

Estudo Teórico da Inserção de Carbenos em Zeólitas. Síntese de Novos Materiais Híbridos Orgânicos/Inorgânicos

Maria Beatriz S. Mota (IC)¹, Nilton Rosenbach Jr.(PQ)^{1,2} e Claudio J. A. Mota(PQ)¹ (cmota@iq.ufrj.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 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, Carbenos, ONIOM-DFT.

Introdução

Carbenos são espécies neutras e divalentes do carbono que possuem um par de elétrons não compartilhado. Estas espécies apresentam dois estados de spin: singlete e triplete. Embora as reações de inserção de carbenos em ligações C-H sejam potencialmente importantes em síntese orgânica, dada sua capacidade de formar ligações C-C, a baixa seletividade limita as aplicações.

Neste trabalho foram utilizados métodos de modelagem molecular para avaliar a viabilidade termodinâmica da inserção de carbenos em zeólitas, tendo-se em vista a elaboração de novos materiais híbridos, que poderão apresentar propriedades singulares para uso em adsorção e catálise..

Os cálculos foram realizados utilizando-se o método ONIOM.² Esse método permite que o agregado molecular seja dividido em duas camadas (*high* e *low layer*). Os átomos do sítio de inserção e da estrutura carbênica (*high layer*) foram descritos pelo método DFT M062x/6-31G(*d,p*) para os cálculos de otimização e B3LYP/6-31G(*d,p*) para os cálculos de frequência, enquanto os demais átomos da cavidade zeolítica (*low layer*) pelo método semi-empírico MNDO, para os cálculos de frequência, e pelo método semi-empírico PM6 para cálculos de otimização. Um modelo correspondente a duas supercavidades da zeólita Y acopladas contendo 288 átomos foi utilizado nos cálculos, sendo possível avaliar eventuais diferenças estruturais na posição em que o carbeno se insere.

Resultados e Discussão

A inserção do metileno (CH₂) foi investigada em quatro tipos de ligações Si-O e Al-O distintas, conforme mostrado na figura 1. Observa-se ainda nesta figura a inserção do metileno na posição *d*, causando uma distorção significativa da rede cristalina da zeólita, de modo a minimizar os efeitos estéricos. O mesmo ocorre nas demais posições.

As entalpias de inserção foram determinadas em relação às espécies de partida (metileno e modelo representativo da zeólita Y) em fase gasosa. Os resultados são apresentados na tabela 1.

Os cálculos mostram que as inserções de metileno em ligações Si-O (inserções em *a* e *d*) são

termodinamicamente mais favoráveis que em ligações Al-O (inserção em *c*). A inserção em ligações Si-O próximas ao sítio protônico (*d*) é ainda mais favorável. A inserção na ligação Al-O adjacentes ao sítio protônico (*b*) resultou na formação de uma espécie metóxido adsorvida, pelo ataque e inserção na ligação OH. Este processo foi o mais favorecido termodinamicamente indicando que as zeólitas protônicas não são as mais indicadas para se realizar a inserção do carbeno.

Também foram realizados cálculos para a inserção de outros carbenos na zeólita, sendo obtidos resultados similares.

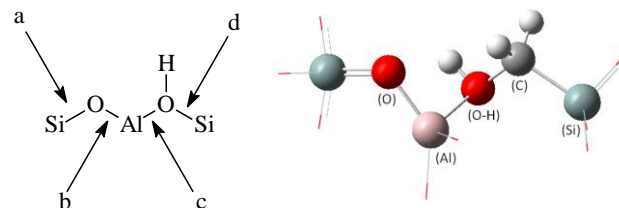


Figura 1. Posições de inserção (esquerda) e estrutura do metileno inserido na posição *d* (direita).

Tabela 1. Entalpia de inserção de metileno em ligações Si-O e Al-O da zeólita Y (kcal.mol⁻¹).

Posição	ΔH de inserção
a	-64,3
b	-103,9
c	-27,0
d	-71,4

Conclusões

Os estudos teóricos mostraram que a inserção de carbenos em zeólitas é termodinamicamente viável, ocorrendo preferencialmente em ligações Si-O adjacentes ao sítio protônico.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e FAPERJ pelo apoio financeiro.

¹ Kirmse, W. *Carbene Chemistry*, AP, New York, 1971.

² Dapprich, S.; Komáromi, I.; Byun, K. S.; Morokuma, K.; Frisch, M. J.; *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1999**, *1*, 461.