

## A natureza dos intermediários envolvidos nas reações catalisadas por zeólitas: Efeito da razão silício/alumínio (SAR).

Diego P. Kling (IC)<sup>1</sup>, Nilton Rosenbach Jr.(PQ)<sup>1,2</sup>, Alex P. A. dos Santos (PG)<sup>1</sup>, Maria Beatriz dos Santos Mota (IC)<sup>1</sup> e Claudio J. A. Mota(PQ)<sup>1</sup> ([cmota@iq.ufrj.br](mailto: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).

Palavras Chave: Zeólitas, Carbocátions, ONIOM-DFT.

### Introdução

As zeólitas são os principais catalisadores da indústria petroquímica. Sua importância se deve, sobretudo, à sua capacidade de catalisar diversas reações químicas. Embora os mecanismos dessas reações 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 mais estáveis e constituem intermediários persistentes na superfície de zeólitas.

Estudos teóricos recentes mostram que carbocátions simples podem ser intermediários discretos em reações catalisadas por zeólitas, porém sua estabilidade é relativamente menor que a dos respectivos alcóxidos. Entretanto, esses estudos utilizam modelos com elevada razão silício/alumínio (SAR) e, portanto, baixa polaridade, negligenciando possíveis efeitos de uma rede cristalina mais polar.<sup>1</sup>

Neste trabalho, o efeito da SAR sobre a estabilidade relativa do sistema *t*-butila/*t*-butóxido foi investigado através de métodos teóricos, utilizando-se um modelo representativo da zeólita Y contendo 288 átomos. Os cálculos foram realizados utilizando-se o esquema ONIOM, de modo que o sistema modelo/hidrocarboneto foi dividido em duas camadas: alta e baixa. Os átomos da camada alta foram descritos por métodos DFT (funcionais M062X e B97D) e funções de base 6-31G(*d,p*), enquanto os átomos da camada baixa foram descritos pelo método semi-empírico PM6.

### Resultados e Discussão

Os resultados explicitados na Tabela 1 mostram que os alcóxidos são mais estáveis que os carbocátions, porém o aumento da polaridade da zeólita (aumento do teor de alumínio) eleva significativamente a estabilidade do carbocátion, de modo que a diferença de energia entre o cátion *t*-butila e o alcóxido terciário diminui cerca de 30 kcal.mol<sup>-1</sup>. Esse efeito é ainda mais pronunciado na presença de um contra-íon alcalino (Na<sup>+</sup>). O

34<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

funcional B97D apresenta, comparativamente ao funcional M062X, as menores diferenças, considerando-se cada SAR. Possivelmente esse resultado se deve ao fato de que o funcional B97D é capaz de tratar interações dispersivas de longo alcance, ao contrário do funcional M062X, que descreve interações dispersivas de curto e médio alcance.

A partir desses resultados é possível extrapolar a tendência de estabilidade crescente de espécies carbocatiônicas adsorvidas em zeólitas, considerando-se o aumento da polaridade tanto em função da razão silício/alumínio quanto da presença de contra-íons metálicos na rede cristalina, de modo que a estabilidade de espécies carbocatiônicas sobrepuje a dos alcóxidos.

**Tabela 1.** Estabilidade relativa do sistema *t*-butila/*t*-butóxido adsorvido em um modelo da zeólita Y.

SAR	$\Delta H^*$ (kcal/mol)	
	M062X	B97D
83	43	37
11	21	16
11**	10	8

\* Diferença entre as entalpias do alcóxido (*t*-butóxido) e do cátion (*t*-butila).

\*\* Na presença de contra-íon Na<sup>+</sup>

### Conclusões

A estabilidade relativa do sistema *t*-butila/*t*-butóxido adsorvido em um modelo da zeólita Y foi investigada através de cálculos teóricos utilizando-se o esquema ONIOM. Os estudos mostram que o aumento da polaridade da rede cristalina (devido à diminuição da SAR ou pela incorporação de um contra-íon alcalino) resulta no aumento da estabilidade do carbocátion em relação ao alcóxido.

### Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, CNPq, ANP e FAPERJ pelo apoio financeiro.

<sup>1</sup> Tuma, C.; Sauer, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, 8, 3955.