

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA - DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA**

***REAÇÕES DE CARBOCÁTIONS EM ZEÓLITAS:***  
***REARRANJO DOS ÍONS BICICLOBUTÔNIO E BORNILA***

***Marcelo Franco***

**Orientadores**

**Cláudio J. A. Mota**

**Warner Bruce Kover**

**Rio de Janeiro**

**2008**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

***REAÇÕES DE CARBOCÁTIONS EM ZEÓLITAS:  
REARRANJO DOS ÍONS BICICLOBUTÔNIO E BORNILA***

**MARCELO FRANCO**

Instituto de Química – Doutorado em Ciências

Claudio J. A. Mota  
Orientador

Wanner Bruce Kover  
Co-Orientador

Rio de Janeiro  
2008

**REAÇÕES DE CARBOCÁTIONS EM ZEÓLITAS:  
REARRANJO DOS ÍONS BICICLOBUTÔNIO E BORNILA**

**MARCELO FRANCO**

Tese submetida ao corpo docente do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IQ/UFRJ), como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Aprovada por:

Prof. \_\_\_\_\_ - Orientador  
Claudio José de Araujo Mota (D.Sc.) – UFRJ/IQ

Prof. \_\_\_\_\_ - Co-Orientador  
Warner Bruce Kover (Ph.D.) – UFRJ/IQ

Prof. \_\_\_\_\_  
Juan Jacob Eduardo Humeres Allende (Ph.D.) – UFSC/IQ

Prof. \_\_\_\_\_  
Peter Rudolf Seidl (Ph.D.) – UFRJ/EQ

Prof. \_\_\_\_\_  
Cassia Curan Turci (Ph.D.) – UFRJ/IQ

Prof. \_\_\_\_\_  
Elizabeth Roditi Lachter(D.Sc.) – UFRJ/IQ

Prof. \_\_\_\_\_ - Suplente  
Joaquim Fernando Mendes da Silva (Ph.D.) - UFRJ/IQ

Rio de Janeiro 2008

Franco, Marcelo.

Reações de Carbocátions em zeólitas: Rearranjo dos Íons  
Biciclobutônio e Bornila.

Marcelo Franco. Rio de Janeiro: UFRJ/IQ/DQO, 2008.  
xi, 215 p.: il.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro,  
Instituto de Química, 2007.

1. Zeólita. 2. Carbocátions. 3. Rearranjos

Tese. I. Título. II. Tese (Doutorado -  
UFRJ/ IQ/DQO).

## Índice Geral

Resumo	VI
Abstract	VII
Nomenclatura	VIII
Agradecimentos	IX
<b>1 - Introdução</b>	
1.1 – Zeólitas	12
1.2 – Carbocátions	24
1.2.1 – Cátion Norbornila	29
1.2.2 – Cátion Bicyclobutônio	33
1.3 – Objetivos	41
<b>2 - Materiais e Metodologias</b>	
2.1 – Materiais	42
2.2 – Métodos	46
<b>3 - Resultados e Discussões</b>	
3.1 – Reações sob fluxo de nitrogênio	49
3.2 – Determinações Cinéticas	73
3.2.1 – Desidratação de álcoois	74
3.2.2 – Reações dos halogenetos de ciclopropilcarbinila e do ciclobutila	109
3.3 – Zeólita como solvente sólido	150
<b>4 – Conclusões</b>	156
<b>5 – Referências</b>	161
<b>6 – Índices de Tabelas</b>	175
<b>7 – Índices de Figuras</b>	177
<b>8 – Anexos</b>	185
<b>9 – Publicações Científicas</b>	196

## **Resumo**

Foram estudados o rearranjo e a substituição nucleofílica dos halogenetos de ciclopropilcarbinila e de ciclobutila sobre a zeólitas NaY à temperatura ambiente. Essas mesmas reações também foram estudadas em zeólitas impregnada com agentes nucleofílicos. As constantes cinéticas determinadas são consistentes com o modelo de ionização dos halogenetos e posterior formação do cátion biciclobutônio, seguido do retorno interno ou do ataque nucleofílico formando os halogenetos de ciclopropilcarbinila, ciclobutila e do alilcarbinila. Através das distribuições percentuais entre os produtos não se observou uma distribuição puramente cinética, onde há predominância dos isômeros cíclicos, nem a relação termodinâmica, que favorece a formação do halogeneto de alilcarbinila.

Foi observado um novo processo de substituição nucleofílica sobre zeólitas, envolvendo a troca de halogênios entre cloretos e brometos de diferentes estruturas. Esses resultados suportam a idéia que as zeólitas agem como solventes sólidos, permitindo a ionização e solvatação de espécies iônicas.

Foram determinadas as constantes cinéticas para as reações de desidratação do isoborneol e do 2-metil-2-pentanol. Observou-se a seguinte ordem crescente de atividade: NaUSY, Mordenita, HUSY e Beta. Esses resultados demonstraram que a desidratação é sensível a localização do sítio de Brønsted distribuídos na superfície da zeólita.

## ***Abstract***

The rearrangement and nucleophilic substitution of cyclopropylcarbinyll or cyclobutyl halide over NaY and NaY impregnated with a nucleophilic agent was observed at room temperature. The first-order kinetics is consistent with ionization to the bicyclobutonium cation, followed by internal return of the anion or nucleophilic attack by the impregnated nucleophilic to form cyclopropylcarbinyll, cyclobutyl and allylcarbinyll halides. Product distribution analysis revealed that neither a purely kinetic distribution, similar to what is found in solution, nor the thermodynamic ratio, which favors the allylcarbinyll halide, was observed. A new process of nucleophilic substitution is reported, namely halogen switch, involving alkyl chlorides and bromides of different structures. The reaction occurs inside the zeolite pores, due to the confinement effects and is an additional proof of carbocation formation on zeolites. The results support the idea that zeolites act as solid solvents, permitting ionization and solvation of ionic species.

The kinetic constants for the reactions of dehydration of isoborneol and 2-methyl-2-pentanol had been determined. The following increasing order of activity it was gotten: NaUSY, Mordenita, HUSY and Beta. These results had demonstrated that the dehydration is sensible the localization of the small farm of Brönsted distributed in the surface of the zeolite.



## ***Abreviaturas***

CPL - ciclopropilcarbinila

ACL – alilcarbinila

CBL – ciclobutila

BCB – biciclobutônio

EPD – sítio doador de pares de elétrons

EPA – sítio receptor de pares de elétrons

## **Agradecimentos**

Primeiramente a Deus, acredito que sem fé nada é possível.

Aos meus filhos Pamela, Dayana, Marcelo Junior, Bruno e Alysson, também aos meus filhos “agregados” Isabella, Rafaella, Luana e Marcio, a todos vocês pelos atuais e futuros cabelos brancos.

A meus pais Leonardo e Suely que sempre me incentivaram em todos os momentos da minha vida e aos meus irmãos.

Ao Prof. Claudio J. A. Mota e ao Prof. Warner Bruce Kover, que contribuíram para minha formação acadêmica-científica, pelo apoio, incentivo, orientação e amizade. Em especial ao Prof. Kover que considero o melhor professor que já conheci.

Aos professores da UEM – Universidade Estadual de Maringá, em especial a Rosana, Hioka e Florangela, obrigado pelos primeiros ensinamentos.

Aos colegas de UESB – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, obrigado pelo apoio e amizade: Alexilda, Silmara, Genebaldo, Baraquisio, José Soares, Maria Lucia, Eliane, José Rech, Carmem Lucia e tantos outros.

Aos colegas de laboratório pelo apoio e amizade: Nilton Rosenbach Jr., Alex A. Pires, Biank Gonçalves, Henrique C. Chagas e outros: Valter, Rogério, Paulo Henrique, Daniela... Aos funcionários e professores do PXQ e do IQ/UFRJ, sempre dispostos a ajudar.

A CAPES pela bolsa de estudos que tornou este trabalho possível.

*"O que você deixa para trás não é o que é gravado em monumentos de pedra, mas o que é tecido nas vidas de outros." (Péricles)*

*"A qualidade nunca se obtém por acaso; ela é sempre o resultado do esforço inteligente." (John Ruskin)*

*"A melhor maneira de nos prepararmos para o futuro, é concentrar toda a nossa imaginação e entusiasmo na execução perfeita do trabalho de hoje." (Dale Carnegie)*

## ***Em Especial***

Dedico este poema de E. E. Cummings, a Alessandra Honorato Benfica, uma pessoa muito especial, que considero a minha alma gêmea, a quem chamo tão carinhosamente de “***AMORE***”. Sua presença ao meu lado foi determinante para a finalização deste trabalho – Te amo

***Carrego seu coração comigo***

***Eu o carrego no meu coração***

Nunca estou sem ele

Onde eu for você vai,

Minha querida

E o que quer que faça

Eu faço por você,

Minha querida

Não temo o destino

Você é meu destino,

Meu doce

Não quero o mundo, pois,

Você é meu mundo,

Minha verdade

Eis o grande segredo que ninguém sabe:

Aqui está a raiz da raiz;

O broto do broto;

E o céu do céu,

De uma árvore chamada vida

Que cresce mais do que a alma pode esperar

Ou a mente pode esconder

E esse é o prodígio

Que mantém as estrelas a distância

***Carrego seu coração comigo***

***Eu o carrego no meu coração***

## *1 - Introdução*

As zeólitas são os principais catalisadores da indústria petroquímica. A natureza dos produtos foi o primeiro indício de que os processos catalisados por zeólitas envolvem mecanismos compatíveis com a química de carbocátions.

Entretanto diversas propostas alternativas surgiram na literatura. Porém, uma questão fundamental ainda não foi devidamente esclarecida; qual a natureza das espécies envolvidas nas reações catalisadas por zeólitas?

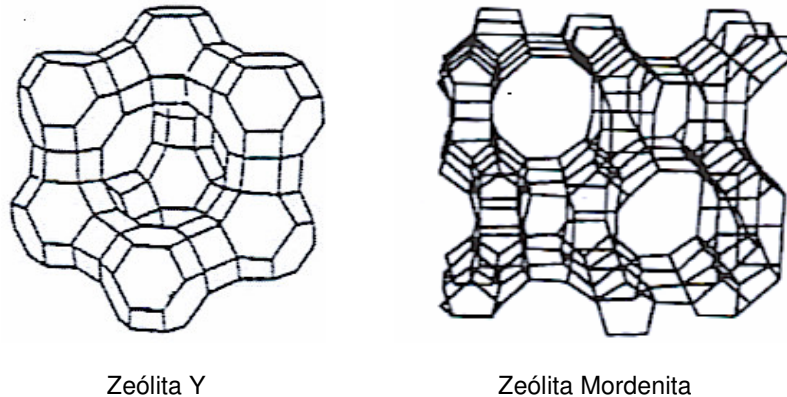
Inúmeros estudos experimentais se dedicam ao tema. Porém, a complexidade dos mecanismos e o número elevado de reações que ocorrem simultaneamente nos processos catalisados por zeólitas limitam as conclusões que podem ser extraídas desses trabalhos. Além disso, as diferenças entre as metodologias utilizadas nesses estudos redundam, muitas vezes, em valores experimentais controversos. Assim, as etapas mecanísticas envolvidas nos processos de ativação (iniciação) e conversão de hidrocarbonetos na superfície de catalisadores sólidos ácidos ainda permanecem ambíguas.

As questões mencionadas acima norteiam os objetivos deste trabalho, que, em síntese, procura compreender, a partir de uma perspectiva microscópica, os mecanismos através dos quais ocorre a formação das possíveis espécies envolvidas nas reações catalisadas por zeólitas.

## 1.1 – Zeólitas

Por volta de 1750 o mineralogista sueco Crönsted descobriu uma nova família de minerais que aparentemente ferviam ao serem aquecidos (GUISNET, 2004). Assim surgia o termo zeólita que deriva das palavras gregas *zeo* e *lithos* (pedra que “ferve”).

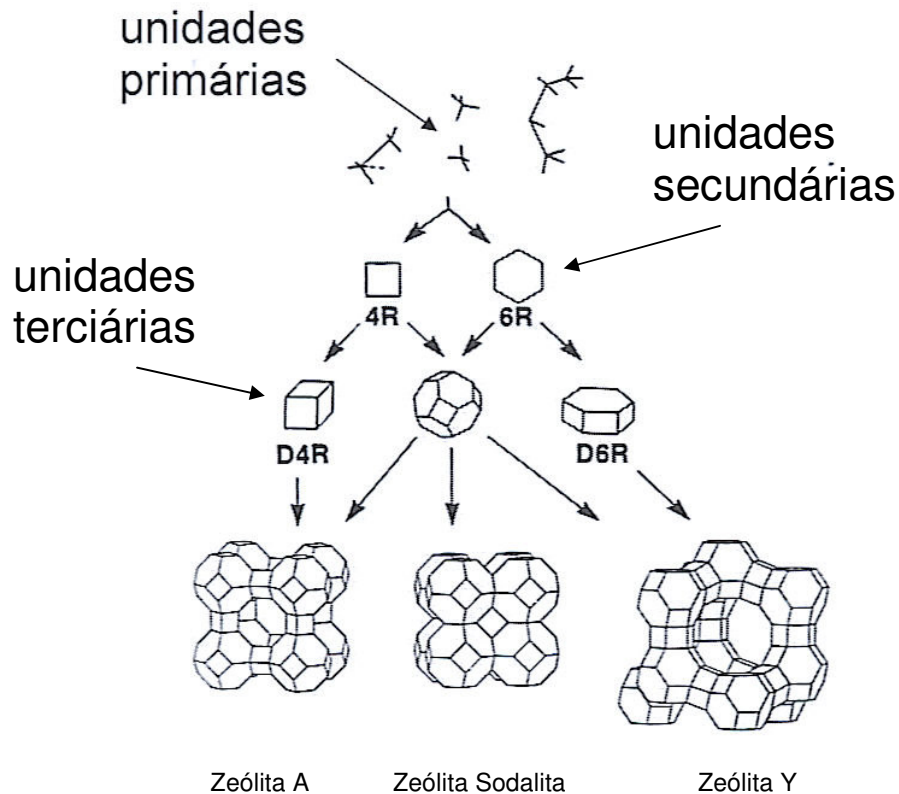
Suas aplicações industriais estão diretamente correlacionadas com a presença de poros, canais e em alguns casos cavidades, além de outras propriedades (RIBEIRO, 1984). Na figura 1.1.1 apresentamos duas diferentes estruturas zeolíticas.



**Figura 1.1.1** – Comparação entre a zeólita Y e a zeólita Mordenita.

A estrutura cristalina das zeólitas é originada pela associação entre as unidades de silício ( $\text{SiO}_4$ ) e de alumínio ( $\text{AlO}_4^-$ ) que são conectadas através dos

átomos de oxigênio (BRECK, 1974, VAUGHAN, 1988). Da união entre os tetraedros de silício e de alumínio surgem às unidades primárias (figura 1.1.2).



**Figura 1.1.2** – Modelo de estruturação das zeólitas A, Sodalita e Faujasite.

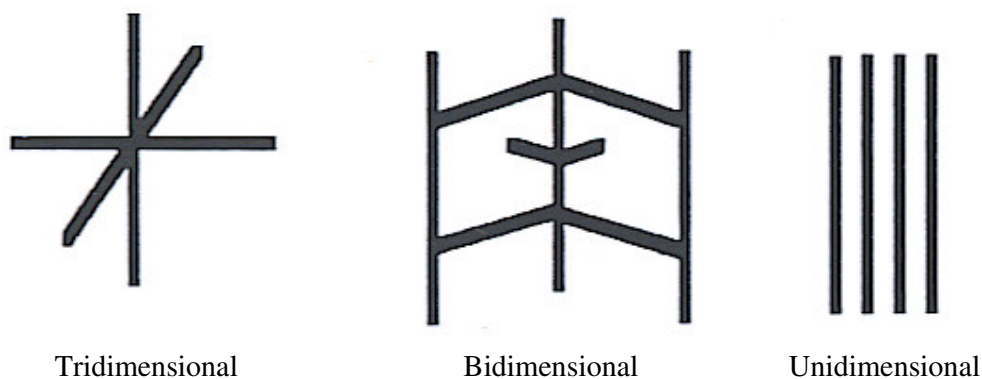
Conforme mostrado na figura 1.1.2, as unidades primárias se interconectam formando as unidades secundárias (4R e 6R). Diferentes combinações entre essas estruturas produzem as unidades terciárias (D4R e D6R). A interação entre as unidades terciárias produzem as estruturas zeolíticas (A, Sodalita, Y). O tipo de estruturação entre as unidades primárias, secundárias e terciárias depende das condições reacionais.

A distribuição espacial das unidades terciárias determina o diâmetro do poro desses materiais. Normalmente esses poros são classificados (tabela 1.1.1) de acordo com a quantidade de átomos de oxigênio (GUINET, 2004).

**Tabela 1.1.1** – Classificação das zeólitas em função do número de oxigênios na abertura de poro

<b>Classificação</b>	<b>Números de átomos de oxigênio</b>	<b>Diâmetro do poro</b>
<i>Pequeno</i>	6 – 8	4,3 Å
<i>Médio</i>	10	6,3 Å
<i>Grande</i>	12	7,5 Å

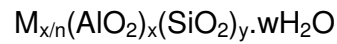
A principal característica dos materiais zeolíticos é a presença de canais, que podem ser classificados como unidimensionais (canais 1D), bidimensionais (canais 2D) ou tridimensionais (canais 3D) conforme apresentado na figura 1.1.3.



**Figura 1.1.3** – Classificação das zeólitas em função do tipo de canal (VAUGHAN, 1988).

O termo zeólita tem sido aplicado exclusivamente a materiais que contenham em média, pelo menos um átomo de alumínio por cela unitária. Outros materiais microporosos que não apresentarem este número mínimo de átomos de alumínio em sua estrutura são denominados de peneiras moleculares.

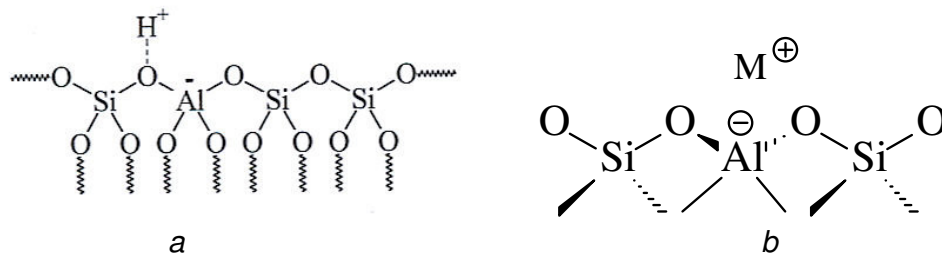
As zeólitas podem ser representadas através da seguinte expressão (SZOSTAK, 1989):



M = cátion de valência n

x+y = número total de tetraedros na cela unitária da zeólita

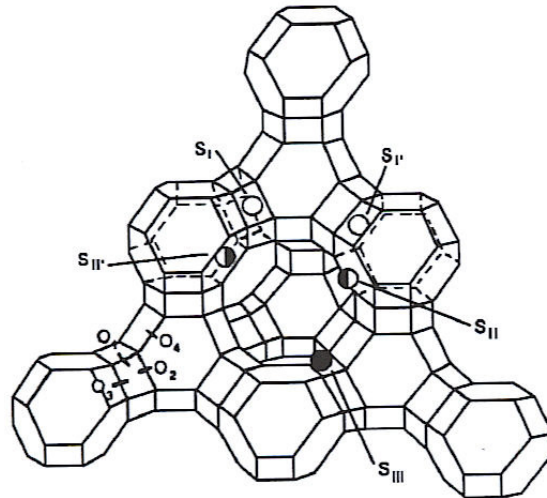
A presença do átomo de alumínio ( $AlO_4^-$ ) provoca um desequilíbrio eletrônico que é compensado pela presença de um cátion, (BRECK, 1974; MARTINS, 2006) que pode ser um próton ( $H^+$ ) ligado covalentemente à estrutura da zeólita (figura 1.1.4a) ou um cátion metálico ( $M^+$ ), cuja interação é primordialmente eletrostática (figura 1.1.4b).



**Figura 1.1.4** – Representação dos sítios ácidos de Brønsted (a) e de Lewis (b)

Sobre a superfície da zeólita Y (figura 1.1.5) podemos diferenciar a localização dos cátions metálicos ( $M^+$ ) (GIANNETO, 1990).





**Figura 1.1.5** – Localização dos sítios de coordenação em zeólitas do tipo faujasita.

O centro de coordenação designado  $S_I$  está localizado no centro geométrico do prisma hexagonal ( $D6R$ ). Usualmente os íons nesse sítio apresentam geometria octaédrica em função da disposição dos átomos de oxigênio no prisma. Esses centros costumam ser altamente ocupados pelos cátions metálicos.

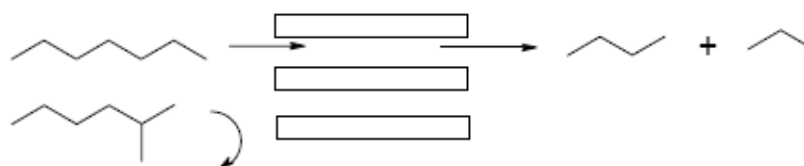
O sítio  $S_I'$  está na base do prisma hexagonal voltado para o interior da sodalita ( $\beta$ ). Os íons nesse centro estão ligados aos átomos de oxigênios da base do prisma. Os sítios  $S_I$  e  $S_I'$  nunca são ocupados simultaneamente num mesmo prisma, em decorrência da forte repulsão eletrostática entre os íons.

