

Modelo/Sitio	ΔE CH ₃ NH ₂ / Q _{tr}	ΔE CH ₃ OH / Q _{tr}	Modelo/Sitio	ΔE CH ₃ NH ₂ / Q _{tr}	ΔE CH ₃ OH / Q _{tr}
T6M/Co-OH-Ti	-43,5 / +0,92e	-25,5 / +0,15e	T4M/Co-OH-Ti	-48,0 / +0,92e	-23,6 / +0,12e
T6M/Co(III)	-28,1 / +0,40e	-31,3 / +0,27e	T4M/Co(III)	-31,4 / +0,39e	-31,0 / +0,28e
T6M/TiOH	-24,9 / +0,19e	-23,7 / +0,08e	T4M/TiOH	-23,8 / +0,23e	-22,0 / +0,08e
T6M/POH	-34,4 / +0,79e	-26,7 / +0,08e	T4M/POH	-35,6 / +0,80e	-25,1 / +0,08

Considerando que el HP esta vecino al sitio de Co(III), se estudió la adsorción de 2 moléculas de CH₃NH₂, una por cada sitio ácido. Los resultados mostraron que termodinámicamente es factible tener 2 moléculas adsorbidas, una en el sitio de Brønsted y otra en el sitio Lewis. El valor promedio por molécula calculado de la energía de interacción resulto ser de -41,7 kcal/mol para el modelo T4M y de -37,7 kcal/mol para el modelo T6M. Estos valores resultaron mayores, en magnitud, a los valores promedios de -39,7 kcal/mol y -35,8 kcal/mol obtenidos para los modelos T4M y T6M usando los datos de la Tabla 4. Lo anterior sugiere que podría existir un efecto sinérgico en el proceso de adsorción de 2 moléculas ya que la energía de adsorción total para 2 moléculas es mayor que la suma de las energías de las adsorciones individuales. Este efecto puede ser debido a la deformación local sufrida por el sitio ácido debido a la adsorción en el sitio cercano a este. En la figura 6 se muestran algunos parámetros geométricos del modelo T6M antes y después de la adsorción de CH₃NH₂ sobre el Co(III) (Figura 6a) y sobre el HP (Figura 6b). Cuando el CH₃NH₂ se adsorbe sobre el Co(III), el ángulo Co-O-Ti disminuye en

**Figura 6.** Algunos parámetros geométricos antes, *en itálica*, y después, en plain, de la adsorción de CH₃NH₂ sobre: (a) el Co(III). Lado izquierdo. (b) el HP. Lado derecho.

aproximadamente 10° pasando de 131,6° antes de la adsorción a 121,0° después de la adsorción. La distancia Co-O aumenta en aproximadamente 0,1 Å y el ángulo diedro formado por los átomos H-O-Ti-O₂ pasa de 67,4° a 4,5°. Es en esta nueva conformación geométrica que la segunda molécula de CH₃NH₂ interaccionaría con el HP Co-OH-Ti. Por otro lado, cuando ocurre primero la interacción con el HP, la geometría local del Co(III) cambia (ver Figura 6b). El Co(III) se acerca más a la superficie por lo que aumenta la distancia Co-Oax de 1,76Å a 1,86 Å y el ángulo Oax-Co-O1 pasa de 112,2° a 92,4°. Además de estos cambio, el ángulo O1-Co-O2 se abre exponiendo más la Co(III), lo que facilita la interacción con la base de Lewis.

4. Conclusiones

En este trabajo se realizaron cálculos tipo ONIOM con el funcional m06 para el alto nivel y el campo de fuerza universal UFF para el bajo nivel a fin de determinar el efecto del Ti sobre el Co(III) en el catalizador de CoTiAPO-5. Los resultados mostraron que no existe una influencia electrónica importante del Ti sobre la acidez del Co(III) ya que las energías de interacción Co-NH₃ son muy similares tanto para el catalizador CoTiAPO-5 como para el CoAPO-5. Por otro lado, se encontró que los enlaces tipo puente de hidrógeno entre los H de la base y los O de la superficie juegan un papel importante entre las bases estudiadas aquí y los sitios ácidos tanto de Brønsted como de Lewis. El CH₃OH, por ser una base de Lewis más débil que el CH₃NH₂ interacciona más débilmente con el Co(III) que la amina.

Cuando se adsorben 2 moléculas de CH₃NH₂ se observa un efecto sinérgico es decir, la energía total de interacción es mayor que la suma de las energías de las interacciones individuales. Esto es debido, posiblemente, a la deformación estructural sufrida por el CoTiAPO-5 después de la adsorción de la primera molécula de CH₃NH₂ lo cual favorece la adsorción de una segunda molécula. Este tipo de mecanismo de sinergia Brønsted/Lewis ya ha sido reportado por otros autores en el caso del catalizador Ga/ZSM-5 [15] y para zeolitas desaluminizadas [17, 18]. En este trabajo se reporta, por primera vez, la sinergia Brønsted/Lewis para la acidez superficial del catalizador CoTiAPO-5.

