

Dinâmica molecular *ab initio* de carbocátions adsorvidos em zeólitas.

Nilton Rosenbach Jr.(PQ)^{1,2}, Diego P. Kling (IC)¹, Maria Beatriz S. Mota (IC)¹ e Claudio J. A. Mota(PQ)^{1,3} (cmota@iq.ufrj.br)

1 - Universidade Federal do Rio de Janeiro - Instituto de Química - Cidade Universitária CT Bloco A, 21949-909, Rio de Janeiro, Brasil, Laboratório de Reatividade de Hidrocarbonetos e Catálise Orgânica (LARHCO).

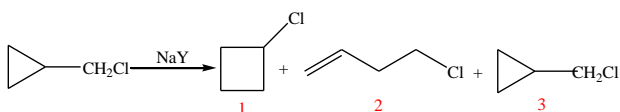
2 - Universidade Estadual da Zona Oeste - Avenida Manuel Caldeira de Alvarenga, 1203, 23070-200, Campo Grande, Rio de Janeiro, Brasil, Laboratório de Modelagem Molecular e Computacional (LMMC).

3 - INCT Energia e Ambiente, UFRJ, 21949-909, RJ, Brasil

Palavras Chave: Zeólitas, Carbocátions, Dinâmica molecular *ab initio*.

Introdução

O rearranjo de halogenetos de ciclopropilcarbinila em solução é bem conhecido na literatura.¹ A distribuição dos produtos é explicada em termos da formação do cátion biclobutônio ($C_4H_7^+$). Estudos com derivados de ciclopropilcarbinila marcados isotopicamente mostraram um equilíbrio degenerado entre os cátions biclobutônio e metilciclopropila. Recentemente, mostramos que cloreto de ciclopropilcarbinila é capaz de sofrer rearranjo na superfície de zeólitas trocadas com íons metálicos, conforme mostra o esquema a seguir.²



O resultado também foi explicado em termos da formação do cátion biclobutônio, que pode ser atacado nucleofilicamente em três posições distintas para dar cloreto de ciclobutila (1), alilcarbinil (2) e, o próprio cloreto de ciclopropilcarbinila (3). Estes resultados reforçam a hipótese de que carbocátions simples sejam intermediários em reações catalisadas por zeólitas.

Neste trabalho foram realizados estudos de dinâmica molecular *ab initio* do sistema $C_4H_7^+$ adsorvido em zeólita chabazita. Os cálculos, baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) e considerando-se a aproximação de Born-Oppenheimer, foram realizados no ensemble canônico NVT, utilizando-se o funcional GGA PW91 e funções de base do tipo onda plana. As trajetórias de 0,5 ps foram determinadas a 50, 150 e 300 K, utilizando-se termostato de Nosé-Hoover e passos de integração de 1 fs. O sistema molecular utilizado na simulação se limitou ao cátion biclobutônio inserido em uma célula unitária da zeólita chabazita contendo 36 átomos.

Resultados e Discussão

Os resultados mostram que o biclobutônio tem mobilidade dentro da cavidade zeolítica e, no intervalo de tempo de 0,5 ps, é capaz de isomerizar

ao cátion metilciclopropila nas trajetórias calculadas a 150 e 300 K. Porém, a 50 K, essa conversão não é observada. A figura 1 mostra as estruturas de ambos os carbocátions observadas na trajetória determinada a 300K. Esses resultados ressaltam o caráter fluxional do cátion $C_4H_7^+$, indicando que a barreira de energia associada à inter-conversão entre os isômeros é relativamente pequena na superfície da zeólita chabazita, em condições de temperatura ambiente. Assim, os resultados de dinâmica *ab initio* suportam os estudos experimentais que mostram o rearranjo de halogenetos de metilciclopropila na superfície de zeólitas.

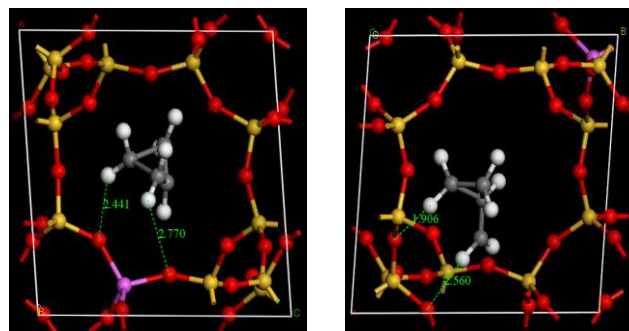


Figura 1. Estruturas dos cátions biclobutônio (esquerda) e metilciclopropila (direita) observadas na trajetória determinada a 300 K.

Conclusões

Os estudos de dinâmica molecular *ab initio* do sistema $C_4H_7^+$ adsorvido em chabazita mostram que o cátion biclobutônio encontra-se em equilíbrio com o cátion metilciclopropila em condições de temperatura ambiente, sendo o íon carbônio a espécie mais estável.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e a FAPERJ pelo apoio financeiro.

¹ Roberts, J. D.; Mazur, R. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 2509.

² Franco, M.; Rosenbach, N.; Ferreira, G. B.; Guerra, A. C. O.; Kover, W. B.; Turci, C. C.; Mota, C. J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 1592-1600.