O sítio  $S_{II}$  localiza-se no centro da face do prisma hexagonal voltado para a supercavidade. Já o sítio  $S_{II}'$  encontra-se voltado para o interior da sodalita. Nesses centros os íons encontram-se tricoordenados aos átomos de oxigênios vizinhos. De forma análoga aos sítios  $S_I$  e  $S_I'$  a ocupação simultânea dos sítios  $S_{II}$  e  $S_{II}'$  não ocorre ao mesmo tempo.

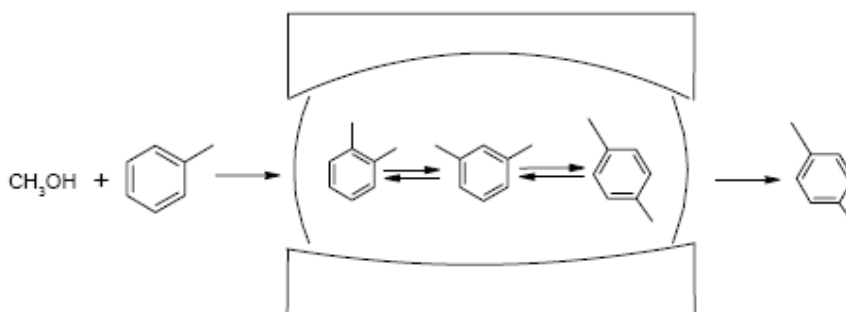
Alguns autores estabelecem ainda a existência de um quinto sítio,  $S_{III}$ , localizado sobre a face do anel do prisma hexagonal voltado para o interior da supercavidade. Nesse centro os íons também se encontram tricoordenados aos átomos de oxigênios.

Podemos destacar algumas características das zeólitas que são originadas de sua estrutura tridimensional:

- A abertura de poro com dimensões moleculares pré-definidas permite que somente moléculas com dimensões apropriadas se difundem para o interior da zeólita (GIANNETO, 1990);



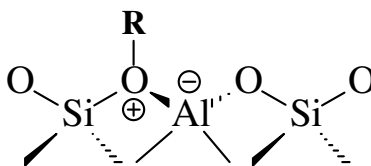
- A presença das cavidades no interior desses materiais por sua vez permite que somente algumas moléculas de produtos, com dimensões apropriadas, difundam para fora dos canais da zeólita (WEIZ, 1960);



- A capacidade de adsorção, acidez interna, troca iônica e grande estabilidade térmica são características determinadas pela estrutura zeolítica (CORMA, 1998; SEN, 1999).

Essas propriedades são responsáveis pelas diferentes aplicações das zeólitas como; a purificação e secagem de gases, processos de separação, abrandamento de águas industriais, tratamento de despejos amoniacais, suportes de fertilizantes, suportes de drogas medicinais, purificação de materiais biológicos, tratamento de despejos radioativos, tratamento de despejos inorgânicos, e catalisadores, entre outras (RIBEIRO, 1984; CUSUMANO, 1992).

Entretanto, o estudo sobre as espécies que estão envolvidas nessas reações catalisadas por esses materiais teve início somente na década de 1940, ao longo desses anos muitas evidências foram acumuladas, principalmente sobre a existência de espécies covalentes denominadas alcóxidos, que é caracterizada pela ligação covalente entre o carbono e o oxigênio da estrutura zeolítica (figura 1.1.6).

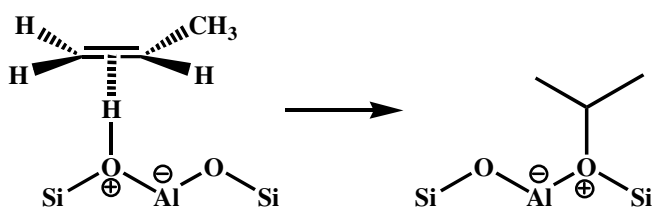


**Figura 1.1.6** – Representação da estrutura do alcóxido.

No estudo da ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  da reação entre o propeno e a zeólita HY foi observado um singleto em 83 ppm e outros na região

de 20 – 40 ppm. Esses sinais foram atribuídos aos carbonos metilênico e metílico, respectivamente (HAW, 2002).

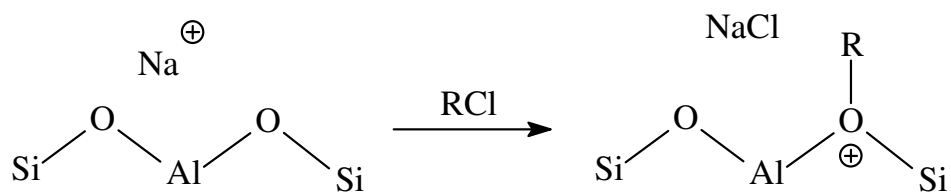
Em outro estudo utilizando a HZSM-5, os resultados foram condizentes com a formação de um complexo  $\pi$  entre propeno e o sítio ácido, à temperatura ambiente (figura 1.1.7). Propôs-se que esse complexo é imediatamente protonado e posteriormente convertido ao alcóxido (SPOTO, 1994).



**Figura 1.1.7** – Formação do alcóxido a partir do complexo  $\pi$ .

Os alcóxidos também foram observados nas reações dos halogenetos de alquila com as zeólitas trocadas com cátions metálicos. Quando os iodetos de metila e etila reagem sobre as zeólitas X e Y trocadas por céσιο se observou um singleto em 58 ppm e 68 ppm, sendo estes atribuídos pelos autores como os respectivos alcóxidos de metila e etila. O autor ainda propôs a formação de um complexo entre o halogeneto de alquila e o contra-íon da zeólita anterior à formação do alcóxido. (HAW, 1996, MURRAY, 1993).

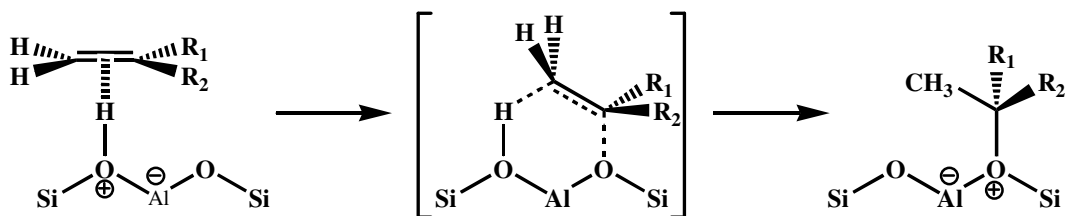
A espectroscopia de infravermelho foi utilizada para investigar as reações dos cloretos de butila com a zeólita Y trocadas com diferentes cátions metálicos (CORRÊA, 2002). Nesse caso, os autores observaram a conversão dos cloretos primários e secundários em seus respectivos alcóxidos (figura 1.1.8).



**Figura 1.1.8** – Formação do alcóxido a partir da reação de cloretos de alquila com a zeólita NaY.

Nesse mesmo trabalho, os autores não observaram a formação do alcóxido a partir do 2-cloro-2-metil-propano, neste caso a reação de eliminação foi a preferencial.

Essas discussões sobre os tipos de intermediários reacionais envolvidos nas reações catalisadas por zeólitas ganhou o âmbito teórico, em especial com o desenvolvimento dos métodos ab initio. O estudo teórico pioneiro de Kazansky em 1991 demonstrou que os alcóxidos são as espécies mais estáveis (figura 1.1.9).

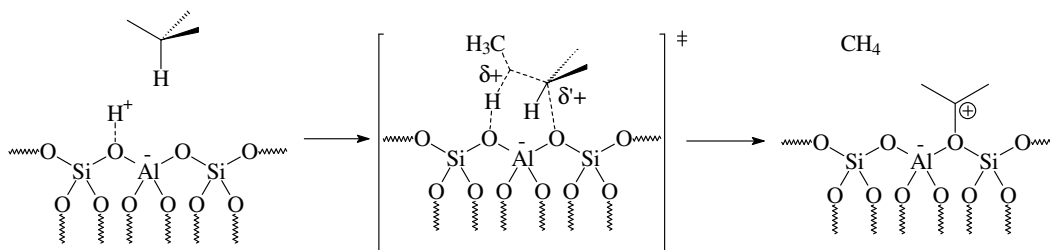


**Figura 1.1.9** – Modelo proposto para a protonação de olefina em zeólita.

Estudos teóricos posteriores (KAZANSKY, 1996) consolidaram essa hipótese, logo os carbocátions não foram considerados intermediários estáveis

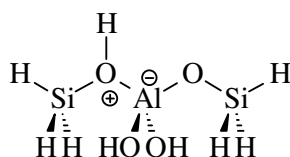
foram nas reações de hidrocarbonetos sobre zeólitas. Essa espécie não apresenta estrutura semelhante à observada em fase gasosa.

Considerando a teoria proposta por Kazansky, os carbocátions (estado de transição) se converteriam nos respectivos alcóxidos e estes seriam os intermediários nas reações catalisadas por zeólitas (figura 1.1.10).



**Figura 1.1.10** – Modelo de ionização por clivagem heterolítica da ligação C-C na superfície da zeólita.

Entretanto esses primeiros estudos teóricos utilizavam modelos finitos, os quais são pouco representativos para estrutura da zeólita. Em especial o cluster  $T_3$  (figura 1.1.11), que é formado por apenas dois tetraedros de silício e um de alumínio (MILAS, 2001).

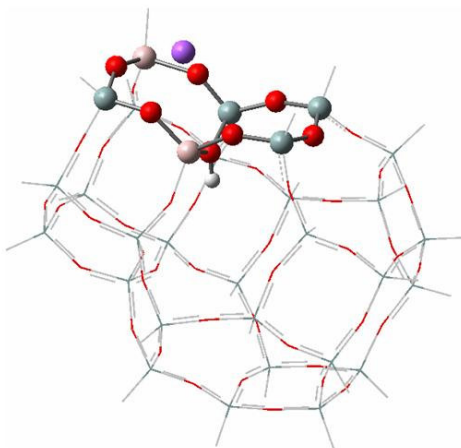


**Figura 1.1.11** – Modelo finito utilizado em cálculos *ab initio* para representar a estrutura da zeólita.

Esses modelos finitos ( $T_3$ ) apresentam algumas limitações como a de ignorar a estrutura cristalina da zeólita e negligenciar os efeitos eletrostáticos de longo alcance.

Com o desenvolvimento de novas metodologias teóricas se observou que o ambiente zeolítico é um fator importante para a estabilização dos carbocátions em zeólitas (SAUER, 2005; BORONAT, 2004).

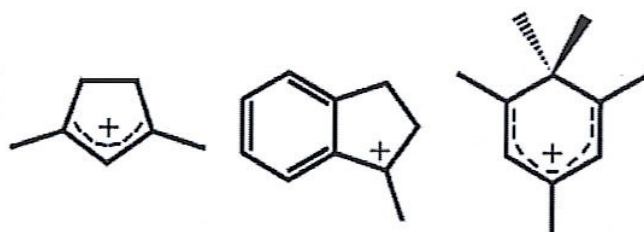
Essas novas metodologias são denominadas métodos híbridos, em geral, essa abordagem integra métodos teóricos mais sofisticados (ab initio ou DFT) e métodos teóricos menos eficientes (mecânica molecular ou semi-empíricos) no tratamento de sistemas moleculares complexos.



**Figura 1.1.12** – Modelo de zeólita utilizada no método híbrido (ROSENBACH, 2006).

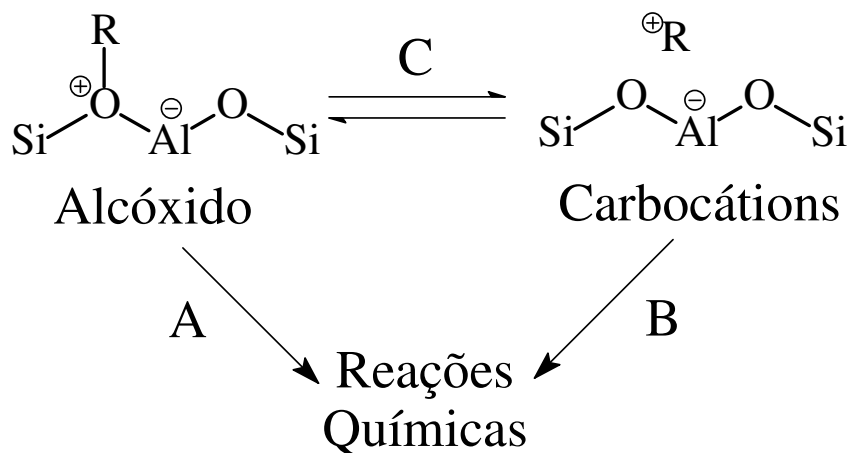
A aplicação dessa metodologia na zeólita Y pode ser explicada com auxílio da figura 1.1.12. Nesta os átomos em destaque são estudados por modelos teóricos mais avançados, enquanto que o restante da estrutura é analisado através de métodos teóricos menos eficientes (ROSENBACH, 2006).

Os carbocátions estabilizados por ressonância (figura 1.1.13) são rotineiramente detectados em estudos experimentais bem como por estudos teóricos (HAW, 1998; HAW, 2002; CLARK, 2003; SAUER, 2004)



**Figura 1.1.13** – Estruturas de espécies carbocatiônicas observadas em zeólitas.

Resumidamente podemos considerar que as reações catalisadas por zeólitas podem ser originadas através dos alcóxidos (figura 1.1.14A), ou a partir de carbocátions livres sobre a superfície das zeólitas (figura 1.1.14B). Além destas duas possibilidades ainda pode ocorrer um equilíbrio entre os alcóxidos e os carbocátions (figura 1.1.14C).



**Figura 1.1.14** – Possibilidades reacionais de hidrocarbonetos na superfície das zeólitas

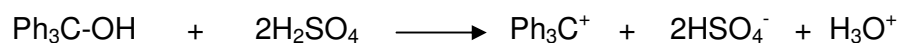
Portanto a presença de carbocátions como intermediários reativos sobre a superfície das zeólitas ainda é uma questão em aberto. Sobre esse ponto surge o nosso trabalho experimental. Ou seja, seria possível a existência de espécies carbocatiônicas sobre a superfície da zeólita?



## 1.2 – Carbocátions

O termo carbocátion designa todas as espécies catiônicas do carbono. Por volta de 1900, Gomberg, Baeyer e Waldem independentemente observaram que quando o cloreto de trifenilmetila é dissolvido em solventes apolares forma-se uma solução incolor enquanto que em solvente polares se observou uma coloração amarelada, além de se observar uma condutividade elétrica. Essas propriedades foram atribuídas ao cátion trifenilmetila ( $\text{Ph}_3\text{C}^+$ ).

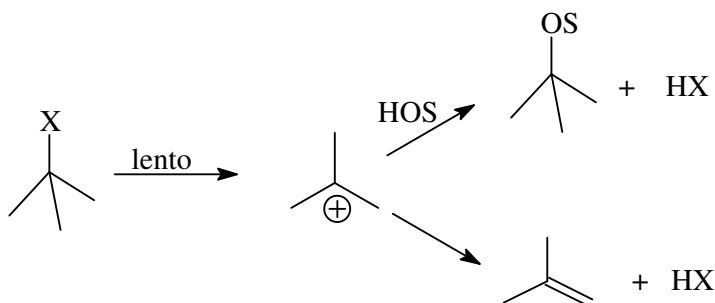
Por sua vez a solução de trifenilcarbinol em ácido sulfúrico concentrado (figura 1.2.1) produz uma solução colorida que apresenta um espectro de absorção idêntico ao da solução do cloreto de trifenilmetila em solventes polares (VOGEL, 1985; PRAKASH, 1997). Conseqüentemente em ambos os casos foi proposto à presença do íon triarilcarbênio ( $\text{Ph}_3\text{C}^+$ ).



**Figura 1.2.1** – Reação do trifenilcarbinol em ácido sulfúrico concentrado.

Hans Meerwein em 1922 estudando o rearranjo de Wagner, que consiste na transformação hidroclorato de canfeno a cloreto de isobornila, observou que a velocidade da reação está diretamente relacionada à constante dielétrica do solvente. Após outros trabalhos Meerwein conclui que essa isomerização não ocorre devido a migração do átomo de cloro, mas estaria relacionado com a formação de um intermediário catiônico (PRAKASH, 1997).

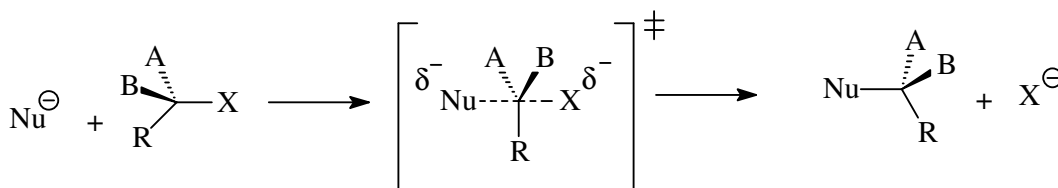
Na década de 1920, Ingold, Hughes e colaboradores estabeleceram o conceito de carbocátion a partir de estudos cinéticos e estereoquímicos sobre as reações de substituição nucleofílica no carbono saturado e reações de eliminação (figura 1.2.2).



**Figura 1.2.2** - Reações de substituição ( $S_N1$ ) e eliminação ( $E1$ ).

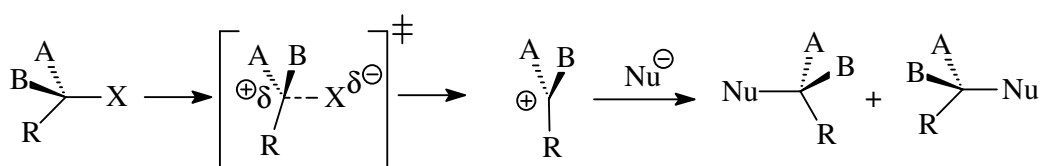
Em 1933, Hughes, Ingold e Patel foram os primeiros a proporem a existência de dois tipos de mecanismos que explica as reações de substituição nucleofílica sobre os haletos de alquila.

Primeiramente o mecanismo  $S_N2$  (substituição nucleofílica de segunda ordem) conforme figura 1.2.3. Esse modelo implica que a velocidade da reação é dependente das concentrações do substrato e do agente nucleofílico ( $Nu^\ominus$ ), além de implicar na inversão da configuração. (VOGEL, 1985)



**Figura 1.2.3** – Modelo do mecanismo para a reação de substituição  $S_N2$  (VOGEL, 1985).

No outro extremo encontramos o mecanismo  $S_N1$  (substituição nucleofílica de primeira ordem) este modelo implica que a velocidade da reação depende unicamente da concentração do substrato e não do agente nucleofílico ( $Nu^\ominus$ ). Neste caso a etapa lenta é envolve a formação do íon carbênio (figura 1.2.4). Esse intermediário tem a estrutura planar em função disso o ataque nucleofílico pode ocorrer igualmente em ambas às faces do carbocátion, devido a isto temos a racemização dos produtos (VOGEL. 1985).



**Figura 1.2.4** – Modelo do mecanismo para a reação de substituição  $S_N1$  (VOGEL, 1985).

Diversos autores contribuíram para o desenvolvimento dos conceitos básicos atuais sobre carbocátions entre estes citamos: P. D. Bartlett, C. D. Nenitzescu, S. Winstein, D. J. Cram, M. J. S. Dewar, J. D. Roberts, P. v. R. Schleyer, G. A. Olah entre muitos outros.

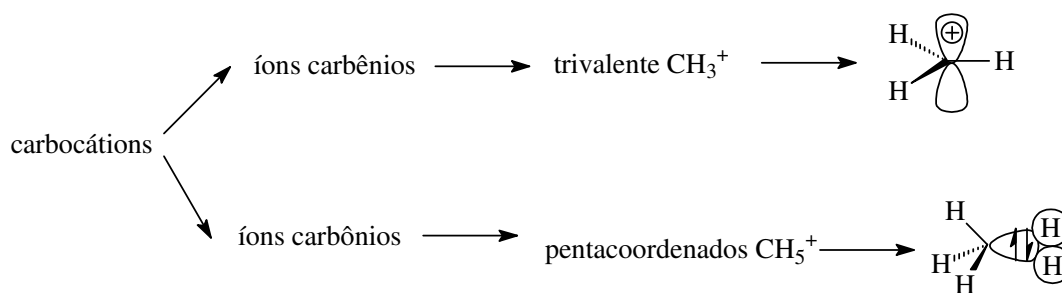
No início da década de 1960, Olah caracterizou com auxílio da ressonância magnética nuclear e da espectroscopia de infravermelho a existência do carbocátion terciário originado da reação do 2-fluor-2-metilpropano com o pentafluoreto de antimônio (OLAH, 1994).

O termo carbocátion pode ser subdividido em função da sua estrutura: os íons carbênio e os íons carbônio (MARCH, 1968):

Os íons carbênios são espécies trivalentes e contêm teoricamente um átomo de carbono eletro-deficiente, com hibridização  $sp^2$  e um orbital p vazio. O átomo de carbono catiônico nesta espécie tem apenas seis elétrons na sua

camada de valência. A estrutura dos íons carbênio pode ser descrita usando ligações de dois centros e dois elétrons (figura 1.2.5).

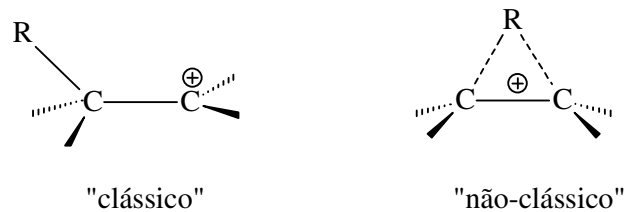
Enquanto que os íons carbênio não podem ser descritos por ligações de dois centros e dois elétrons, estes cátions necessitam do uso de uma representação especial uma vez que apresentam ligações de três centros e dois elétrons. Nestas espécies o átomo de carbono tem o seu octeto eletrônico completo, o que justifica o uso da terminação “ônio” (figura 1.2.5).



