

Estudo da reação de C_4H_7Cl em zeólita Y: O efeito do cátion de compensação.

Alex P. A. dos Santos¹ (PG), Nilton Rosenbach Jr.¹ (PQ), Valter L. C. Gonçalves¹ (PG), Clayton M. Rosman¹ (IC), Rodolfo Lorençato¹ (IC), Marcelo Franco² (PQ) & Claudio J. A. Mota¹ (PQ)*
cmota@iq.ufri.br

1 - Universidade Federal do Rio de Janeiro - Instituto de Química - Cidade Universitária CT Bloco A, 21949-900, Rio de Janeiro, Brasil, Laboratório de Reatividade de Hidrocarbonetos e Catálise Orgânica (LARHCO).

2 - Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - Departamento de Estudos Básicos e Instrumentais, Praça Primavera, 40, 45700-000, Itapetinga, Bahia, Brasil.

Palavras Chave: zeólita, carbocátions, ONIOM.

Introdução

Zeólitas são aluminossilicatos utilizados principalmente pela indústria petroquímica como catalisadores, em reações de craqueamento, isomerização, alquilação, etc. Embora os mecanismos desses processos sejam racionalizados em termos de intermediários carbocatiônicos, essas espécies raramente são observadas na superfície de zeólitas. Ao contrário, a maior parte dos estudos indica que espécies covalentes, denominadas alcóxidos, são termodinamicamente mais estáveis que carbocátions simples, e observadas como intermediários persistentes nos poros e cavidades de zeólitas.

Nosso grupo tem utilizado halogenetos de alquila e zeólitas trocadas como íons metálicos para estudar a formação de carbocátions e alcóxidos em zeólitas. Recentemente, nós observamos o rearranjo de cloreto de metilciclopropila em NaY. Os resultados foram interpretados em termos da formação do cátion biciclobutônio ($C_4H_7^+$), que pode sofrer um ataque nucleofílico em três posições diferentes, formando cloreto de ciclobutila, homoalila e o próprio cloreto de metilciclopropila, por retorno interno. Nós observamos também uma reação de substituição nucleofílica inédita, denominada *halogen switch reaction* (HSR), que reforça a hipótese de formação de carbocátions no interior das cavidades de zeólitas.

Neste estudo, nós avaliamos o efeito da presença de espécies monoméricas MCl (onde M = Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} e Ca^{2+}) sobre a estabilidade de cátion biciclobutônio (1) e dos alcóxidos ciclobutil (2), homoalil (3) e metilciclopropil (4) formados a partir da reação entre C_4H_7Cl e zeólitas Y trocadas com íons metálicos (Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} e Ca^{2+}), utilizando o método ONIOM. O agregado molecular foi dividido em duas camadas (*high* e *low layer*), de modo que os átomos do modelo e da cadeia hidrocarbônica (*high layer*) foram descritos pelo método PBE1PBE/6-31G(d,p), enquanto os demais átomos da cavidade zeolítica (*low layer*) foram descritos pelo método semi-empírico MNDO.

Resultados e Discussão

Os resultados mostram que a estabilidade do cátion biciclobutônio não é afetada pelo contra-íon da zeólita (tabela 1) de modo significativo, pois a energia dessa espécie é cerca de $12.0 \text{ kcal.mol}^{-1}$ maior que a dos respectivos alcóxidos na presença de qualquer uma das espécies monoméricas MCl (onde M = Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} e Ca^{2+}). Esse resultado reforça a hipótese de que interações locais (ligação hidrogênio) são tão ou mais importantes que efeitos eletrostáticos na estabilização de espécies carbocatiônicas adsorvidas em zeólitas.

Tabela 1. Estabilidade relativa (kcal.mol^{-1}) das espécies $C_4H_7^+$ adsorvidas em MCIY (onde M = Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} e Ca^{2+}).

Espécie	Energia	Espécie	Energia
Li^+	1 12,2	Be^{2+}	1 12,5
	2 0,2		2 0,8
	3 1,5		3 0,5
	4 0,0		4 0,0
Na^+	1 13,0	Mg^{2+}	1 11,5
	2 0,9		2 1,1
	3 2,2		3 0,9
	4 0,0		4 0,0
K^+	1 12,7	Ca^{2+}	1 8,5
	2 2,2		2 1,2
	3 0,9		3 1,5
	4 0,0		4 0,0

Conclusões

Os resultados mostram que o contra-íon de zeólitas trocadas com íons metálicos não afeta significativamente a estabilidade de espécies carbocatiônicas, reforçando a hipótese de que as interações locais (ligação hidrogênio) são tão ou mais importantes que efeitos eletrostáticos.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, CNPq, ANP.

¹ Franco, M.; Rosenbach, Jr. N.; Ferreira G. B.; Guerra, A. C. O.; Kover, W. B.; Turci, C. C.; Mota, C. A. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 1600.