

Avaliação teórica do processo de ativação do metano pelos óxidos de nióbio NbO_m^{n+} ($m = 1, 2$; $n = 0, 1, 2$)

Telles C Silva¹ (PG), Silvana Corrêa¹ (PG), Maíra dos S. Pires¹ (PG), Alexandre A. de Castro¹ (IC), Katia J. de Almeida¹ (PQ), Teodorico de C. Ramalho¹ (PQ), Elaine F. F. da Cunha^{*1} (PQ).

Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, 37.200-000. Lavras- MG – Brasil.

Palavras - chave: Óxidos de Nióbio, Metano, Cálculos Teóricos, Efeitos catalíticos.

Introdução

Óxidos de metais de transição são considerados como modelos protótipos de reações envolvendo processos oxidativos¹. Dessa maneira, o entendimento detalhado de sua estrutura eletrônica e molecular são de grande interesse na previsão de seu comportamento catalítico e sua reatividade química frente a moléculas orgânicas inertes que apresentam interesse industrial. Em particular, pode-se destacar a oxidação seletiva do metano a metanol por óxidos de metais de transição em fase gasosa².

Sendo assim, o presente estudo computacional pretende avaliar a capacidade dos óxidos de nióbio no processo de ativação do metano.

Resultados e Discussão

Cálculos de otimização e frequências foram realizados utilizando pseudo-potenciais efetivos (ECPs) relativísticos para os metais de transição nos níveis B3LYP e CCSD(T). Para os átomos de oxigênio e carbono foram utilizados um conjunto de base polarizada estendida do tipo 6-311++G(d, p). As análises de ligação foram realizadas utilizando o modelo de átomos em moléculas de Bader (AIM) e cálculos de orbitais de ligação natural (NBO). Todos os cálculos foram realizados no programa Gaussian 2009, com exceção dos cálculos AIM2000. Posteriormente, estudamos o mecanismo de inserção oxidativa dos óxidos de nióbio para a ligação do metano, analisando todas as possibilidades dos percussores moleculares, estado de transição e produtos de reação. Os intermediários de reação e os estados de transição foram caracterizados por cálculos de frequências vibracionais.

De acordo com os nossos resultados, ocorre uma diminuição dos comprimentos de ligação ao longo da série dos monóxidos e dióxidos. As frequências vibracionais calculadas estão em boa concordância com os valores experimentais para os óxidos de Nióbio³.

De acordo com os cálculos de NBO, uma maior contribuição é observada para o orbital 4d nas ligações químicas do monóxido e 5s para o dióxido.

Os cálculos de AIM, o ponto crítico de ligação (BCP) está localizado no centro da ligação dos óxidos de nióbio, os parâmetros de AIM encontrados apontam um caráter iônico e covalente parcial das ligações desses óxidos.

A interação eletrostática inicial entre o metano e os óxidos de nióbio com base nos valores de energia de ligação é favorecida pelo aumento de ligantes oxo coordenados ao centro do metal e pelo aumento de sua carga sobre o centro metálico.

As energias da inserção oxidativa dos óxidos de nióbio na ligação C-H do metano são mostradas na tabela 1.

Tabela 1. Energias de barreiras de ativação (ΔE_{act}) e energias de reação ($\Delta E_{\text{reação}}$) em Kcal/mol para a inserção oxidativa dos óxidos de nióbio na ligação C-H do metano.

Espécies	ΔE_{act}		$\Delta E_{\text{reação}}$	
	B3LYP	CCSD(T)	B3LYP	CCSD(T)
NbO	35.71	36.47	-23.36	-27.09
NbO ⁺	20.28	26.13	-24.51	-30.20
NbO ²⁺	18.26	21.67	-29.45	-47.76
NbO ₂	90.39	91.05	19.19	14.42
NbO ₂ ⁺	83.45	81.98	22.23	33.20
NbO ₂ ²⁺	81.11	80.33	40.84	57.70

Os resultados da barreira de ativação indicam, que o aumento do número de ligantes oxo ao centro do metal não favorecem a habilidade cinética da ativação de metano. No que diz respeito à termodinâmica da reação, pode-se observar que a reação do monóxido de nióbio com o metano é exotérmica e endotérmica para o dióxido.

Conclusões

Os resultados teóricos indicam que a cinética dos processos de ativação do metano não é favorecida devido ao aumento de ligantes oxo coordenados ao metal. Entre os óxidos investigados, NbO²⁺ mostra melhores condições termodinâmicas e cinéticas para reagir com o metano em fase gasosa.

Agradecimentos

DQI-UFLA, CAPES.

¹ Roithova, J.; Schoder, D. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1170.

² Schwarz, H.; Eller, K. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1121.

³ Ang, G.; Lai, S.; Chen, M. *J. Phys. Chem. A.* **2005**, *109*, 9514.