**Figura 1.2.5** – Diferenciação estrutural dos carbocátions: íons carbênio e íons carbônio.

Atualmente o termo carbocátion designa tanto as espécies tricoordenadas ou “clássicas” (íons carbênios), quanto às espécies pentacoordenadas ou “não-clássicas” (íons carbônios).

Basicamente, a diferença entre ambos está na geometria desses compostos. No primeiro caso, “clássico”, a densidade de carga positiva está localizada sobre um átomo de carbono, enquanto que no segundo caso, “não-clássico”, a densidade de carga positiva se encontra distribuída entre outros átomos de carbono (figura 1.2.6).

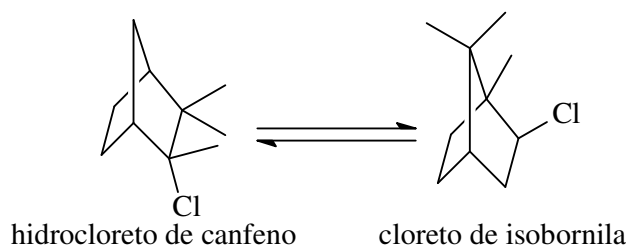


**Figura 1.2.6** - Diferença entre os Carbocátions Clássico e Não-Clássico.

De acordo com Prakash em 2006, o termo não-clássico foi primeiramente utilizado por Roberts em 1951, quando o autor estudou a estrutura do cátion biciclobutônio. Porém, o primeiro a descrever o comportamento desse tipo de compostos foi Winstein em 1949, ao explicar sobre a reatividade de certos compostos derivados de norbornila.

### 1.2.1 – Cátion Norbornila

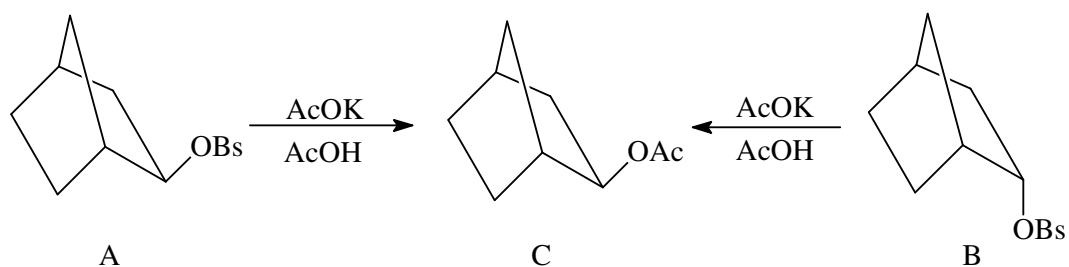
Na década de 1920, Hans Meerwein e van Emster estudaram a transformação do hidrocloreto de canfeno a cloreto de isobornila (figura 1.2.7).



**Figura 1.2.7** - Representação do rearranjo de Wagner-Meerwein.

Os autores demonstraram que a velocidade da reação é sensível a polaridade do solvente ou a presença de ácidos de Lewis. Desta forma eles demonstraram que essa reação envolve a presença de um intermediário catiônico (Reichardt, 1988).

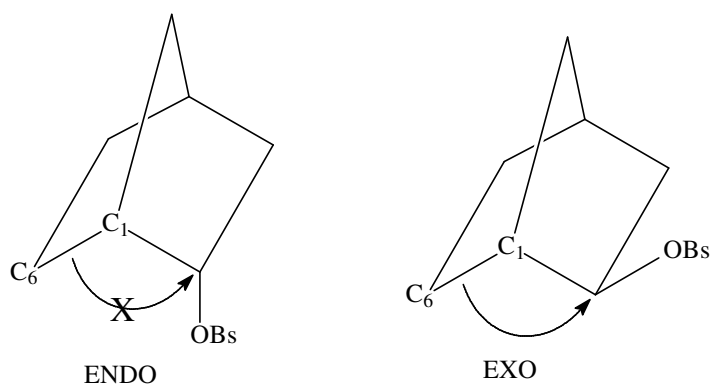
No início da década de 1950, Winstein e colaboradores estudaram a solvólise de alguns derivados do 2-norbornila. Os autores observaram que a velocidade de solvólise do isômero exo é 350 vezes mais rápida que a reação com o isômero endo (figura 1.2.8).



**Figura 1.2.8** – Solvólise dos brosilato exo (a) e endo (b) norbornila.

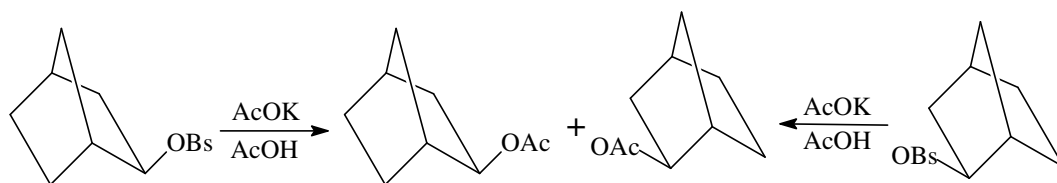
Os mesmos autores também observaram que tanto a reação do brosilato de exo-norbornila (figura 1.2.8a) quanto à reação do seu isômero endo (figura 1.2.8b) produziram exclusivamente o produto acetato exo (figura 1.2.8c).

Esta diferença significativa encontrada na velocidade da solvólise é relacionada à localização do grupo de saída em relação à ligação  $\sigma$  (carbono  $C_1$  e  $C_6$ ). Quando este grupo está localizado na posição exo essa ligação  $\sigma$  auxilia a retirada do grupo. Enquanto que quando o grupo de saída está na posição endo essa assistência não acontece devido a disposição geométrica (figura 1.2.9).



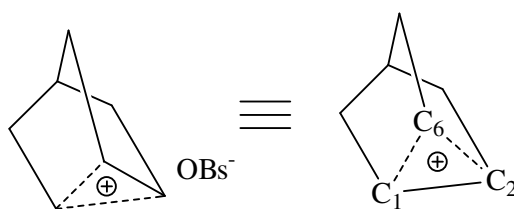
**Figura 1.2.9** – Disposição geométrica do grupo de saída em reação à ligação entre os carbonos  $C_1$  e  $C_6$ .

Na solvólise dos enantiômeros do brosilato de norbornila se observou apenas a formação de produtos racêmicos (figura 1.2.10).



**Figura 1.2.10** – Solvólise dos enantiômeros do brosilato de *exo*-norbornila.

Essas reações apresentam algumas particularidades que não podem ser explicadas através da formação de um íon carbênio tradicional. Logo os autores propuseram que os elétrons  $\sigma$  da ligação entre C1 e C6 auxiliam a eliminação do grupo de saída (figura 1.2.9). O fato da reação racemizar é atribuído à presença de um carbocátion simétrico, sendo que a formação deste carbocátion (figura 1.2.11) é a etapa lenta da reação (ROBERTS, 1950).

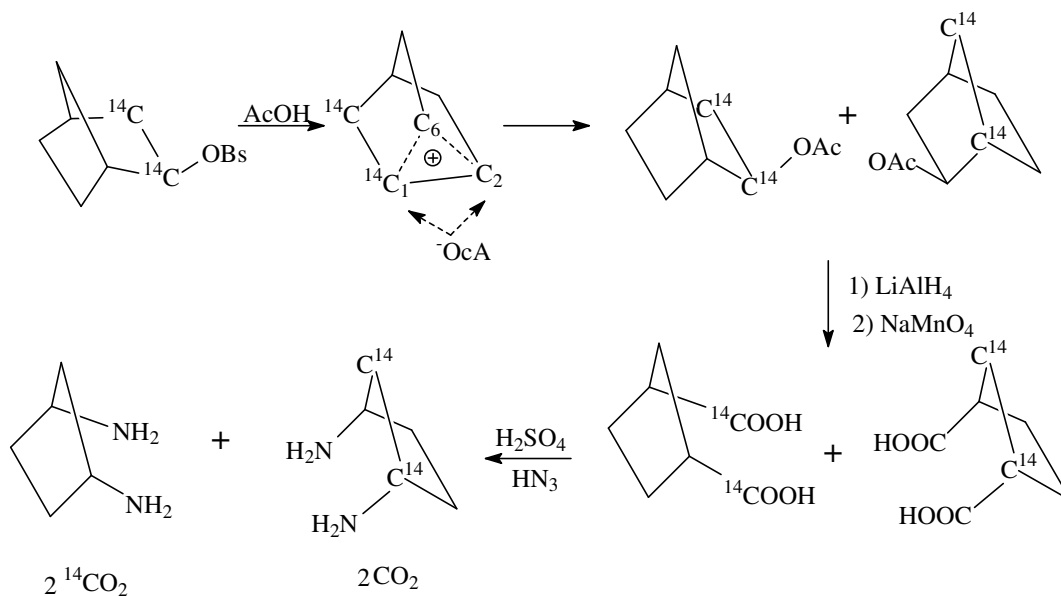


**Figura 1.2.11** – Estrutura do carbocátion de norbornila.

Outra evidência (ROBERTS, 1954) para este tipo de modelo (não-clássico) foi fornecido a partir dos estudos com isótopos. Nesse estudo dois átomos de carbono foram marcados com seu isótopo radioativo ( $C^{14}$ ). Após a solvólise o produto é derivatizado pela redução com hidreto de lítio alumínio e oxidação com permanganato de sódio até o ácido dicarboxílico correspondente. A reação de eliminação posterior desse ácido dicarboxílico gera 50% de dióxido de carbono marcado com  $^{14}C$  figura 1.2.12.



A chave para explicar este fato experimental esta na presença do intermediário catiônico simétrico, o qual sofre um ataque nucleofílico do ânion acetil nos carbonos C<sub>1</sub> e C<sub>2</sub> de maneira equivalente (figura 1.2.12).

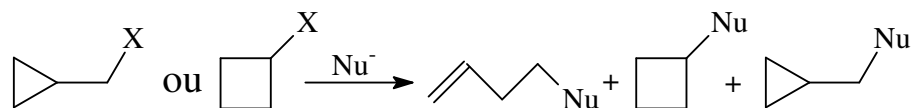


**Figura 1.2.12** – Experimento do norbornila marcado com <sup>14</sup>C.

No final da década de 1960, com auxílio da ressonância magnética nuclear e meios super ácidos Olah e colaboradores produziram evidências sobre a estrutura de um intermediário catiônico simétrico “não-clássico” para o 2-norbornila (OLAH, 1983).

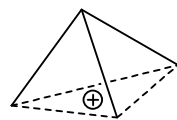
## 1.2.2 – Cátion Biciclobutônio

O segundo caso onde a ligação  $\sigma$  auxilia a formação de um carbocátion foi publicado por J.D. Roberts e R.H. Mazur em 1951. Os autores estudaram a interconversão entre os compostos ciclobutila, ciclopropilcarbinila e alilcarbinila através da sua solvólise em uma solução de etanol/água (figura 1.2.13).



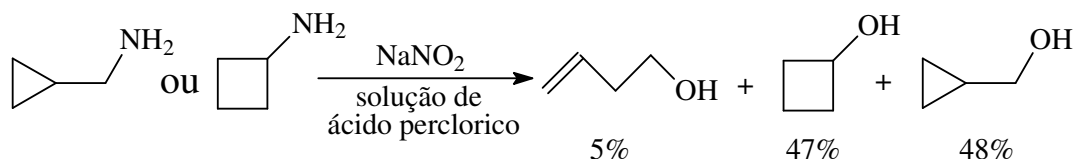
**Figura 1.2.13** – Reação de interconversão entre os derivados estudados por Roberts em 1951.

A distribuição dos produtos desta reação foi explicada através da presença de um cátion ( $C_4H_7^+$ ), que se comportaria como um íon tridentado simétrico. A estrutura desse intermediário foi considerada inicialmente como sendo uma estrutura pentacoordenada simétrica (figura 1.2.14), denominada como triciclobutônio (ROBERTS, 1951).



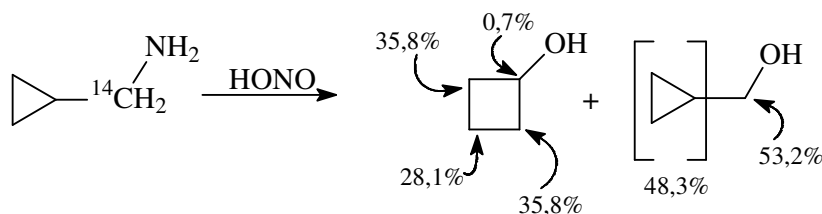
**Figura 1.2.14** – Estrutura do cátion triciclobutônio, proposta inicial de Roberts.

Entretanto, esse tipo de intermediário simétrico não explica algumas evidências experimentais (ROBERTS, 1951), como a distribuição entre os produtos da solvólise (figura 1.2.15).



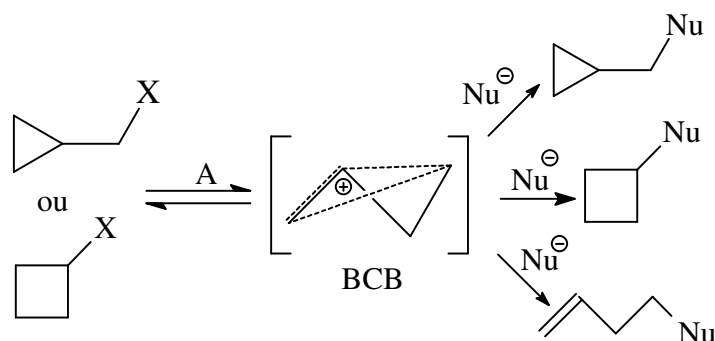
**Figura 1.2.15** – Distribuição percentual dos produtos obtidos a partir da solvólise de derivados de ciclopropilcarbinila, ciclobutila e alilcarbinila.

Este tipo de intermediário simétrico também não explicava os estudos posteriores de marcação isotópica ( $\text{C}^{14}$ ), onde se verifica a distribuição isotópica dos carbonos nos produtos como mostrado na figura 1.2.16 (MAZUR, 1959; RENK, 1961).



**Figura 1.2.16** – Distribuição de  $^{14}\text{C}$  nos produtos.

De acordo com Roberts em colaboradores (MAZUR, 1959) a solvólise de CBL e CPL pode ser racionalizada em termos do mecanismo unimolecular ( $\text{S}_{\text{N}}1$ ). Nesse esquema o intermediário biciclobutônio (BCB) é resultante da ionização do substrato, que é a etapa lenta da reação. A formação dos produtos ocorre devido ao ataque nucleofílico sobre esse intermediário (BCB) carbocatiônico (figura 1.2.17).



**Figura 1.2.17** – Formação e reatividade do íon biciclobutônio (BCB).

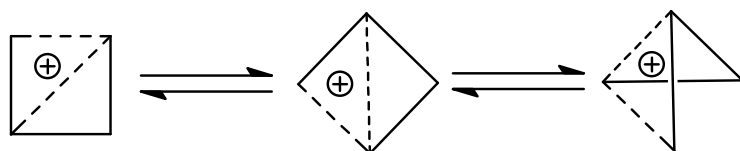
Outras investigações experimentais referentes ao cátion ( $C_4H_7^+$ ) foram desenvolvidas em meio superácidos. Esses resultados forneceram diversas informações estruturais interessantes. Olah e colaboradores caracterizaram esse cátion com o auxílio da ressonância magnética nuclear. Nesse estudo os autores observaram que o ciclopropilcarbinol e o ciclobutanol, após a ionização em meio superácido, formaram espécies idênticas (OLAH, 1970).

O espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio desses cátions demonstrou um “overlap” de dois quartetos para os prótons do grupo metino e dois grupos de dubletos para os prótons do grupo metileno. Portanto, os hidrogênios do grupo metileno são estericamente não equivalentes, esses fatos não podem ser explicados se considerarmos a estrutura do intermediário como sendo um cátion clássico.

Enquanto que o espectro de carbono apresenta somente duas ressonâncias em 108,4 ppm (CH) e 55,2 ppm ( $CH_2$ ), o que sugere a existência de três carbonos em equilíbrio referentes ao grupo metileno. O espectro de hidrogênio não apresentou equivalência.

Esses resultados corroboraram com a proposta anterior de Roberts sobre a existência de uma interconversão entre diferentes intermediários catiônicos

não simétricos (figura 1.2.18). Essas estruturas foram denominadas de cátion biciclobutônio.

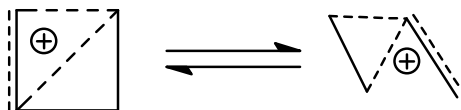


**Figura 1.2.18** – Estrutura fluxional do biciclobutônio.

Quando Roberts e colaboradores (LAMBERT, 1965) estudaram a relação entre os deslocamentos químicos do biciclobutônio com a variação de temperatura novas informações surgiram. Neste trabalho os autores obtiveram diversos espectros de ressonância magnética nuclear em meio superácido e dentro da seguinte faixa de temperatura:  $-61$  e  $-132$  °C.

Inicialmente a  $-70$  °C surgiram dois sinais referentes ao grupo metino em 107,56 ppm e do grupo metileno em 50,89 ppm (STARAL, 1978). Quando temperatura é de  $-132$  °C, os carbonos do grupo metino e do grupo metileno movem-se para 111,32 ppm e 50,89 ppm, respectivamente. Esse fato indica a presença de diferentes espécies, as quais poderiam estar em equilíbrio.

Baseado nessas observações os autores sugeriram um equilíbrio entre o íon “não-classico” biciclobutônio e um cátion delocalizado  $\pi\sigma$ -bisected ciclopropilcarbinila como uma espécie de menor contribuição ao equilíbrio (figura 1.2.19).

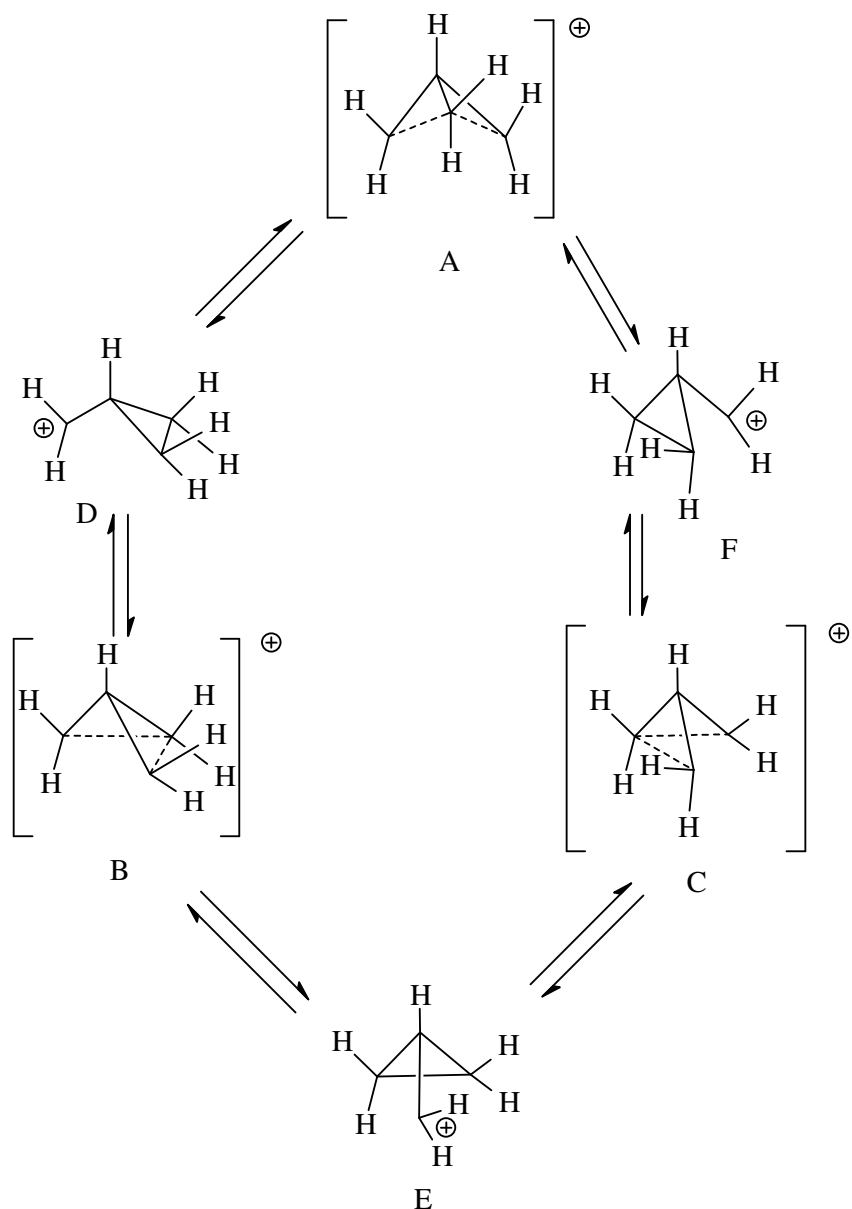


**Figura 1.2.19** – Equilíbrio entre as estruturas do  $C_4H_7^+$ .

Com o tempo estas questões avançaram para o campo da química teórica, onde métodos computacionais são utilizados na tentativa de se elucidar a estrutura da espécie  $C_4H_7^+$  em fase gasosa e também em solução (ROBERTS, 2003).

Os cálculos *ab initio* sugerem que em fase gasosa três estruturas  $C_4H_7^+$  correspondem a mínimos na superfície de energia potencial. Os resultados mostram que os cátions biciclobutônio e ciclopropilcarbinila são as espécies mais estáveis.

