

Formação do Cátion Biciclobutônio em Zeólitas Ácidas e Amoniacal.

Hugo A. Arca (PG)¹, Igor Ferreira (IC)¹, Gabriel C. Gomes (IC)¹ e Claudio J. A. Mota(PQ)^{1,2} (cmota@iq.ufri.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 - INCT Energia e Ambiente, UFRJ, 21949-909, RJ, Brasil

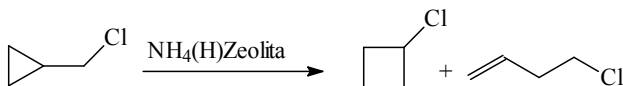
Palavras Chave: Zeólitas, Carbocátions, cinética.

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 biciclobutônio (C₄H₇⁺). Recentemente, mostramos que o cloreto de ciclopropilcarbinila é capaz de sofrer rearranjo na superfície de zeólitas trocadas com cátions metálicos.² Entretanto, as zeólitas são usadas como catalisadores na indústria em sua forma protônica, ácida.

A forma ácida das zeólitas é normalmente obtida a partir da calcinação da forma amoniacal. Há liberação de amônia e formação da zeólita protônica, que possui sítio ácido de Bronsted.

Neste trabalho realizamos estudos cinéticos sobre o rearranjo do cloreto de ciclopropil carbinila sobre zeólitas Y e Beta na forma amoniacal e ácida, de forma a termos indicações sobre a formação de carbocátions nestas zeólitas.



Esquema 1: Rearranjo do cloreto de ciclopropilcarbinila sobre zeólitas amoniacal e ácida.

A zeólita Beta (Si/Al 14) foi obtida comercialmente na forma amoniacal e a zeólita Y desaluminizada (Si/Al = 5) foi obtida por tratamento com hexafluor-silicato de amônio.³ A forma ácida de ambas as zeólitas foi obtida por calcinação em mufla a 550 °C por duas horas. Os experimentos cinéticos foram feitos em um balão encamisado para controle de temperatura. A cinética foi obtida analisando-se alíquotas do meio reacional a intervalos de tempo regulares, por cromatografia em fase gasosa. As constantes cinética foram usadas para a determinação dos parâmetros de ativação.

Resultados e Discussão

A tabela 1 mostra os parâmetros de ativação (E_a, ΔH[‡] e ΔS[‡]) para as zeólitas estudadas. Nota-se que as zeólitas ácidas apresentam uma maior energia ou entalpia de ativação que as zeólitas amoniacais de

mesma estrutura cristalina. Por outro lado, a entropia de ativação foi significativamente maior nas zeólitas amoniacais, indicando que há um considerável reordenamento no sistema para chegar ao estado de transição.

Tabela 1: Parâmetros de ativação para o rearranjo de zeólitas amoniacal e ácida. Energias em kcal.mol⁻¹ e entropia em cal.K⁻¹.mol⁻¹

Zeólita	E _a	ΔH [‡]	ΔS [‡]	ΔG ^{‡a}
NH ₄ Beta	14,4	13,8	-36,6	24,8
HBeta	16,9	16,2	-28,0	24,6
NH ₄ Y	13,8	13,2	-37,4	24,4
HY	19,6	19,0	-25,3	26,6

^a Calculated at 298 K.

Os resultados mostram que a energia livre de Gibbs de ativação a 298 K (ΔG[‡]) para a ionização do cloreto de ciclopropilcarbinila é muito parecida nas zeólitas Beta e NH₄Y. O termo entálpico se contrapõe ao termo entálpico e apenas na zeólita HY o ΔG[‡] fica mais alto. Isto pode explicar porque as zeólitas ácidas são mais ativas em temperaturas mais altas, pois a contribuição do termo TΔS[‡] é menor.

Não está claro se ocorre protonação do cloreto de ciclopropilcarbinila nas zeólitas ácidas. Estudos preliminares de efeito cinético isotópico sugerem que ocorre a protonação, explicando assim o maior valor de entalpia de ativação em relação às zeólitas amoniacais.

Conclusões

Os estudos mostraram que o rearranjo do cloreto de ciclopropilcarbinila sobre zeólitas amoniacais envolve uma menor entalpia de ativação e maior entropia de ativação em relação a zeólita protônicas.

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.

³ Garralon, G.; Fornés, V.; Corma, A. *Zeolites* **1988**, 8, 268.