Agradecimientos

El Autor desea agradecer al Dr. David S. Coll Jefe del Laboratorio de Nuevos Materiales del Centro de Química del IVIC por el tiempo de maquina prestado sin el cual no hubiese sido posible este trabajo.

Referencias

1. M. Hartmann, L. Kevan, Chem. Rev. 99 (1999) 636-663.
2. B. M. Weckhuysen, R. R. Rao, J. A. Martens, R. A. Schoonheydt, Eur. J. Inorg. Chem. (1999), 565-577.
3. E. BabuĚrek, J. Nováková, Appl. Catal. A:General 185 (1999) 123-130.
4. G. Kuriakose, J.B. Nagy, N. Nagaraju, Catal. Comm. 6 (2005) 29-35.
5. M. Popova, Ch. Minehev, V. Kanazirevva, React.Kinet. Catal.Lett. 63(2) (1998) 379-384.
6. M. Mortén, [Ł. Mentel, A. Lazzarini, I. A. Pankin, C. Lamberti, S. Bordiga, V. Crocellá, S. Svelle, K. P. Lillerud, U. Olsbye, Chem. Phys. Chem. 19 (2018) 484-495.
7. X. Hu, L. Yuan, S. Cheng, J. Luo, H. Sun, S. Li, L. Li, C. Wang, Catal. Comm. 123 (2019) 38-43.
8. A. Alfayate, C. Márquez-Álvarez, M. Grande-Casas, B. Bernardo-Maestro, M. Sánchez-Sánchez, J. Pérez-Pariente, Catalysis Today 213 (2013) 211-218.
9. S. Lee, R. Raja, K. D. M. Harris, J. M. Thomas, B. F. G. Johnson, G. Sankar, Angew. Chem. Int. Ed. 42 (2003) 1520 - 1523.
10. W. Hefang, Y. Wang, W. Liu, H. Cai, J. Lv, J. Liu, Micro. Meso. Mat. 292 (2020) 109757.

11. P. Concepción, J. M. López-Nieto, *Catal. Comm.* 2 (2001) 363-367.
12. R. M. Leithall, V. N. Shetti, S. Maurelli, M. Chiesa, E. Gianotti, R. Raja, *J. Am. Chem. Soc.* 135(8) (2013) 2915–2918.
13. D. Liu, B. Zhang, X. Liu, J. Li, *Catal. Sci. Technol.*, 5 (2015) 3394-3402.
14. A. F. Masters, J. K. Beattie, A. L. Roa, *Catal. Letters*, 75(3-4) (2001) 159-162.
15. P. Gao, Q. Wang, J. Xu, G. Qi, C. Wang, X. Zhou, X. Zhao, N. Feng, X. Liu, F. Deng, *ACS Catal.* 8(1) (2018), 69–74.
16. S. Li, A. Zheng, Y. Su, H. Zhang, L. Chen, J. Yang, C. Ye, F. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* 129(36) (2007) 11161-11171.
17. Z. Yu, S. Li, Q. Wang, A. Zheng, X. Jun, L. Chen, F. Deng, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 22320–22327.
18. Y. Chu, Xi. Yi, C. Li, X. Sun, A. Zheng, *Chem Science* 9 (2018) 6470-6479.
19. J. Paterson, M. Potter, E. Gianotti, R. Raja, *Chem. Commun.* 47 (2011) 517–519.
20. M. E. Potter, K. McColl, F. Corà, A. B. Levy, R. Raja, *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 3474-3480.
21. M. E. Potter, A. J. Paterson, B. Mishra, S. D. Kelly S. R. Bare, F. Cora, A. B. Levy, R. Raja, *J. Am. Chem. Soc.* 137(26) (2015) 8534-8540.
22. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, K.R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Straroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavashari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N.J. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, V.C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, Rev. D. 01 Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2009.
23. Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.*, 120 (2008) 215-241.
24. Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Acc. Chem. Res.* 41(2) (2008) 157-167.
25. A. Sierraalta, R. Añez, D. S. Coll, P. Alejos, *Microporous Mesoporous Mater.* 292 (2020) 109732.
26. A. Sierraalta, R. Añez, E. Ehrmann, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 271 (2007) 185–191.
27. A. Sierraalta, R. Añez, L. Diaz, R. Gomperts, *J. Phys. Chem. A* 114 (2010) 6870–6878.
28. L. D. Soto, A. Sierraalta, R. Añez, M. A. C. Nascimento, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 8112–8123.
29. L. J. D. Soto, A. Sierraalta, Rafael Añez, M. A. C. Nascimento, *Appl. Catal. A: General* 526 (2016) 53–61.