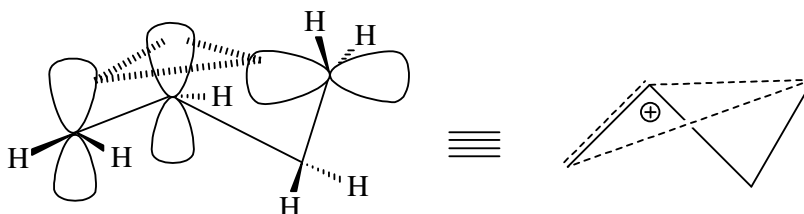
O sistema  $C_4H_7^+$ , aparentemente, é descrito como uma rápida interconversão entre os íons biciclobutônio através da pequena contribuição do  $\sigma\pi$ -delocalizado ciclopropilcarbinila (figura 1.2.20).



**Figura 1.2.20** – Transformação do biciclobutônio através do ciclopropilcarbinila (SIEHL, 2005)

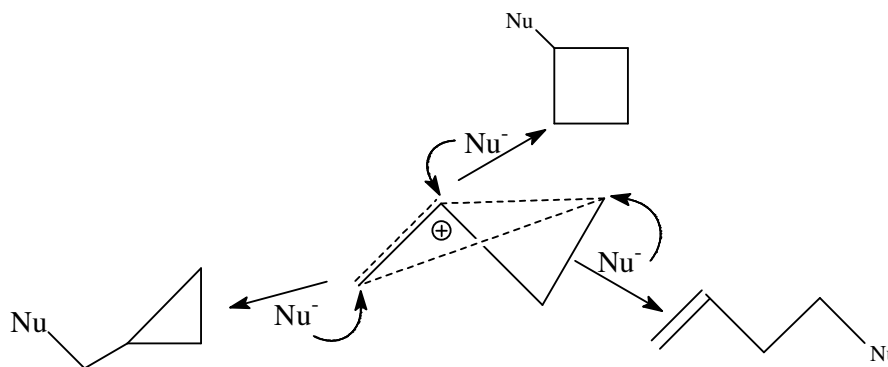
Considerando a existência de um equilíbrio entre estas espécies, os íons biciclobutônio se interconvertem entre si através dos cátions ciclopropilcarbinila. Essa explicação está baseada na rápida troca dos carbonos metileno observada na ressonância magnética nuclear.

A fim de simplificarmos nossas discussões, estaremos representando o íon  $C_4H_7^+$  como um cátion hipercoordenado não simétrico, conhecido como íon biclobutônio (figura 1.2.21).



**Figura 1.2.21** – Estrutura representativa do íon  $C_4H_7^+$ .

A partir dessa estrutura podemos facilmente localizar os três pontos para o ataque nucleofílico e diferenciarmos a formação dos três compostos observados experimentalmente (figura 1.2.22).

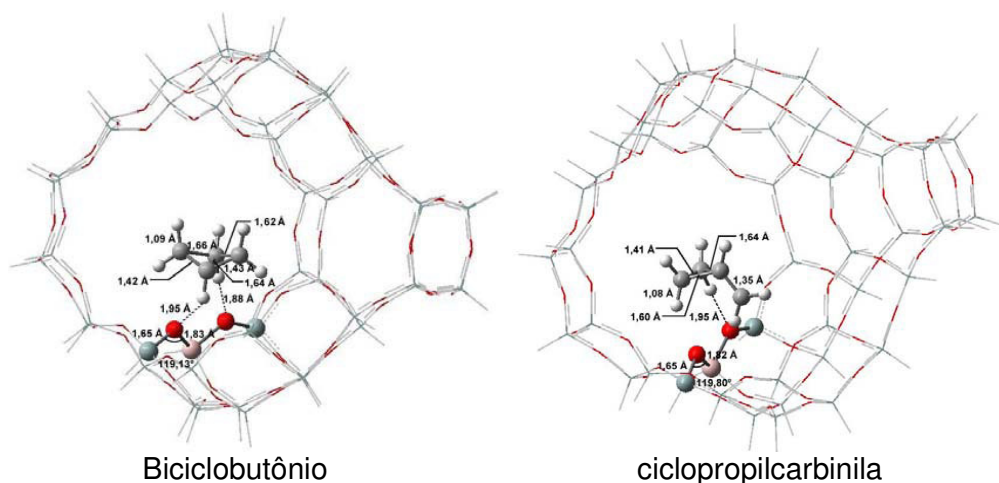


**Figura 1.2.22** – Formação dos compostos a partir do íon  $C_4H_7^+$ .

Recentemente, com o auxílio de métodos teóricos Rosembach em 2006 demonstrou que o íon biclobutônio tem energia mínima sobre a superfície de zeólitas. Neste estudo o autor considera que o carbocátion se localiza na proximidade do átomo de alumínio. Ao analisar essas estruturas adsorvidas em



zeólitas o autor observou que a simetria é diferente, quando comparada com a obtida na fase gasosa. O autor também demonstrou que os átomos de oxigênio da estrutura zeolítica interagem com os átomos de hidrogênio do intermediário catiônico, promovendo a estabilização do intermediário carbocatiônico sobre a superfície da zeólita (figura 1.2.23).



**Figura 1.2.23** – Interação dos carbocátions  $C_4H_7^+$  com a zeólita Y (ROSEMBACH, 2006).

Esse modelo de interação entre o oxigênio da zeólita com os hidrogênios do halogeneto de alquila foi apresentado por Fox e colaboradores em 2005, quando os autores estudaram a interação do 2-cloro-2-metil-propano com a zeólita NaX através da espectroscopia de infravermelho.

O autor propôs teoricamente que a diferença de estabilidade entre os cátions biciclobutônio e ciclopropilcarbinila é cerca de  $6 \text{ kcal.mol}^{-1}$  favorecendo o biciclobutônio. Teoricamente os autores concluíram que os cátions biciclobutônio e ciclopropilcarbinila podem ser intermediários estáveis na superfície de zeólitas.

### 1.3 – Objetivos

A proposta de tese consiste em investigar reações que envolvam intermediários carbocatiônicos sobre a superfície da zeólita e pretendemos demonstrar que as zeólitas podem se consideradas como um “solvente sólido” ou como um “líquido cristalino”.

Mais especificamente pretende-se estudar o rearranjo do sistema ciclopropilcarbinila e ciclobutila sobre as zeólitas não acidas, a fim de observar o rearranjo e caracterização do envolvimento do cátion  $C_4H_7^+$ . Bem como estudar o rearranjo de Wagner-Meerwein no isoborneol sobre as zeólitas acidas, fato que caracterizaria o envolvimento do cátion  $C_{10}H_{17}^+$ .

## ***2 – Materiais e Métodos***

### **2.1 – Materiais**

Nesta seção descreveremos os materiais e as metodologias utilizadas durante o trabalho experimental.

#### **Reagentes líquidos**

Utilizamos os seguintes reagentes: (bromometil)ciclopropano (Aldrich, 97%), bromociclobutano (Aldrich, 97%), 1-bromo-3-buteno (Aldrich, 97%), (clorometil)ciclopropano (Aldrich, 97%), clorociclobutano (Aldrich, 97%), 2-metil-2-pentanol (Aldrich, 98%), n-pentano (Vetec, 99%) e n-heptano (Vetec, 99,5%). Todos os reagentes foram usados como recebidos.

#### **Reagentes sólidos**

Utilizamos as zeólitas apresentadas na tabela 2.1. Também usamos Cloreto de sódio (Vetec, PA), Brometo de sódio (Vetec, PA), Cloreto de Zinco Anidro (Vetec, PA), Cloreto de Ferro III Anidro (Grupo Química, PA), Cloreto de Alumínio Anidro (Vetec, Puríssimo), Isoborneol (Aldrich, 95%), Canfeno (Aldrich, 97%), Alumina (Aldrich) e Sílica (Merck).

**Tabela 2.1.1 – Caracterização química das zeólitas.**

<b>Zeólita</b>	<b>% SiO<sub>2</sub></b>	<b>% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>% Na<sub>2</sub>O</b>	<b>% Li<sub>2</sub>O</b>	<b>% K<sub>2</sub>O</b>	<b>% Cs<sub>2</sub>O</b>
<b>NaY*</b>	65	20	13	-----	-----	-----
<b>NaUSY*</b>	73	22	4	-----	-----	-----
<b>LiBeta**</b>	89	6	0,3	4	-----	-----
<b>NaBeta**</b>	90	6	3	-----	-----	-----
<b>KBeta**</b>	90	6	0,2	-----	3	-----
<b>CsBeta**</b>	90	6	2	-----	-----	1
<b>HUSY**</b>	76	23	0,3	-----	-----	-----
<b>HBeta*</b>	90	9	0,1	-----	-----	-----
<b>HZSM-5*</b>	93	5	0,4	-----	-----	-----
<b>HMordenita*</b>	88	10	n. detec.	-----	-----	-----

Os resultados foram obtidos através da fluorescência de raios X no \*Setor de Caracterização Tecnológica do CETEM e no \*\*Laboratório de Geoquímica do CCMN.

## **Sais inorgânicos dispersos na zeólita NaY**

Os sais dispersos foram o brometo e o cloreto de sódio. Adicionamos em um erlenmeyer, aproximadamente 5 g da zeólita NaY e 1,25 g de NaCl dissolvidos em 150 mL de água destilada. Esta suspensão foi agitada com auxílio de um agitador magnético durante 24 horas. Após este período transferimos esta suspensão para um balão de fundo redondo de 250 mL e evaporamos a água com o auxílio de um evaporador rotatório. Ao término deste procedimento retiramos e secamos a zeólita em estufa durante 24 horas.

Esses materiais foram caracterizados através da técnica de XPS no laboratório nacional de luz sincotron (LNLS), em Campinas. Esse procedimento foi desenvolvido pelo grupo de pesquisa da Profa. Dra. Cássia C. Turci (IQ/UFRJ). Antes das aquisições as zeólitas foram mantidas durante a noite a uma temperatura de 150 °C para desorção de água. A pressão de trabalho foi mantida em  $2 \times 10^{-8}$  mBar. A seguinte relação foi obtida: Si/Cl = 6,16 e Si/Br = 6,18.

## **Equipamentos utilizados**

As misturas reacionais foram analisadas com auxílio de um cromatógrafo em fase gasosa modelo 6850 da Agilent, acoplado a um detector de massas modelo 5973 Network da Agilent. As condições de análise foram: coluna capilar 30 m x 320 µm HP-1, fase estacionária apolar com 0,25 µm de metil-silicone,

hélio (99,995% AGA) como gás de arraste e uma razão de divisão de 100:1. A temperatura do injetor foi de 220 °C e da interface do detector foi de 220 °C. A programação da temperatura da coluna foi 50 – 200 °C, numa taxa de aquecimento de 10 °C/min. O detector foi o espectrômetro de massas quadrupolar, com ionização por impacto de elétrons a 70 eV, no modo de aquisição por varredura linear (SCAN).

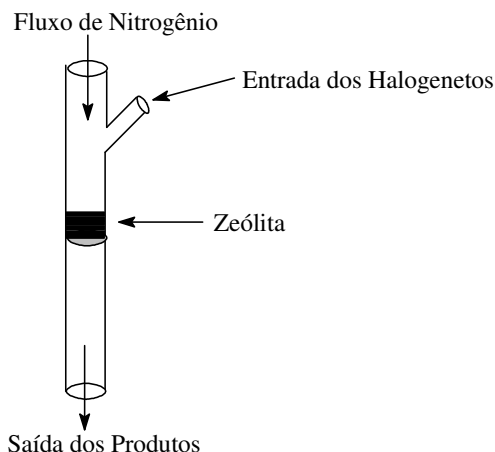
Os tratamentos térmicos das zeólitas foram efetuados através de um forno Mufla (EDG-1800). Para esta finalidade o mesmo foi programado com uma taxa de aquecimento de 10°C/minuto, iniciando à temperatura ambiente e indo até 350°C, mantendo-se neste patamar durante 30 minutos.

## 2.2 – Métodos

Nesta seção descrevemos, de um modo geral, os procedimentos adotados durante o trabalho experimental. Podemos diferenciar dois momentos em nosso trabalho: As reações sob fluxo contínuo e as reações cinéticas.

### Reações sob fluxo

Adicionamos cerca de 250 mg da zeólita NaY, na faixa de 42 – 115 mesh, em um reator de vidro com o formato de um tubo reto com uma haste lateral, conforme figura abaixo. Esse é acoplado à unidade e submetido a uma rampa de temperatura, com uma taxa de aquecimento de 10<sup>o</sup>C/min e sob um fluxo de 40 mL/min de hélio, até alcançar a temperatura de 350<sup>o</sup>C, permanecendo nesta condição por 30 minutos. Na seqüência, reduzimos a temperatura do reator até à do ambiente e adicionamos os compostos halogenados. Esse procedimento foi efetuado através da injeção direta dos reagentes pela haste lateral do reator, com o auxílio de uma seringa de 1 mL. Os produtos foram coletados á jusante, através de um condensador imerso em banho contendo gelo seco/acetona/NaCl.



## **Determinações cinéticas**

Em um balão de fundo redondo de 50 mL foram adicionados aproximadamente 500 mg da zeólita. Este balão foi levado para um forno mufla e submetido a uma rampa de temperatura com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, até alcançar a temperatura de pré-tratamento de 300 °C. Após este procedimento efetuamos o resfriamento até a temperatura ambiente, adicionamos uma solução contendo o halogeneto, 0,1 mL de n-heptano (padrão interno) e 12 mL de n-pentano usado como solvente.

Durante o estudo cinético foram retiradas alíquotas de 0,05 mL, com o auxílio de uma micropipeta. Dessa amostra foram retirados 1 µL e injetados diretamente no cromatógrafo em fase gasosa para análise de distribuição dos produtos.

De forma geral este foi o procedimento padrão para as determinações das constantes cinéticas. Algumas pequenas modificações, como quantidade de catalisador, tipo de zeólita, estrutura do reagente, entre outras, serão mais detalhadamente apresentadas durante a discussão dos resultados.



## Efeito cinético isotópico

Adicionamos 250 mg da zeólita (HUSY ou Beta), na faixa de 42 – 115 mesh, a um reator de vidro na forma de tubo reto, possuindo uma haste lateral. O reator foi acoplado a unidade catalítica e submetida a uma rampa de temperatura com taxa de aquecimento de 10°C/min e sob um fluxo de 40 mL/min de nitrogênio (Nitrogênio zero, 99,997% AGA), até alcançar a temperatura de 350°C, ficando neste patamar por 30 minutos. Após pré-ativação, a amostra foi resfriada até 150°C, e se direcionou a passagem do fluxo de nitrogênio (40 mL/min) para um saturador mantido a temperatura ambiente e contendo água deuterada (Aldrich, 99,9%). O fluxo de nitrogênio enriquecido com D<sub>2</sub>O (3% mmol) passou pela amostra durante 1 hora, seguida de um purga com nitrogênio por mais 15 minutos para remover o excesso de D<sub>2</sub>O.

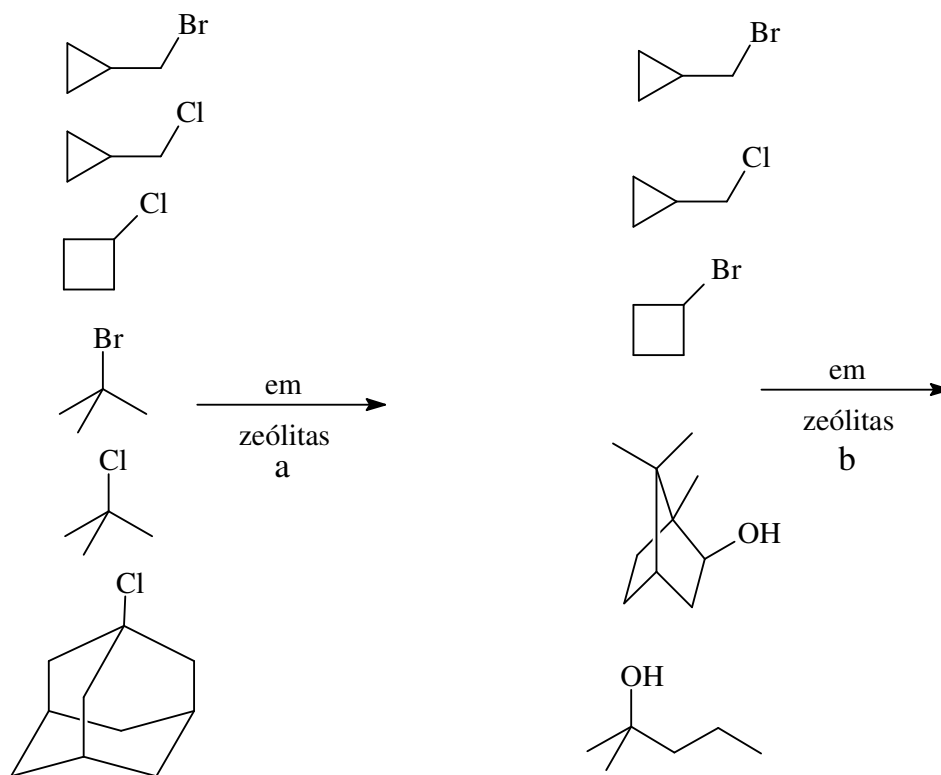
Após o reator alcançar a temperatura ambiente, transferimos cuidadosamente a zeólita deuterada para um balão de fundo redondo de 50 mL e adicionamos uma solução contendo de 2 mmol do cloreto de ciclopropilcarbinila, 1 mmol de heptano (padrão interno) e 12 mL de n-pentano (solvente).

Foram retiradas alíquotas de 0,05 mL, com o auxílio de uma micropipeta, para a análise cinética. Foram injetadas alíquotas de 1µL destas amostras no cromatógrafo em fase gasosa.

O procedimento foi repetido sem efetuar a etapa de deuteração da zeólita, para estimar a cinética.

### 3 – Resultados e Discussões

Subdividimos esta secção em duas partes. Primeiramente, apresentamos os resultados referentes às reações dos halogenetos de alquila sobre zeólitas efetuados no reator de leito fixo sob condições de fluxo contínuo (figura 3.1a). Em seguida, focalizaremos nossas atenções nas determinações das constantes cinéticas (figura 3.1b) para algumas reações.

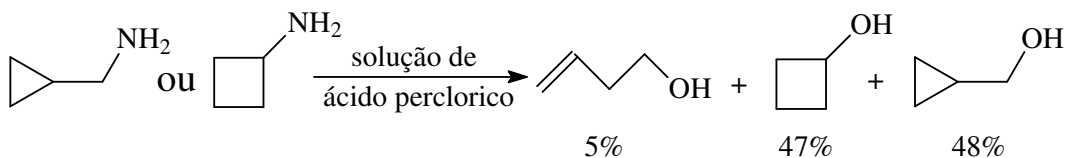


**Figura 3.1** – Resumo das reações estudadas; (a) reações sob fluxo, (b) determinações cinéticas.

### 3.1 – Reações sob fluxo de nitrogênio

Reações catalisadas em meio heterogêneo podem ser desenvolvidas com o auxílio de reatores tubulares com leito fixo e sob fluxo constante. Nessas condições o catalisador é disposto em grãos porosos dentro do reator e a entrada do reagente ocorre sob convecção forçada.

Nesse sentido estudamos pela primeira vez em zeólitas as reações dos halogenetos de ciclopropilcarbinila e ciclobutila, esse tipo de reação apresenta um vasto conhecimento científico após 50 anos de estudos. Essa reação foi inicialmente estudada por Roberts em 1951 (figura 3.1.1) em meio homogêneo, esses autores adicionaram a ciclopropilcarbinilamina ou a ciclobutilamina em uma solução aquosa de ácido perclórico na presença de nitrito de sódio, dessa reação se observou uma mistura de álcoois o alilcarbinol (5%), o ciclobutanol (47%) e o ciclopropilcarbinol (48%).

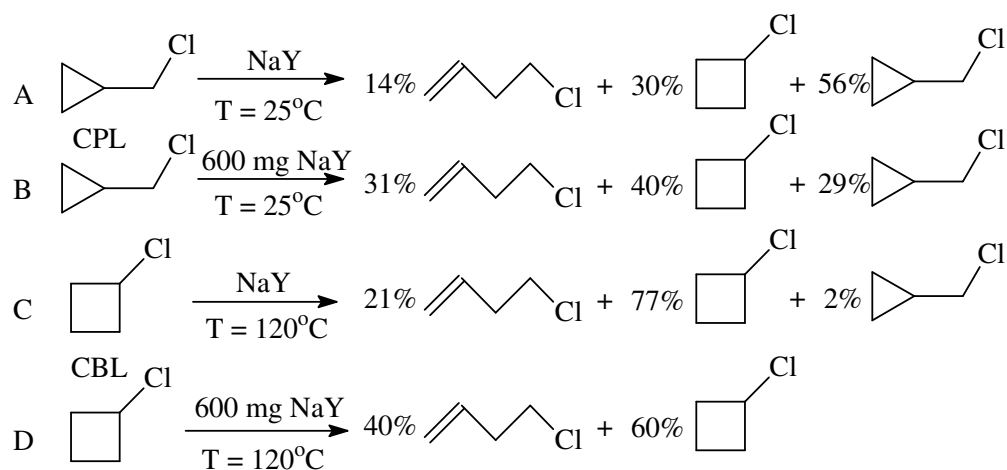


**Figura 3.1.1** – Reação estudada por Roberts em 1951 no meio homogêneo.

Em nosso trabalho estudamos a interconversão entre os halogenetos de ciclopropilcarbinila e ciclobutila sobre a zeólita Y com auxílio de um reator de leito fixo, sob fluxo constante de nitrogênio. Utilizamos a cromatografia gasosa acoplada ao detector de massas para caracterizar os produtos formados.

A reação entre o cloreto de ciclopropilcarbinila e a zeólita NaY (figura 3.1.2 A) produz o cloreto de alilcarbinila (14%) e o cloreto de ciclobutila (30%) além do excesso do reagente inicial (56%). Esse valor percentual elevado do cloreto de ciclopropilcarbinila é condizente com uma conversão incompleta, quando triplicamos a quantidade de zeólita (figura 3.1.2 B) observamos a diminuição no percentual do reagente (29%) e um aumento nos percentuais de cloreto de alilcarbinila (31%) e de cloreto de ciclobutila (40%). Isto mostra que a reatividade do halogeneto (CPL) está diretamente relacionada com a quantidade de sítios catalíticos no interior dos poros da zeólita.

As reações com o cloreto de ciclobutila no sistema em fluxo, só ocorreram sob condições mais severas (figura 3.1.2 C e D).



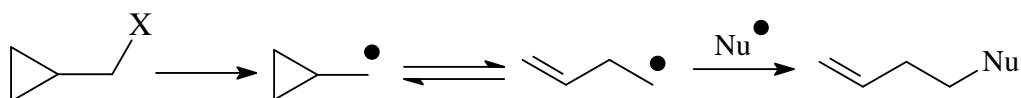
**Figura 3.1.2** – Resumo das reações entre os compostos halogenados com a zeólita NaY em leito fixo.

A aumento de temperatura para a reação do cloreto de ciclobutila (120°C) indica que a reatividade desse halogeneto é inferior quando comparada com o cloreto de ciclopropilcarbinila. Também observamos que a

quantidade de zeólita altera a reatividade do reagente (figura 3.1.2 D). Através dessas reações demonstramos a interconversão desses halogenetos na superfície da zeólita NaY.

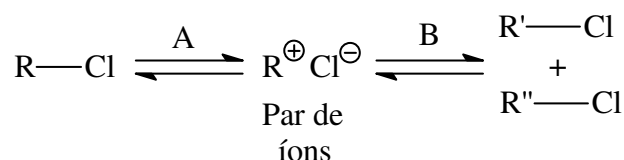
Observamos também que o aumento no fluxo de nitrogênio não altera significativamente a distribuição percentual entre os produtos, fato condizente com a difusão semelhante dos compostos sobre a superfície da zeólita.

Devido à formação do cloreto de ciclobutila como produto de reação do cloreto de ciclopropilcarbinila sobre a zeólita NaY (figura 3.1.2 A e B) podemos desconsiderar a presença de reações radiculares. Conforme alguns autores já demonstraram (EFFIO, 1980; LEVINSON, 2001) nesse caso somente o produto alilcarbinila seria observado (figura 3.1.3).



**Figura 3.1.3** – Reação radicalar do halogeneto de ciclopropilcarbinila.

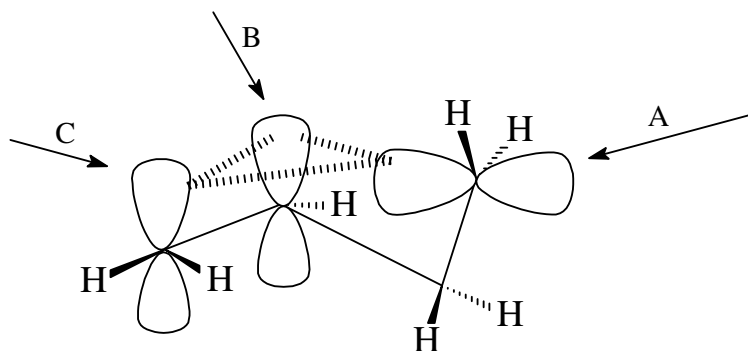
Nossos resultados podem ser explicados se consideramos a formação de um par de íons íntimos (biciclobutônio-cloreto) na superfície da zeólita. Esse fato explica a interconversão entre os halogenetos.



**Figura 3.1.4** – Interconversão entre os halogenetos de alquila através do par de íons íntimos.

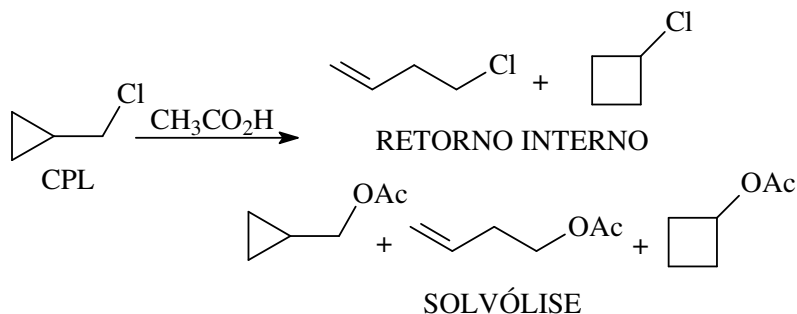
Os compostos halogenados (cloreto de ciclobutila e o cloreto de ciclopropilcarbinila) são ionizados na superfície da zeólita (figura 3.1.4 A) formando o par de íons íntimos (biciclobutônio-cloreto). A partir desse momento, o íon cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) atua como um agente nucleofílico (figura 3.1.4 B), atacando o carbocátion e conseqüentemente com a formação dos produtos.

O ataque nucleofílico do íon cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) pode ocorrer ao biciclobutônio através de três sítios. Na figura 3.1.5 apresentamos a estrutura do cátion biciclobutônio e os locais para o ataque nucleofílico. A formação do cloreto de ciclopropilcarbinila ocorre quando o íon cloreto ataca o ponto C, enquanto que o ataque no ponto B leva à formação do cloreto de ciclobutila. Por último, o produto alilcarbinila é formado quando o ataque ocorre no ponto A.



**Figura 3.1.5** – Estrutura do cátion biciclobutônio e seus locais para o ataque nucleofílico.

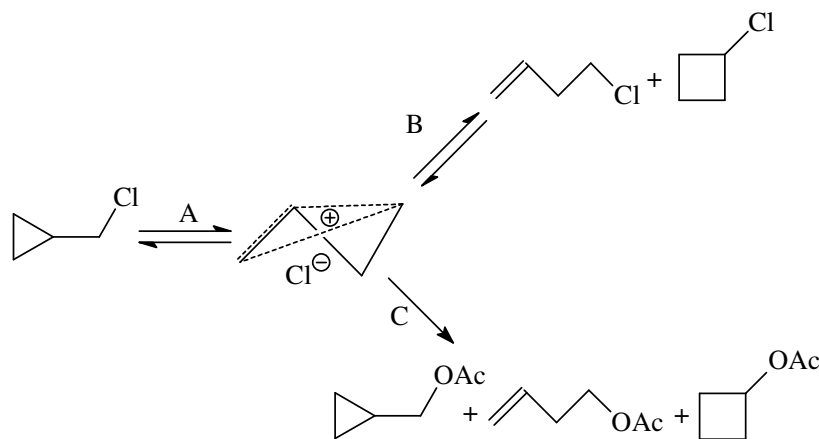
Esses nossos resultados são condizentes aos encontrados na literatura para o meio homogêneo. Na solvólise do cloreto de ciclopropilcarbinila (CPL) em ácido acético (figura 3.1.6) Roberts e colaboradores encontraram uma competição entre as reações de retorno interno e a de solvólise (CASERIO, 1960; SERVIS, 1967).



**Figura 3.1.6** – Reação do cloreto de ciclopropilcarbinila (CPL) em ácido acético, formação dos produtos de retorno interno e de solvólise.

Os produtos obtidos nessa reação (figura 3.1.6) podem ser explicados da seguinte maneira; a ionização do cloreto de ciclopropilcarbinila (figura 3.1.7 A) ao par de íons íntimos (biciclobutônio-cloreto) e a partir desse momento dois processos ocorrem concomitantemente.

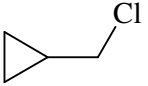
No primeiro caso o grupo de saída atua como um agente nucleofílico (figura 3.1.7 B), conseqüentemente observamos a formação dos isômeros clorados. Essa reação é conhecida como retorno interno. Por sua vez quando o solvente atua como um agente nucleofílico (figura 3.1.6 C) observamos os produtos originados da substituição nucleofílica unimolecular ( $S_N1$ ).



**Figura 3.1.6** – Transformação do cloreto de ciclopropilcarbinila em seus produtos de retorno interno e de substituição nucleofílica através do par de íons íntimos.

Ao correlacionarmos a razão entre os produtos de retorno interno obtidos da reação do cloreto de ciclopropilcarbinila sobre a zeólita NaY e comparamos a mesma razão em função do meio reacional (tabela 3.1.1), observamos que em todos os casos o cloreto de ciclobutila se forma preferencialmente em comparação ao cloreto de alilcarbinila.

**Tabela 3.1.1** – Razão entre os produtos de retorno interno em função meio.

<b>Reagente</b>	<b>Meio Reacional</b>	<b>(CI CBL)/(CI ACL)</b>
 (CPL)	Zeólita NaY	2,1
	Acido Acético <sup>a</sup>	1,7
	80% Etanol <sup>b</sup>	2,5

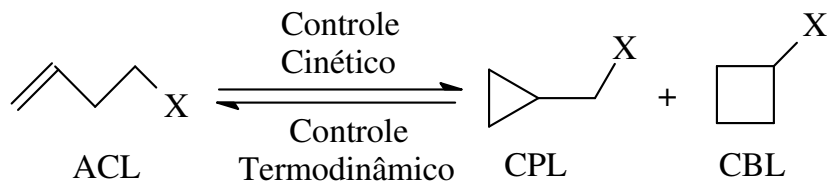
a – WU, C.Y. 1966;

b – Caserio, M.C. 1960.

Esse resultado é um forte indicio sobre a presença do cátion biciclobutônio como intermediário na superfície da zeólita e que inicialmente a ocorre o controle cinético na reação.

Sabe-se que no controle termodinâmico a formação do produto alilcarbinila é favorecida, enquanto que no controle cinético os compostos ciclopropilcarbinila e ciclobutila são formados preferencialmente, figura 3.1.7 (HANACK, 1967).





**Figura 3.1.7** – Relação entre o controle cinético e termodinâmico

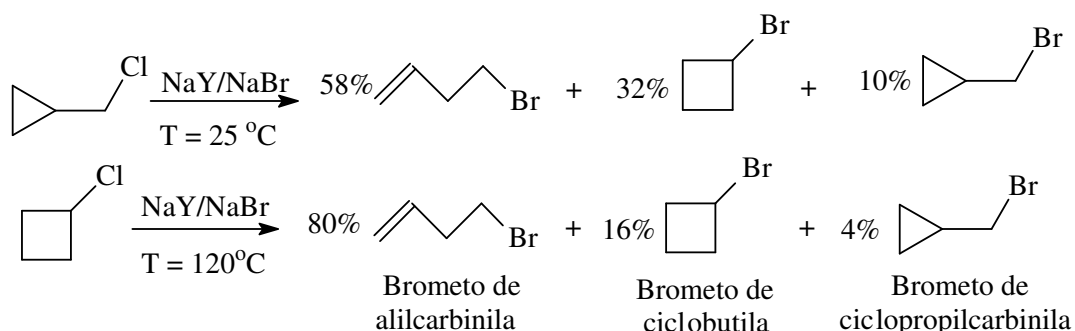
Como estamos considerando que essa interconversão é atribuída à presença de um intermediário carbocatiônico na forma do par de íons íntimos (halogeneto-biciclobutônio) sobre a superfície da zeólita, decidimos testar sua presença através da reação de substituição nucleofílica.

Nesse sentido, dispersamos um agente nucleofílico sobre a zeólita NaY. A adsorção de sais inorgânicos em suportes sólidos é uma técnica conhecida. Podemos citar o trabalho desenvolvido por Ando (1987), nesse estudo o autor dispersou tiocianato de sódio sobre sílica e alumina.

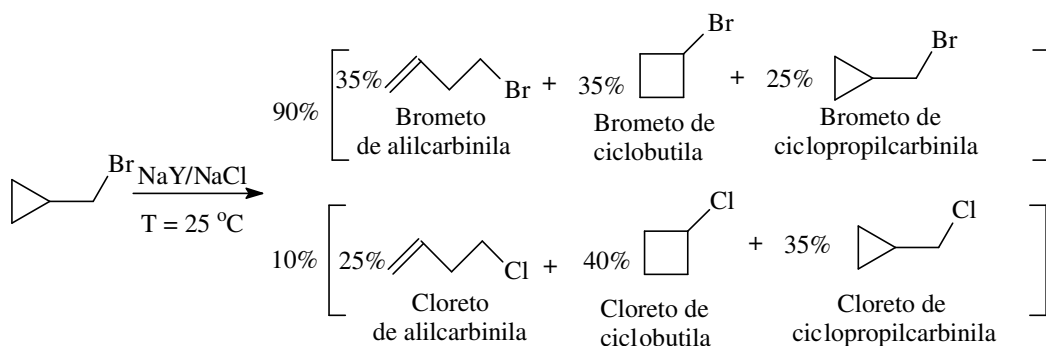
Em nosso estudo escolhemos como agentes nucleofílicos os seguintes sais: brometo de sódio e o cloreto de sódio. Adicionamos ao reator de leito fixo aproximadamente 200 mg da zeólita NaY impregnada com aproximadamente 10% de brometo de sódio. A seguir adicionamos o cloreto de ciclopropilcarbinila e em outra reação o cloreto de ciclobutila. Os produtos de ambas as reações foram caracterizados através da cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas.

Na figura 3.1.8 apresentamos um resumo das reações entre os cloretos de ciclopropilcarbinila e de ciclobutila sobre a zeólita NaY impregnada com brometo de sódio a temperatura ambiente, nesta demonstramos apenas os produtos referentes ao ataque do Br<sup>-</sup>. Ressaltamos que em todas as reações estudadas o ataque nucleofílico levou a aproximadamente 10% dos produtos,

sendo que o restante foi de produtos originados do retorno interno, ou seja, compostos clorados.



**Figura 3.1.8** – Reações dos cloretos de ciclopropilcarbinila e cloreto de ciclobutila sobre a zeólita NaY impregnada com brometo de sódio.



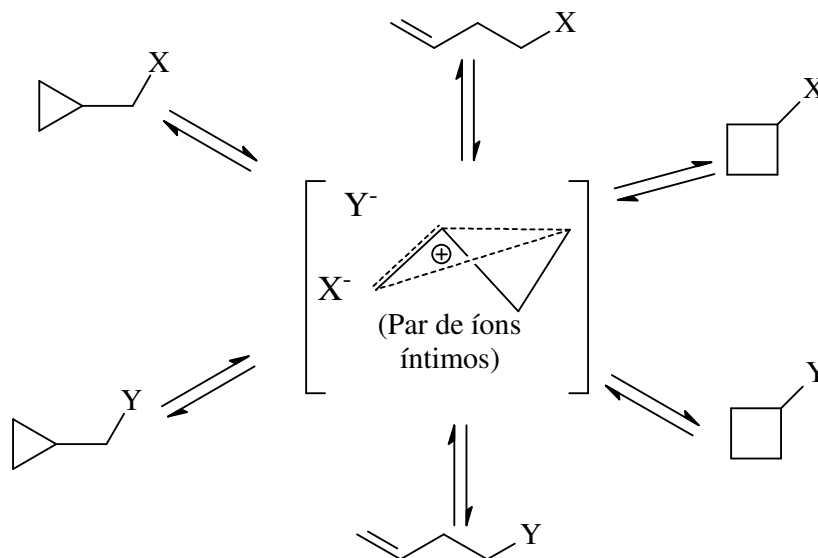
**Figura 3.1.9** – Reação do brometo de ciclopropilcarbinila sobre a zeólita NaY impregnada com cloreto de sódio.

Quando reagimos o brometo de ciclopropilcarbinila com a zeólita NaY impregnada com cloreto de sódio observamos tanto isômeros bromados, como clorados. Nesta reação também observamos que a substituição nucleofílica representa aproximadamente a 10% do total de produtos da reação.

Esses resultados são um forte indicio sobre a presença do íon biclobutônio na superfície da zeólita.

Efetamos as mesmas reações sem a presença da zeólita. Ou seja, preparamos o leito fixo somente com o sal inorgânico (NaCl ou NaBr), mas nenhuma reação foi observada. Isto mostra que apenas os sais não possuem reatividade para ionizar os halogenetos de alquila, nem promover a substituição nucleofílica. Isto sugere ainda, que os sais inorgânicos (NaCl e NaBr) estão bastante dispersos no interior da cavidade zeolítica.

De acordo com esses resultados propomos um modelo para explicar as reações dos halogenetos de alquila sobre a zeólita (figura 3.1.10).



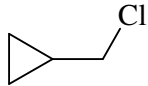
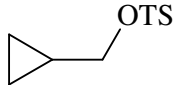
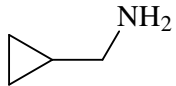
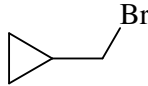
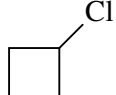
**Figura 3.1.10** – Interconversão entre os halogenetos de alquila sobre a zeólita através do par de íons íntimos.

Nesse modelo (figura 3.1.10) propomos que essas interconversões ocorrem através do par de íons íntimos (biciclobutônio-halogeneto) presente na superfície da zeólita NaY.

Com auxílio da técnica de dispersão dos agentes nucleofílicos (brometo ou cloreto) sobre a superfície da zeólita NaY, é possível comparar a razão

entre os produtos de substituição nucleofílica em função do meio reacional (tabela 3.1.2).

**Tabela 3.1.2** – Razão entre o ciclopropilcarbinila e o ciclobutila (CPL/CBL) obtidos da reação de substituição nucleofílica, em função do meio reacional.

<b>Reagente</b>	<b>Meio Reacional</b>	<b>(CPL)/(CBL)</b>
	<u>Zeólita NaY/NaBr</u>	<u>0,3</u>
	Água <sup>b</sup>	1,0
	80% Etanol <sup>c</sup>	2,0
	Ácido acético <sup>b</sup>	2,5
	90% Acetona <sup>a</sup>	10,5
	Ácido acético <sup>a</sup>	3,0
	Metanol ou Etanol <sup>a</sup>	Somente CPL
	NaNO <sub>2</sub> e Ácido perclórico <sup>d</sup>	1,1
	<u>Zeólita NaY/NaCl</u>	<u>0,9</u>
	<u>Zeólita NaY/NaBr</u>	<u>0,25</u>

Nu = nucleófilo;

a – ROBERTS, D.D. (1965); b – WU, C.Y. (1966);

c – CASERIO, M.C. (1960); d – ROBERTS, J.D. (1951).

Com auxílio da tabela 3.1.2 observamos que essas reações são sensíveis ao meio reacional; por exemplo, na reação do cloreto de ciclopropilcarbinila em zeólita NaY impregnada com NaBr obtemos uma relação

de 0,3 entre o ciclopropilcarbinila e o ciclobutila. Em água (WU, 1966) essa relação é de 1,0 e em 80% etanol/água (CASERIO, 1960) a razão é 2,0. Já em ácido acético (WU, 1966) a relação foi de 2,5.

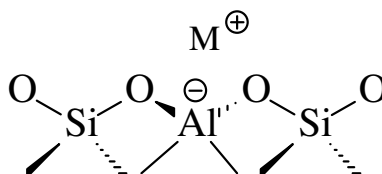
Observamos que a reação do tosilato de ciclopropilcarbinila em uma solução aquosa de 90% de acetona produz uma relação de 10,5 (ciclopropilcarbinila por ciclobutila), enquanto que em álcool (metanol ou etanol) se observa apenas um produto (CPL). Esse último resultado pode ser explicado através da mudança do mecanismo, de  $S_N1$  para  $S_N2$ . Este fato favorece a formação do ciclopropilcarbinila. Esse tipo de inversão de mecanismo de reação não ocorre em zeólita, pois os resultados apresentam um favorecimento ao ciclobutila.

Outro resultado interessante foi obtido quando estudamos o efeito da pré-ativação da zeólita. Sabemos que esses materiais são altamente hidrofílicos, e adsorvem moléculas de água com facilidade. O percentual dessa adsorção pode chegar a 25% em relação ao seu peso. Observamos que a etapa de pré-ativação é fundamental para a obtenção de produtos. Ou seja, sem ela não há interconversão entre os halogenetos e nem as reações de substituição nucleofílica.

As moléculas de água estão adsorvidas principalmente próximas aos cátions de compensação, através de interações eletrostáticas (RAMAMYRTHY, 1993). Essa interação entre as moléculas de água com o contra íon da zeólita, impede a interação entre esse cátion e os halogenetos de alquila. Consequentemente, a formação do par de íons íntimos (halogeneto-carbocátion) é prejudicada, o que ocasiona a ausência dos produtos.

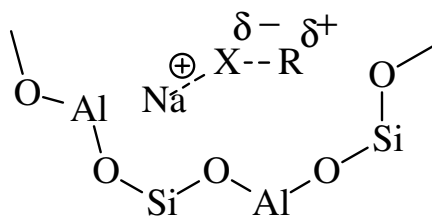
De acordo com Mota e colaboradores (CORREA, 2003) o cátion de compensação direciona a reação dos halogenetos de alquila em zeólitas. Ou seja, a ionização do halogeneto é assistida pelo cátion de compensação através da interação eletrostática entre o cátion e o halogênio.

A presença do cátion metálico na estrutura da zeólita fornece um sitio acido de Lewis a esse material (SEN, 1999). A interação entre esse cátion com a zeólita é primordialmente eletrostática (figura 3.1.11).



**Figura 3.1.11** – Representação do sitio de Lewis na zeólita.

Em nossos estudos a interação entre o cátion de compensação da zeólita ( $\text{Na}^+$ ) e os compostos halogenados foi observada devido a necessidade da etapa de pré-ativação, desse material. Mota e colaboradores (CORREA, 2003), propuseram um modelo (figura 3.1.12) para explicar esse tipo de interação entre os halogenetos de alquila com o cátion de compensação da zeólita.



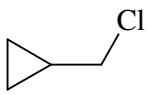
**Figura 3.1.12** – Modelo de interações iônicas entre a zeólita NaY e o composto halogenado.

A formação do par de íons íntimos (halogeneto-carbocátion) é auxiliada pela interação entre o halogênio com o sítio de Lewis da zeólita ( $\text{Na}^+$ ). A estabilização do cátion biciclobutônio deve ocorrer devido à ligação hidrogênio com os oxigênios da zeólita (ROSENBAACH, 2006).

Esse tipo de interação entre os átomos de oxigênio da zeólita com os átomos de hidrogênio do halogeneto de alquila foi observado experimentalmente com auxílio da espectroscopia de infravermelho por Fox e colaboradores (2005) quando os autores reagiram o 2-cloro-2-metil-propano sobre a zeólita NaX.

Observamos também que o teor de sais inorgânicos dispersos na zeólita provoca uma alteração significativa nos percentuais dos produtos encontrados na substituição nucleofílica (tabela 3.1.3).

**Tabela 3.1.3** – Efeito do teor percentual de NaBr disperso na zeólita NaY sobre a distribuição entre os produtos de substituição nucleofílica na reação do cloreto de ciclopropilcarbinila.

	NaBr (%)	Br ACL (%)	Br CBL (%)	Br CPL (%)
	5	70	20	10
	10	63	28	9
	15	58	32	10

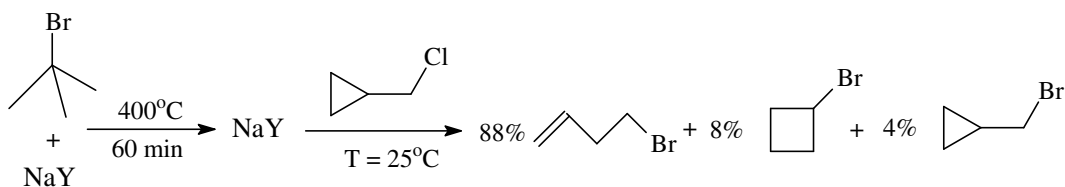
O teor de sal inorgânico (brometo de sódio) não alterou o rendimento da reação de substituição nucleofílica que foi de aproximadamente 10%. Essa modificação também não influenciou na distribuição dos produtos de retorno interno. Entretanto, a diminuição na quantidade de brometo de sódio favorece a formação do produto termodinamicamente mais estável, o brometo de alilcarbinila. Relacionamos este resultado aos possíveis efeitos estruturais desses materiais, e a localização do NaBr no interior dos poros.

Contudo, não é possível racionalizar uma hipótese para a explicação destes resultados, sem uma análise mais profunda da zeólita impregnada, em especial o tamanho e localização dos agregados de NaBr. Tal estudo está além do escopo do presente trabalho de tese.

Conhecendo esse comportamento peculiar, decidimos modificar a metodologia de adição de íons brometos a zeólita. Adicionamos 200 mg de zeólita NaY no reator de leito fixo, em seguida efetuamos o tratamento térmico desse material. Após esse tratamento o reator foi deixado sob fluxo de nitrogênio até atingir a temperatura ambiente, quando se adicionou 0,3 mL de 2-bromo-2-metil-propano mantendo-se o fluxo de N<sub>2</sub> na zeólita por mais 30



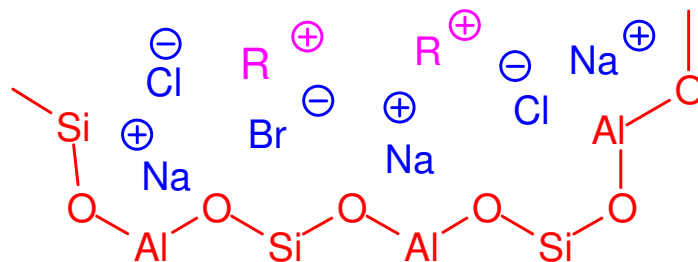
minutos. Após esse período efetuamos novamente a ativação do catalisador a 300°C durante 1 hora. Na seqüência, o reator foi novamente resfriado até a temperatura ambiente com fluxo de nitrogênio, e se introduziu 4 mmol/L de cloreto de ciclopropilcarbinila no fluxo de N<sub>2</sub>. Os resultados dessa reação estão apresentados na figura 3.1.13.



**Figura 3.1.13** – Reação do cloreto de ciclopropilcarbinila (CPL) com a zeólita NaY impregnada com íon brometo, método alternativo de impregnação.

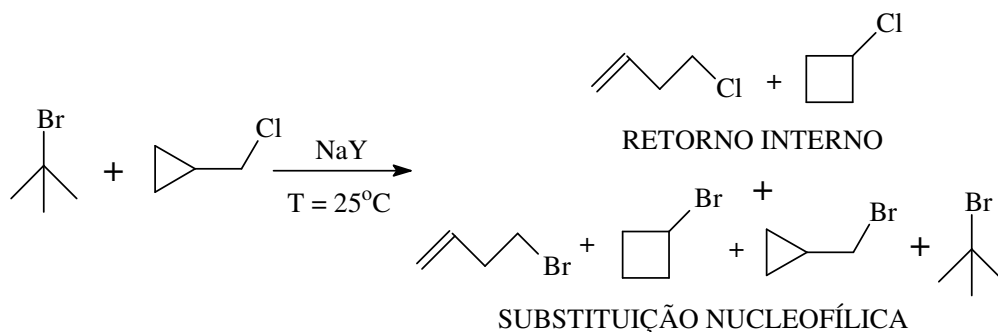
Analisando a relação entre os produtos de retorno interno, novamente não se observa uma variação significativa, em relação à reação do cloreto de ciclopropilcarbinila sobre a zeólita NaY. A presença de produtos bromados comprovou que esse procedimento também é eficiente para a impregnação de íons brometos (Br<sup>-</sup>) na superfície da zeólita.

Nesse momento propomos um modelo de interações eletrostáticas entre os diferentes cátions e ânions que estão presentes na superfície da zeólita (figura 3.1.14).



**Figura 3.1.14** – Modelo de dispersão dos íons no interior da zeólita.

Considerando este modelo de ionização supomos que a superfície da zeólita é um meio propício para as reações de ionizações dos halogenetos de alquila. Sendo assim, preparamos uma mistura equimolar entre o 2-bromo-2-metil-propano e o cloreto de ciclopropilcarbinila. Essa solução foi adicionada ao reator de leito fixo com a zeólita NaY. Um resumo dessa reação pode ser observado na figura 3.1.15.



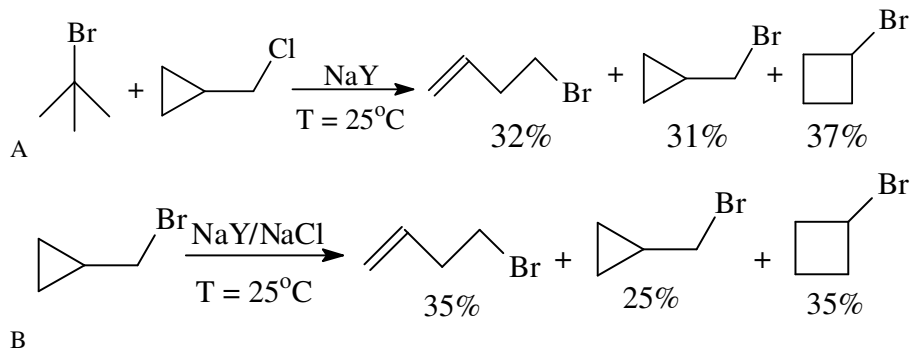
**Figura 3.1.15** – Reação entre o 2-bromo-2-metil-propano com o cloreto de ciclopropilcarbinila sobre a zeólita NaY e seus produtos.

Efetuamos apenas as identificações dos produtos clorados e bromados formados nessa reação. Nesse momento nosso intuito foi o de testar se esse modelo de ionizações simultâneas dos halogenetos de alquila (figura 3.1.18) no interior da zeólita é válido.

O que mais chamou a atenção nessa reação foi o aparecimento do 2-cloro-2-metil-propano, que pode ser originado devido ao ataque nucleofílico dos íons cloretos sobre o cátion terc-butila. Os íons cloretos originados na ionização do cloreto de ciclopropilcarbinila acabam atuando como nucleófilos externos. Da mesma forma, o íon brometo formado da ionização do brometo de terc-butila, ataca o cátion biciclobutônio para formar os produtos de substituição nucleofílica.

A explicação desses resultados esta na ionização simultânea dos os dois compostos halogenados (cloreto de ciclopropilcarbinila e o 2-bromo-2-metil-propano) no interior da zeólita. A característica de confinamento no interior dos poros propicia uma troca de halogênios, o que justifica a formação dos produtos observados.

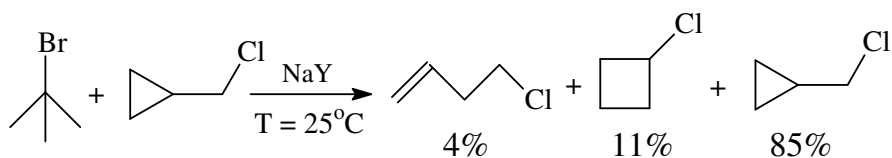
Na figura 3.1.16 resumimos as reações do ataque nucleofílico do íon brometo ao biciclobutônio (A) e as originadas do retorno interno do íon brometo ao biciclobutônio (B).



**Figura 3.1.16** – Reação do 2-bromo-2-metil-propano com o cloreto de ciclopropilcarbinila em zeólita NaY e produtos de bromados.

Observamos que a distribuição entre os produtos bromados obtidos quando reagimos o 2-bromo-2-metil-propano com o cloreto de ciclopropilcarbinila na zeólita NaY é muito semelhante à reação do brometo de ciclopropilcarbinila na zeólita NaY impregnada com cloreto de sódio (NaCl).

A baixa reatividade do cloreto de ciclopropilcarbinila (figura 3.1.17) nesse tipo de sistema pode ser explicada devido a restrições estéricas. O 2-bromo-2-metil-propano interage mais facilmente com o sitio ativo da zeólita em relação ao composto clorado. Esse tipo de interação preferencial justificaria os valores obtidos para a reação de retorno interno.

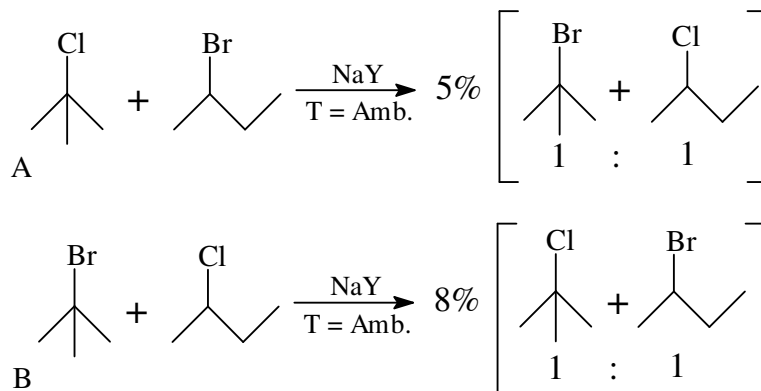


**Figura 3.1.17** – Reação do 2-bromo-2-metil-propano com o cloreto de ciclopropilcarbinila em zeólita NaY e produtos de retorno interno.

Essa troca de halogênios já foi observada em compostos aromáticos na presença da zeólita Cu-HZSM-5 a temperatura de 500°C (IMHAOULÈNE, 1994). Sob essas condições a reação é tipicamente radicalar.

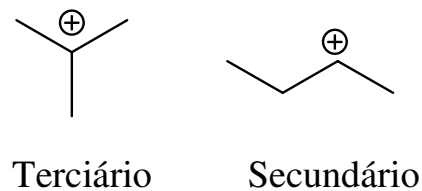
Nesse momento nosso objetivo foi tentar observar a troca de halogênios sem a participação das reações radicalares a temperatura ambiente. Para isso utilizamos a zeólita NaY e uma mistura de halogenetos de alquila.

Uma mistura equimolar dos halogenetos (figura 3.1.18) foi adicionada a zeólita NaY a temperatura ambiente, com auxílio de um reator de leito fixo.



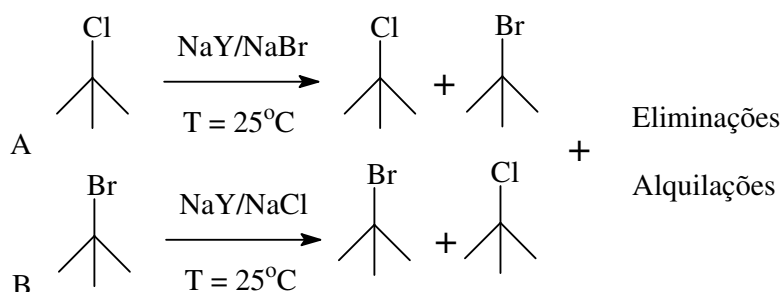
**Figura 3.1.18** – Troca de halogênios entre compostos alifáticos na zeólita NaY a temperatura ambiente.

No primeiro caso a troca de halogênios ocorreu entre o 2-cloro-2-metilpropano e o 2-bromo-butano, o grau de conversão dessa reação foi de aproximadamente 5% (figura 3.1.18). Produtos de eliminação e alquilação também foram observados. Na segunda reação os compostos halogenados foram o 2-bromo-2-metilpropano e o 2-cloro-butano. O grau de troca neste caso foi um pouco superior (8%). A troca de halogênios pode ser um indicio sobre a presença de carbocátions mais simples (figura 3.1.19) na superfície da zeólita NaY.



**Figura 3.1.19** – Intermediários carbocatiônicos.

Além dessa troca de halogênios, também estudamos a possibilidade de ocorrer a substituição nucleofílica na zeólita NaY impregnada com sais inorgânicos (figura 3.1.20) em compostos terciários.



**Figura 3.1.20** – Reação do 2-bromo-2-metil-propano e do 2-cloro-2-metil-propano em zeólita impregnada com agentes nucleofílicos.

Em ambas as reações o rendimento foi de aproximadamente 9%, considerando apenas os produtos formados pela substituição nucleofílica. Outros compostos também foram detectados (eliminação e alquilação), ressaltamos que 80% dos substratos de partida permaneceram inalterados.

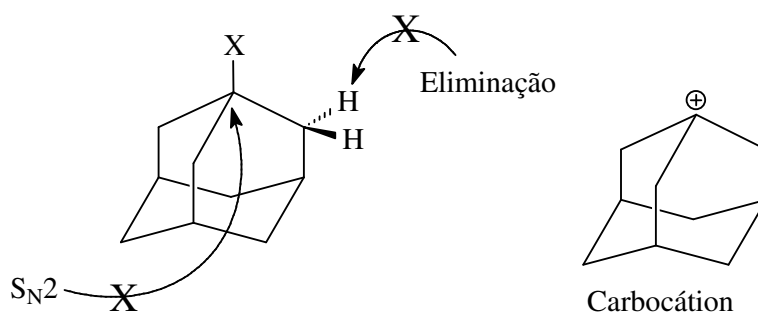
As reações de substituições nucleofílicas (figura 3.1.20 A e B) são mais facilmente explicadas através da presença de um intermediário carbocatiônico (figura 3.1.19) na superfície da zeólita, que também pode eliminar e alquilar.

Também efetuamos a reação de substituição nucleofílica na molécula do 1-cloro-adamantano. Apesar de sua baixa reatividade, suas características estruturais peculiares evidenciam a presença de carbocátions como intermediários na superfície da zeólita.

O sistema  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}^+$  (cátion 1-adamantila) é um exemplo para o modelo  $\text{S}_{\text{N}}1$  (ESTEVES, 2001). Inicialmente preparado por Olah e Schleyer, o cátion 1-adamantila (figura 3.1.21) é um carbocátion terciário em cabeça de ponte. Esse

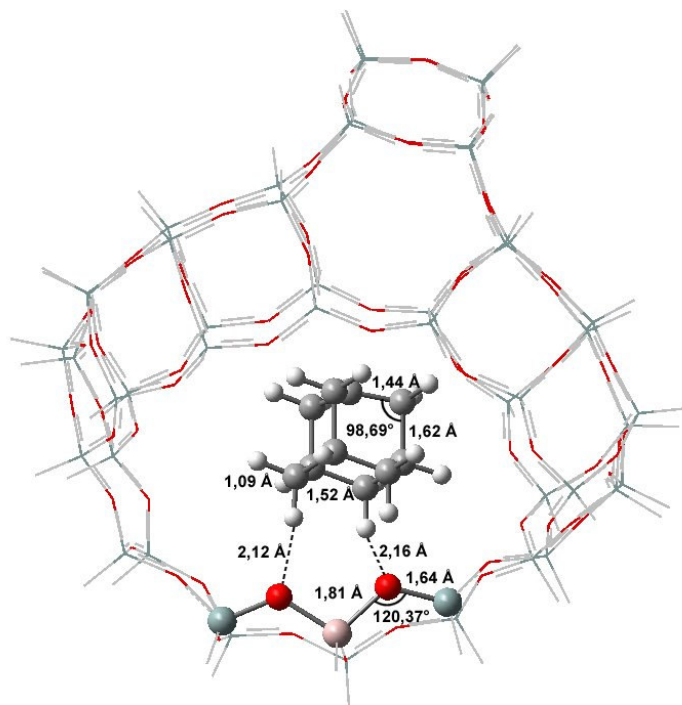
cátion possui três ligações C-C dispostas paralelamente ao orbital p, fato que favorece as interações hiperconjugativas.

Devido a sua estrutura, o halogeneto de adamantila não pode sofrer reações de eliminação, bem como reações de substituição nucleofílica (figura 3.1.21) do tipo ( $S_N2$ ). Esse tipo de molécula sofre, somente, o ataque nucleofílico ao carbocátion ( $S_N1$ ).



**Figura 3.1.21** – Estrutura do halogeneto de adamantano e seu carbocátion.

Rosenbach (2006) demonstrou, através de cálculos teóricos, que os átomos de hidrogênio do cátion 1-adamantila interagem com os átomos de oxigênio da estrutura zeolítica, provocando a estabilização do intermediário carbocatiônico na superfície da zeólita, ou seja, essa estrutura representa um mínimo de energia no cálculo teórico (figura 3.1.22).

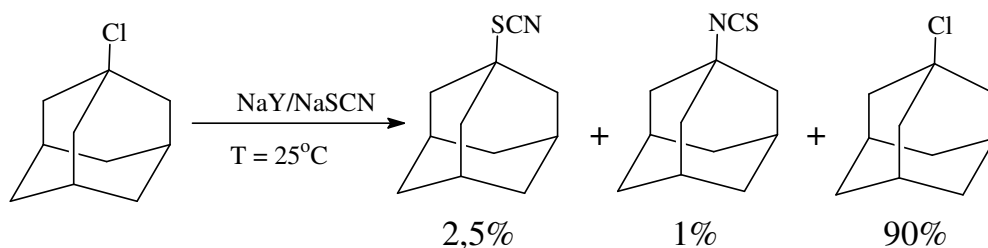


**Figura 3.1.22** – Estrutura do cátion adamantila na superfície da zeólita Y (ROSENBACH, 2006).

Além de trocarmos a estrutura do halogeneto de alquila, modificamos também o sal inorgânico que está disperso na zeólita NaY. Utilizamos o tiocianato sódio (NaSCN). Esse agente nucleofílico ( $\text{SCN}^-$ ) atua como um ligante ambidentado. Ou seja, o ataque nucleofílico pode ocorrer através do átomo de nitrogênio (isotiocianato) ou pelo átomo de enxofre (tiocianato).

Nesta reação dissolvemos o 1-cloro-adamantano em 2 mL de n-pentano, em seguida esta solução foi adicionada ao reator de leito fixo que contém a zeólita impregnada com 10% de tiocianato de sódio. Os resultados estão apresentados na figura 3.1.23.

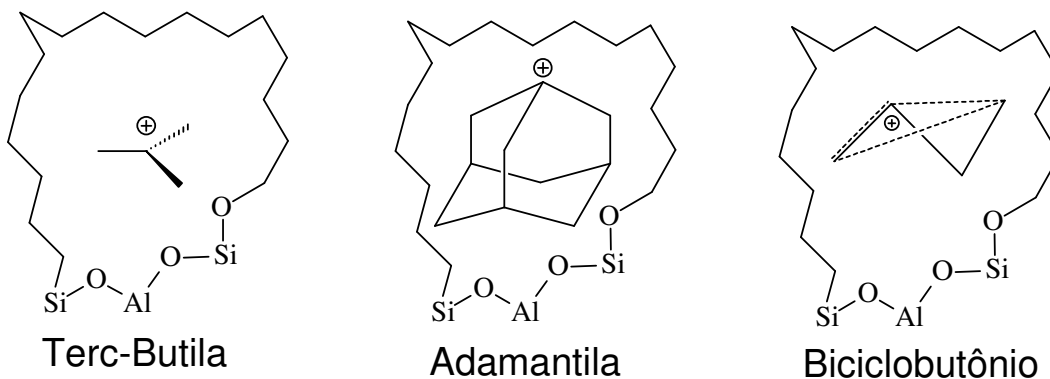




**Figura 3.1.23** – Reação do 1-cloro-adamantano sobre a zeólita NaY impregnada com 10% de NaSCN e seus produtos.

Como esperado, a baixa reatividade desse halogeneto pode ser expressa devido ao percentual não reagido. Apesar do baixo rendimento obtivemos duas informações interessantes sobre esse sistema. Primeiramente, a presença dos produtos da substituição nucleofílica pelo íon tiocianato, indica claramente a ionização do 1-cloro-adamantano no interior da zeólita. A segunda informação está no percentual observado nos produtos de substituição nucleofílica (figura 3.1.23), ou seja, o tiocianato de 1-adamantila é formado preferencialmente em função do isotiocianato de 1-adamantila. Esta relação entre os produtos de substituição nucleofílica é um indicio sobre a preferência da distribuição cinética nesse tipo de reação (LOOS, 2003). Podemos supor que a interação entre o átomo de nitrogênio do tiocianato ( $\text{SCN}^-$ ) está interagindo preferencialmente com os íons sódio o que favorece o ataque nucleofílico ao carbocátion 1-adamantila pelo átomo de enxofre.

Através dos resultados experimentais nos diferentes sistemas estudados podemos cogitar a existência de pelo menos três espécies carbocatiônicas, como intermediários estáveis na superfície da zeólitas NaY (figura 3.1.24).



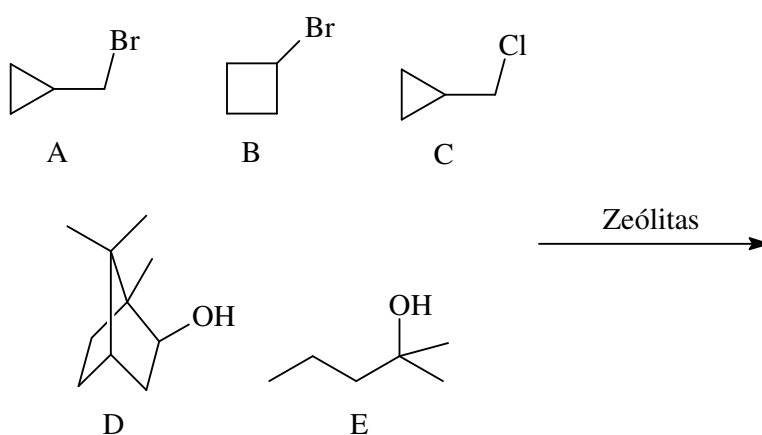
**Figura 3.1.24** – Estruturas dos cátions *terc-butila*, *adamantila* e do *biciclobutônio* na superfície da zeólita NaY.

A existência desses carbocátions com intermediários reacionais sobre a superfície da zeólita, conforme as nossas observações experimentais podem ser investigadas em outros sistemas.

Na tentativa de obtermos novas evidências sobre o comportamento desses carbocátions na superfície de zeólitas estudamos essas reações em função do tempo, em sistemas batelada, para determinar as constantes cinéticas. Estes resultados serão apresentamos na seqüência.

### 3.2. – Determinações Cinéticas

Neste momento do trabalho focalizamos nossas atenções para as determinações das constantes cinéticas de sistemas que são caracterizados pela presença de carbocátions, na figura 3.2.1 apresentamos um resumo das reações que estudamos.

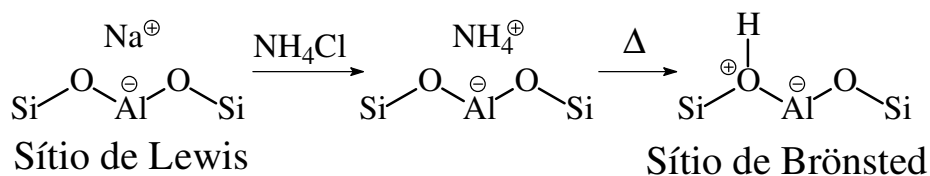


**Figura 3.2.1** – Reações entre os halogenetos e os álcoois em zeólitas.  
A – brometo de ciclopropilcarbinila, B – brometo de ciclobutila,  
C – cloreto de ciclopropilcarbinila; D – isoborneol, E – 2-metil-2-pentanol,

### 3.2.1 – Desidratação de álcoois

Grande parte da atividade catalítica dos materiais zeolíticos é atribuída aos seus sítios ácidos, os quais estão aleatoriamente distribuídos em sua superfície (SEN, 1999).

Sinteticamente a zeólita Y é obtida em sua forma sódica (Sítio de Lewis), que não tem praticamente nenhuma atividade como catalisador. Entretanto, a troca iônica para a formação dos sítios ácidos de Brønsted é simples.



**Figura 3.2.2** – Estrutura dos sítios ácidos na zeólita.

Essa troca entre o cátion de sódio (Sítio de Lewis) pelo próton (Sítio de Brønsted) é efetuada através do tratamento da zeólita em sua forma sódica com cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Após essa etapa o material é submetido a tratamento térmico, provocando a liberação da amônia e conseqüente a formação do sitio ácido de Brønsted (figura 3.2.2).

Estes sítios ácidos de Brønsted são os responsáveis por quase todo o emprego das zeólitas em catálise. Na indústria petrolífera os catalisadores zeolíticos são utilizados em processos de craqueamento, hidrocraqueamento, alquilação e isomerização.

Os sítios ácidos de Brønsted estão diretamente relacionados com a presença do átomo de alumínio, logo podemos correlacionar à quantidade de átomos de alumínio com a de sítios de Brønsted, uma vez que cada próton está relacionado a um átomo de alumínio. Portanto, a concentração de sítios de Brønsted é inversamente proporcional à razão Si/Al (BRECK, 1974; MARTINS, 2006).

Além da acidez característica, as zeólitas são amplamente utilizadas como catalisadores por combinarem diferentes propriedades como seletividade, área superficial e estabilidade térmica.

Essas aplicações industriais motivam as pesquisas relacionadas com suas propriedades ácidas. Entretanto, uma correlação entre as características ácidas e a atividade catalítica ainda é um problema na catálise heterogênea. Inúmeras reações não apresentam uma correlação direta entre a atividade catalítica e a quantidade de sítios ácidos, fato induzido pela distribuição heterogênea desses sítios na estrutura da zeólita.

Encontramos na literatura diversos métodos que tentam quantificar os sítios de Brønsted. Entre essas técnicas a mais utilizada é a adsorção de moléculas básicas, como a amônia. Nesta situação normalmente se monitora a interação entre a molécula sonda e os sítios ácidos, essa intensidade é considerada como a acidez desses materiais. Algumas vezes esse valor também é considerado como atividade catalítica. Infelizmente nem sempre é possível correlacionar essa acidez com a atividade catalítica; ou seja, uma força acida elevada não representa necessariamente, um desempenho catalítico da mesma magnitude.

Atualmente não existe uma técnica universalmente aceita que correlacione à acidez dos sítios de Brønsted com a atividade catalítica. Em catálise ácida existe um consenso ao correlacionar à acidez do catalisador com a velocidade da reação. Portanto, quanto maior a velocidade da reação maior será a acidez do material.

Na maioria dos catalisadores sólidos a acidez está relacionada com a presença do grupo hidroxila ( $-OH$ ) e a sua capacidade de transferir prótons.

A determinação do número de sítios ácidos em zeólitas é normalmente efetuada pela adsorção de bases voláteis, como a amônia. Enquanto que a força ácida desses materiais é função do calor de desorção dessas bases.

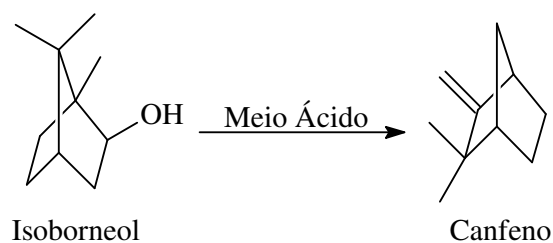
A dessorção termo-programada (DTP) utilizando amônia como sonda é o método mais utilizado, devido a sua simplicidade. Neste método, um excesso de amônia é adsorvido sobre o sólido ácido. A amônia fisicamente adsorvida é removida por um vácuo prolongado ou por passagem de um gás inerte. O restante que permanece na superfície está quimicamente adsorvido, resultando na quantidade total de sítios ácidos. Em seguida, monitora-se a quantidade de base dessorvida em função do aumento gradual de temperatura. A partir desses resultados se traça um perfil de distribuição da força ácida. Sítios de maior força ácida tendem a reter a base em uma temperatura maior. Entretanto, sua interpretação não é simples, além de ser uma técnica passível de erros. O principal problema decorre da adsorção de amônia pelos sítios de Lewis.

Além dos sítios de Lewis devemos também considerar a existência de poros e canais de tamanhos variáveis o qual permite a difusão diferenciada de

íons ou moléculas. Essa característica estrutural é função do arranjo entre as unidades fundamentais, em decorrência desses arranjos surgem cerca de quarenta zeólitas naturais e aproximadamente cento e cinquenta sintéticas (GUISNET, 2004).

Portanto, a estrutura da zeólita exerce uma importante influência sobre a sua atividade catalítica. Este é o ponto fundamental que decidimos estudar, ou seja, o efeito da distribuição dos sítios ácidos de Brønsted na estrutura da zeólita sobre a atividade catalítica desses materiais.

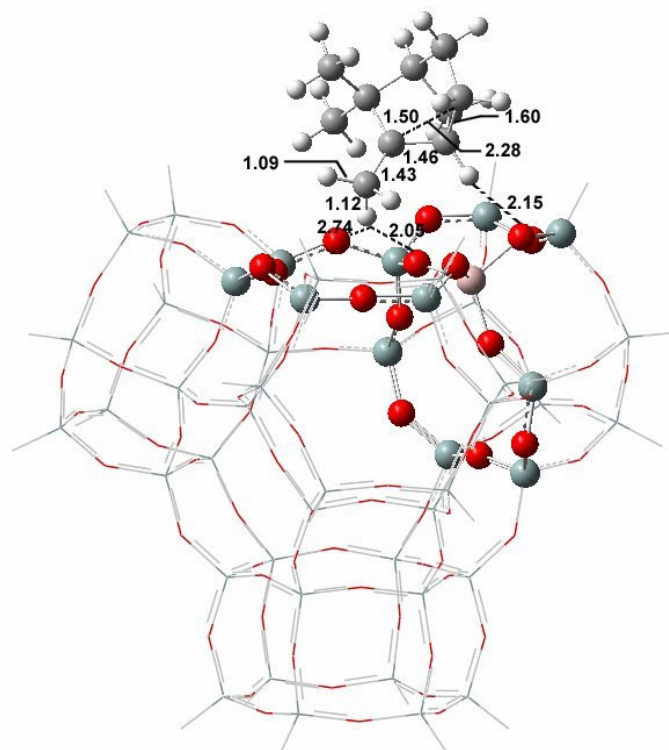
Decidimos então utilizar o isoborneol como molécula sonda para diferenciarmos qualitativamente a localização dos sítios ácidos de Brønsted distribuídos na superfície de diferentes zeólitas. Sabe-se que quando o isoborneol é adicionado a uma solução que contenha um ácido de Brønsted ele é desidratado a canfeno (SILVA, 2003 (b));



**Figura 3.2.3** – Transformação do isoborneol a canfeno em meio ácido.

Através dessa reação de desidratação novas evidências sobre a presença de um intermediário catiônico, o cátion 2-bornila, sobre a superfície da zeólita foram observadas. Rosenbach (2007) demonstrou que o cátion 2-

bornila é um intermediário carbocatiônico sobre a superfície da zeólita Y (figura 3.2.4), utilizando cálculos de mecânica quântica.



**Figura 3.2.4** – Interação entre o cátion 2-bornila e a zeólita Y (ROSENBAACH, 2007).

De acordo com o autor, a estrutura do cátion 2-bornila é semelhante à determinada em fase gasosa. Porém, surgiram diferenças nos comprimentos das ligações entre essas duas fases. Ressaltamos que o centro catiônico está localizado diametralmente oposto ao átomo de alumínio.

Experimentalmente iniciamos nosso trabalho determinando a constante cinética de desidratação do isoborneol na zeólita HUSY. Utilizamos como solvente o n-pentano e como padrão interno o n-heptano, o consumo do

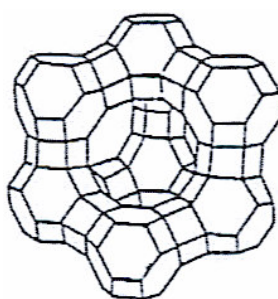


reagente e formação do produto foi acompanhado ao longo do tempo, com o auxílio da cromatografia em fase gasosa acoplada ao detector de massas.

A zeólita USY (ultra-estabilizada ou ultra-estável) é preparada pela retirada de parte dos alumínio da estrutura zeólita Y. Na prática existem dois procedimentos para a desaluminização:

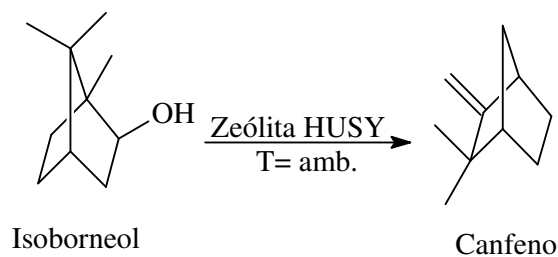
- Desaluminização hidrotérmica (SHANNON, 1985)
  - O átomo de sódio da zeólita NaY é trocado pelos íons amônio. Na seqüência, a zeólita é submetida a tratamento térmico em temperaturas da ordem de 550°C e 700°C, sob atmosfera de vapor. Esse procedimento provoca a perda de parte do alumínio estrutural, mas as espécies de alumínio extraídas permanecem no interior dos poros, formando o que se chama de alumina extra rede – *extra framework alumina* (EFAL).
- Desaluminização por agentes químicos (SHANNON, 1985)
  - Esses métodos utilizam agentes químicos como EDTA, acetilacetona, SiCl<sub>4</sub> e (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>. Usualmente se emprega a solução aquosa desses agentes e se aplica temperaturas da ordem de 100°C. Uma exceção é o SiCl<sub>4</sub>, que é usado em fase gasosa e temperaturas da ordem de 300°C a 500°C. Na desaluminização com (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, ocorre a substituição isomórfica do alumínio estrutural pelo silício. As espécies de alumínio extra rede são solúveis em água e podem ser facilmente removidas.

Essa desaluminização não afeta o grau de cristalinidade da zeólita. Isso significa que o arranjo estrutural desses materiais não se modifica significativamente (UZUNOVA, 2004). Logo, a zeólita USY apresenta uma estrutura tridimensional semelhante à zeólita Y, com a presença de uma supercavidade de aproximadamente 13Å (figura 3.2.5).



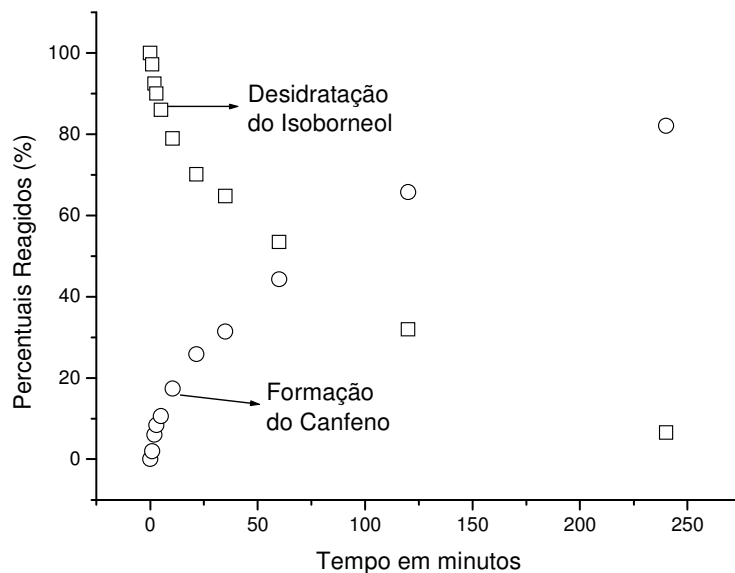
**Figura 3.2.5** – Estrutura da zeólita HUSY.

Experimentalmente acompanhamos a desidratação do isoborneol sobre a zeólita HUSY e a formação do canfeno ao longo do tempo, (figura 3.2.6).



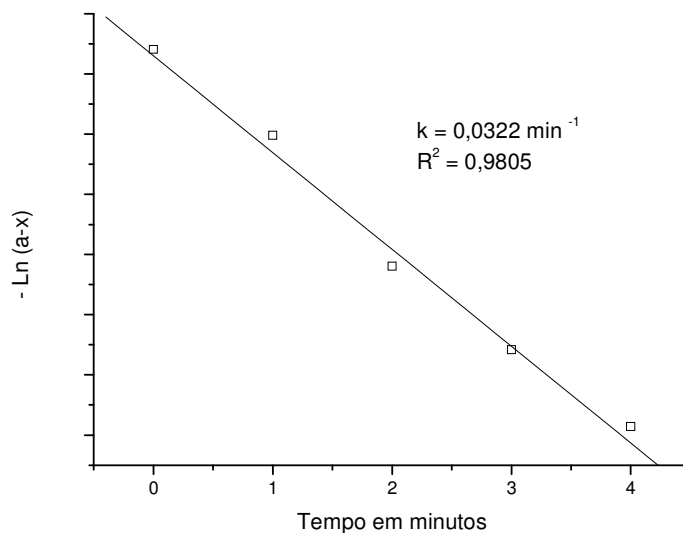
**Figura 3.2.6** – Reação do isoborneol sobre a zeólita HUSY.

As taxas percentuais de desidratação do isoborneol e formação do canfeno em função do tempo estão apresentadas na figura 3.2.7. No primeiro minuto da reação observamos que apenas 2% do isoborneol foram transformados em canfeno. Ao passar do tempo a quantidade de canfeno vai se tornando significativa, e após 60 minutos a quantidade entre os dois compostos se torna quase equivalente. Após quatro horas de reação todo o isoborneol foi convertido a canfeno com 100% de seletividade.



**Figura 3.2.7** – Percentuais reagidos do isoborneol e do canfeno sobre a Zeólita HUSY, a temperatura ambiente.

A partir dos resultados da desidratação do isoborneol em função do tempo foi possível determinar a constante de velocidade para essa reação com auxílio do método gráfico (figura 3.2.8).

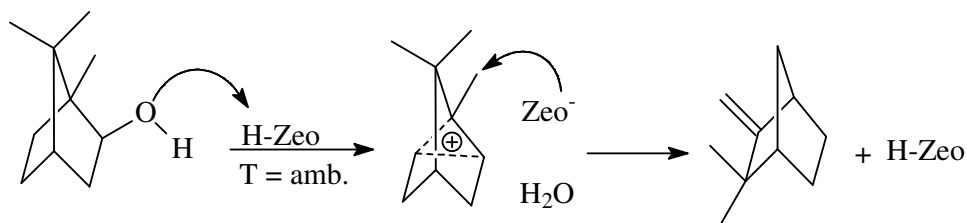


**Figura 3.2.8** – Determinação através do método gráfico da constante cinética de desidratação do isoborneol na zeólita HUSY, a temperatura ambiente.

Consideramos que esta reação segue a lei cinética de primeira ordem. Ou seja, a velocidade de reação é dependente unicamente da concentração de isoborneol. Logo, o valor da constante de velocidade para a reação de desidratação do isoborneol nessas condições foi de  $k = 0,0322 \text{ min}^{-1}$ .

Em meio homogêneo a hidroxila do isoborneol é protonada acarretando a eliminação da água, com conseqüente formação do intermediário catiônico. Esta etapa é a que controla a velocidade da reação. Na seqüência ocorre a eliminação de um próton do intermediário e formação do canfeno (MILLER, 1998).

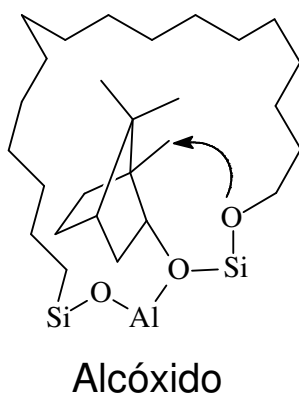
Na reação do isoborneol sobre a zeólita HUSY observamos apenas a formação do canfeno. Logo, podemos considerar que mecanismo em meio heterogêneo (figura 3.2.9) é semelhante ao do meio homogêneo.



**Figura 3.2.9** – Desidratação do Isoborneol em zeólita.

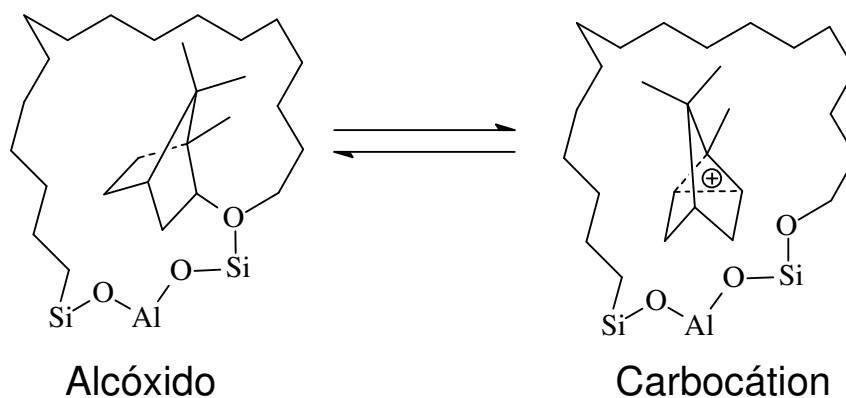
Resumidamente, a hidroxila do isoborneol é protonada pela zeólita e ocorre a eliminação de água, dando origem a um intermediário carbocatiônico. Consideramos que essa seja a etapa lenta da reação. A presença desse intermediário sobre a superfície da zeólita Y já foi estudada teoricamente por Rosenbach (2007). O canfeno é obtido quando a zeólita (Zeo<sup>-</sup>) abstrai um próton do intermediário carbocatiônico.

Através desse resultado demonstramos a existência do intermediário catiônico na superfície da zeólita. Por outro lado, se considerarmos a formação do alcóxido (figura 3.2.10) o canfeno não seria observado.



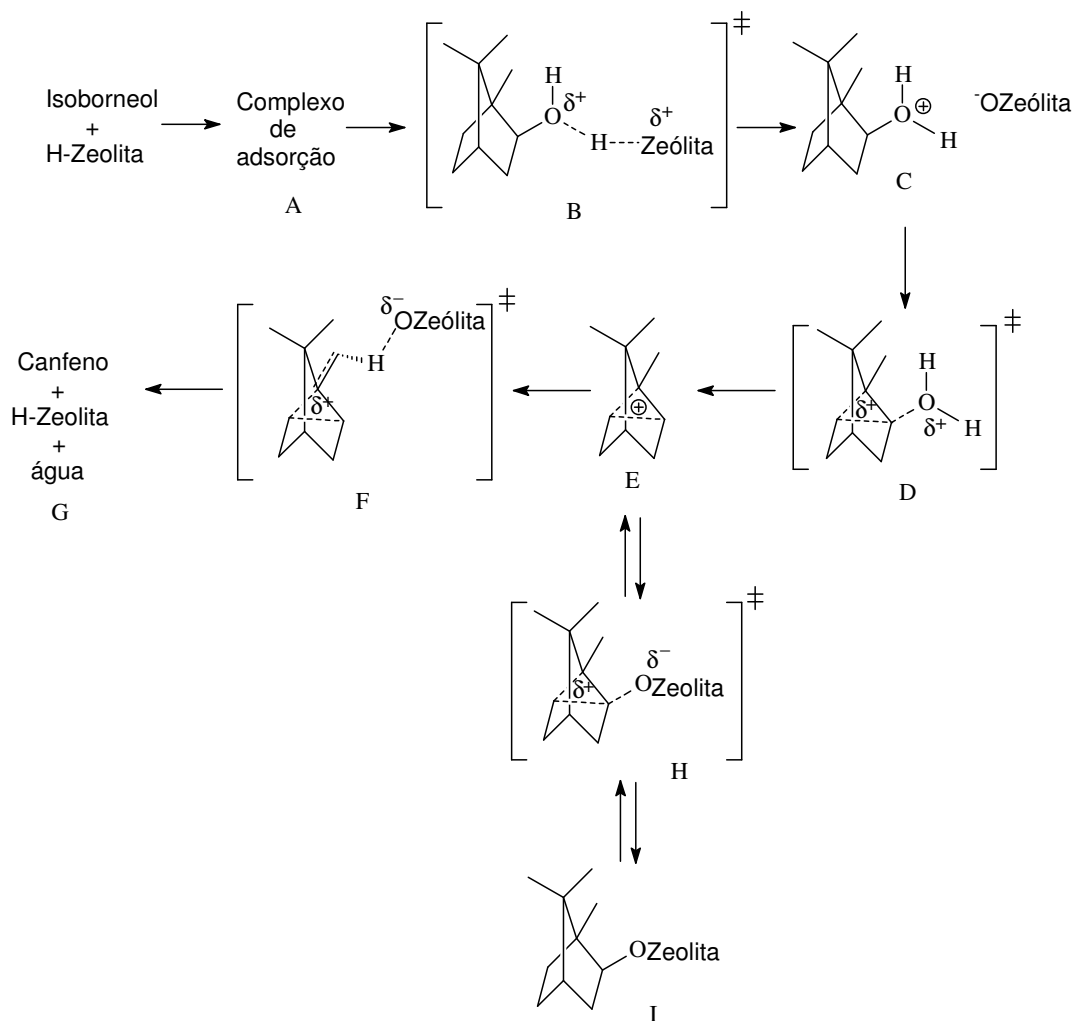
**Figura 3.2.10** – Reação do oxigênio da zeólita com o alcóxido

Somente quando o alcóxido estiver em equilíbrio com o carbocátion será possível à formação do canfeno.



**Figura 3.2.11** – Possibilidades de interação entre o bornila e a zeólita.

Consideramos que esse resultado é um forte indicio sobre a existência do cátion bornila como intermediário sobre a superfície da zeólita. Propomos na figura 3.2.12 o mecanismo de reação para a transformação do isoborneol ao canfeno. Na etapa inicial (A) ocorre a formação do complexo de adsorção entre o isoborneol e a zeólita. Na seqüência (B) ocorre à interação entre o próton da zeólita com a hidroxila do álcool (estado de transição). Ao final desta etapa temos a formação do isoborneol protonado (C), que elimina água (D) formando o intermediário catiônico (E). Nesse ponto duas rotas são possíveis: primeiramente considerando que esse intermediário catiônico (E) pode sofrer um ataque nucleofílico do oxigênio da zeólita (H), com a posterior formação da ligação covalente entre a zeólita e o bornila (I). Essa possibilidade não resultaria no produto observado durante a reação (canfeno) e ao longo do tempo a zeólita estaria perdendo sua atividade catalítica.



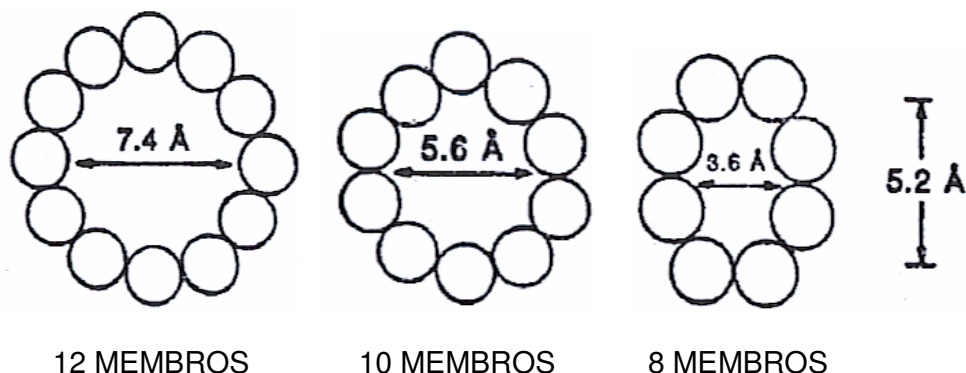
**Figura 3.2.12** – Proposta de Mecanismo da reação entre o isoborneol e a zeólita ácida.

Na outra possibilidade o intermediário catiônico (E) sofre uma reação de eliminação, através da interação entre o átomo de oxigênio da zeólita e o átomo de hidrogênio do bornila (F). Dessa eliminação surge o canfeno (G), além de restabelecer a atividade da zeólita.

A geometria da molécula de isoborneol é propícia ao estudo do efeito estrutural da zeólita sobre a atividade catalítica. Supomos que exista uma correlação entre a velocidade da reação e a força ácida do material.

Basicamente, os arranjos espaciais das ligações do tipo T-O-T (T = Si ou Al) determinam a abertura de poros nas zeólitas. A abertura do poro é classificada de acordo com o número de átomos de oxigênio (4, 6, 8, 10 ou 12 membros). Anéis com 12 membros, ou seja, doze átomos de oxigênio correspondem a um diâmetro de poros na ordem de 7 – 8 Å. Nesse sentido as zeólitas (figura 3.2.13) podem ser classificadas como:

- Poros pequenos (anéis contendo 6 – 8 átomos de oxigênio);
- Poros médios (anéis com 10 átomos de oxigênio);
- Poros grandes (anéis contendo 12 átomos de oxigênio).

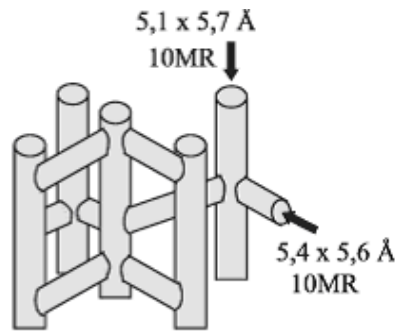


**Figura 3.2.13** – Classificação das zeólitas conforme o tamanho de poro.

Os canais são formados através da conexão entre os poros, esses canais podem ser unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais. Essas



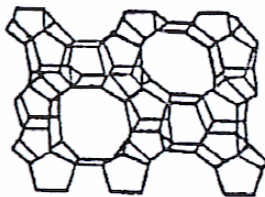
características determinam os efeitos difusionais das zeólitas. Na figura 3.2.14 apresentamos como exemplo os canais bidimensionais da zeólita ZSM-5.



**Figura 3.2.14** – Canais Bidimensionais da zeólita ZSM-5 (VAUGHAN, 1988).

Decidimos então comparar o efeito estrutural de diferentes zeólitas, USY, ZSM-5, Beta e Mordenita na atividade catalítica da desidratação do isoborneol. Consideramos que o valor da constante de velocidade representa a atividade catalítica, ou seja, quanto maior a velocidade da reação maior será a eficiência desse material.

O resultado da desidratação do isoborneol sobre a zeólita HUSY já foi apresentado. Na seqüência estudamos a HZSM-5, por ser classificada como uma zeólita de poros médios. Esta zeólita possui dois sistemas de canais que se cruzam (figura 3.2.15); um retilíneo e outro sinusoidal e não possui supercavidades (ARONSON, 1989)



**Figura 3.2.15** – Estrutura da zeólita ZSM-5.

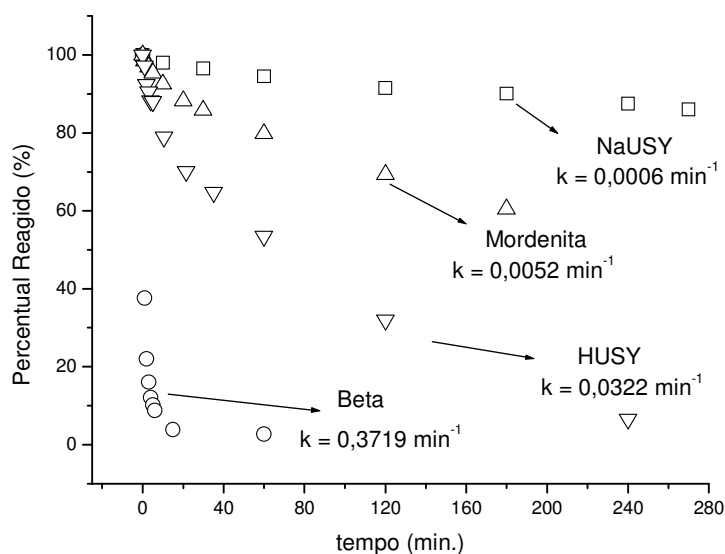
Ressaltamos que o acesso aos canais da zeólita HZSM-5 é determinado pelas aberturas dos poros de aproximadamente  $5,1 \times 5,7 \text{ \AA}$  e  $5,4 \times 5,6 \text{ \AA}$ .

No caso da zeólita HZSM-5 não observamos a desidratação do isoborneol, mesmo após 24 horas de reação. Esse resultado pode ser explicado devido aos problemas difusionais que a molécula de isoborneol encontra para penetrar nos canais dessa zeólita, onde se localizam os sítios de Brønsted. Isto mostra que a reação é sensível ao tamanho dos poros da zeólita.

Diferentemente de outras sondas, como amônia e aminas alifáticas, o isoborneol parece fornecer melhores informações sobre a distribuição dos sítios de Brønsted na superfície das zeólitas.

Na reação do isoborneol com a zeólita NaUSY, onde grande parte dos sítios ácidos estão neutralizados, praticamente não observamos a desidratação, mostrando que a reação é sensível a sítios de Brønsted.

Estendemos este trabalho para outros materiais como a zeólita mordenita e a beta. Na figura 3.2.16 apresentamos o resultado das reações de desidratação do isoborneol ao longo do tempo e em função do tipo de zeólita.



**Figura 3.2.16** – Efeito da estrutura da zeólita sobre a velocidade de desidratação do isoborneol em função do tempo e a temperatura ambiente.

Observamos que a zeólita Beta é a mais ativa, chegando a uma alta taxa de conversão em menos uma hora. No primeiro minuto da reação, aproximadamente metade do isoborneol já havia sido consumida nesta zeólita, ao passo que na mordenita e em HUSY a conversão foi pequena neste intervalo de tempo.

Ao término da primeira hora de reação praticamente todo o reagente estava desidratado na zeólita beta, enquanto que em mordenita a conversão foi de aproximadamente 20% e na HUSY em torno de 50%. Ao final de 24 horas de reação aproximadamente 65% do isoborneol estava desidratado na mordenita, enquanto que na zeólita HUSY quase todo o isoborneol foi consumido em 4 horas de reação.

Através do método gráfico determinamos as constantes de velocidades para a reação de desidratação do isoborneol nas diferentes zeólitas. Uma vez

obtidos as constantes cinéticas decidimos compará-las com outras medidas de acidez (tabela 3.2.1).

**Tabela 3.2.1 – Características das zeólitas e suas respectivas velocidades (k) de desidratação.**

<b>Zeólita</b>	<b>SiO<sub>2</sub><sup>*</sup></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>*</sup></b>	<b>Na<sub>2</sub>O<sup>*</sup></b>	<b>n-but NH<sub>2</sub>(mmol)<sup>**</sup></b>	<b>Tipo Poro (Å)<sup>***</sup></b>	<b>k(min<sup>-1</sup>)</b>
<b>Beta</b>	92,6%	9,7%	0,03%	1,6	6,6 X 6,7 e 5,6 X 5,6	0,3719
<b>Mordenita</b>	88,9%	10,7%	0,01%	1,3	6,5 x 7,0 e 2,6 x 5,7	0,0052
<b>HUSY</b>	76,5%	23,1%	0,03%	1,9	7,4 X 7,4	0,0322
<b>ZSM-5</b>	94,3%	5,7%	0,05%	1,2	5,1 x 5,5 e 5,3 x 5,6	-----

\*Análises efetuadas por fluorescência de raios X pela coordenação de Análises Mineraiis - CETEM

\*\*Gonçalves, 2006

\*\*\*<http://www.iza-structure.org>

Se considerarmos que o teor de alumínio está diretamente relacionado com a quantidade de sítios ácidos de brönsted, obtemos a seguinte relação:

HUSY > Mordenita > Beta > ZSM-5

Entretanto, se utilizarmos os valores de adsorção de n-butilamina (GONÇALVES, 2006) esta relação é:

HUSY > Beta > Mordenita > ZSM-5

A atividade catalítica dessas zeólitas para a reação de desidratação do isoborneol segue a seguinte ordem:

Beta > HUSY > Mordenita

Ou seja, observamos que essa atividade não está correlacionada com nenhuma dessas relações. Ressaltamos que esses métodos consideram apenas a quantidade de sítios ácidos. Esta discrepância pode ter ocorrido devido às modificações estruturais entre as zeólitas.

Em ambos os métodos (teor de alumínio e adsorção de n-butilamina) a maior quantidade de sítios ácidos esta na zeólita HUSY. Entretanto esse fato não é observado na atividade catalítica.

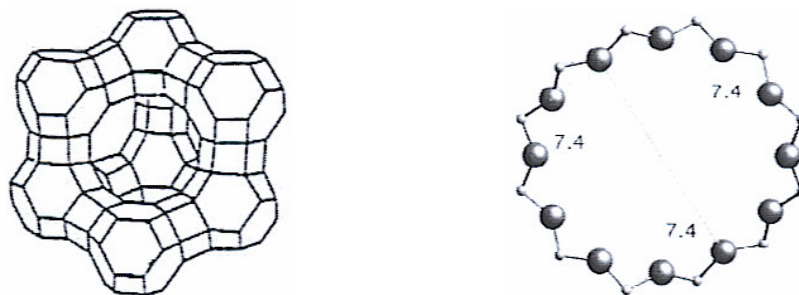
Comparando os valores das constantes cinéticas (k) obtidos para as zeólitas vemos que a desidratação do isoborneol é aproximadamente 75 vezes mais lenta na mordenita em relação à Beta. Além disso, a zeólita Beta é cerca de 10 vezes mais ativa, se comparada com a zeólita HUSY.

Os valores obtidos através da análise em DTP de absorção de n-butilamina para caracterizar os sítios de Brønsted sofrem a influência dos sítios de Lewis, isto pode ser explicado porque a amina se adsorve em ambos os casos. Ao passo que a desidratação ocorre exclusivamente nos sítios de Brønsted. Vale salientar que a seletividade ao canfeno foi de 100% em todas as zeólitas.

Supomos que a diferença observada entre as constantes cinéticas é um reflexo da localização dos sítios de Brønsted em cada zeólita. Neste sentido, apresentaremos um breve resumo sobre as características estruturais de cada zeólita.

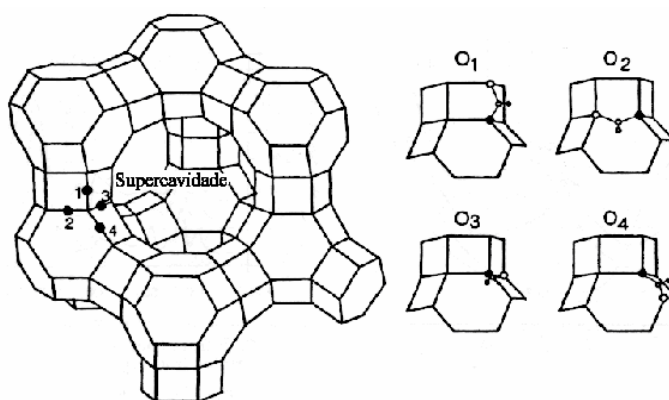
A zeólita USY é obtida após a desaluminização da zeólita Y. Ou seja, átomos de alumínio são extraídos da rede, fato que não altera a cristalinidade da zeólita original (UZUNOVA, 2004). Portanto, a zeólita USY apresenta uma estrutura tridimensional semelhante à da zeólita Y, com uma supercavidade de

aproximadamente 13Å de diâmetro interconectado por quatro tetraedros com abertura de poros ao redor de 7,4 Å (figura 3.2.17).



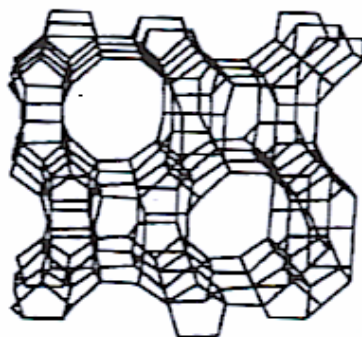
**Figura 3.2.17** – Estrutura da zeólita USY.

Essa estrutura provoca o aparecimento de quatro átomos de oxigênio cristalograficamente não equivalentes dos quais se originam quatro diferentes sítios ácidos. Nos sítios O<sub>1</sub> e O<sub>4</sub> os prótons estão voltados para a supercavidade, enquanto que os sítios O<sub>2</sub> e O<sub>3</sub> se encontram voltados para o interior da cavidade sodalita (figura 3.2.18).



**Figura 3.2.18** – Oxigênios não equivalentes na estrutura da zeólita Y.

No caso da zeólita mordenita (figura 3.2.19) se observa um sistema de canais monodirecionais (ALBERTI, 1997), que consiste de dois tipos de canais paralelos com abertura de poros com 12 átomos de oxigênio (6,5 x 7,0 Å) e com 8 átomos de oxigênio (2,6 x 5.7 Å).

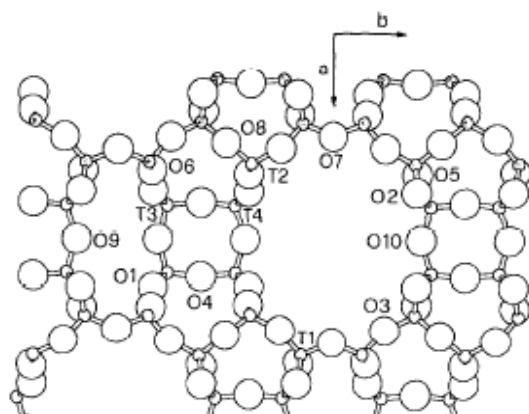


**Figura 3.2.19** – Estrutura da zeólita mordenita.

Esta zeólita apresenta quatro sítios tetraédricos (figura 3.2.20) usualmente chamados de T1, T2, T3 e T4, e dez átomos de oxigênio cristalograficamente diferentes (O1 a O10). A maioria dos átomos de alumínio está localizada, principalmente, nos sítios T3 e T4. Estes sítios apresentam uma abertura de poro com 4 átomos de oxigênio.

Como um próton está relacionado ao átomo de oxigênio, e este se localiza entre um átomo de silício e outro de alumínio, diferentes sítios ácidos de Brønsted estão distribuídos na estrutura zeolítica: O2, O3, O7 e O10 localizados no poro com abertura de anel com 12 membros, O1 e O9 na abertura de poro de anel de 8 membros, O5 e O6 na intersecção entre os dois sistemas de canais de anéis de 12 e 8 membros. No anel de 5 membros localizam-se os sítios O4 e O8. Portanto, os sítios ácidos de Brønsted na

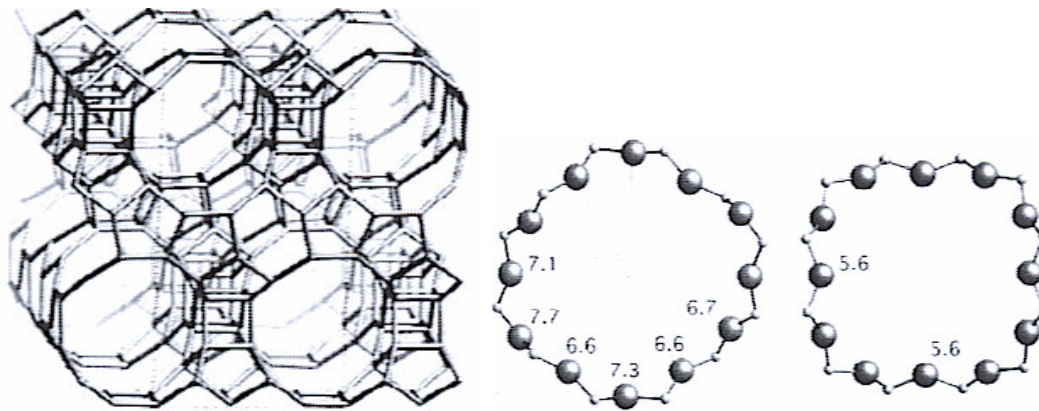
mordenita são bastante complexos e diferentes em termos estruturais. Moléculas como a piridina e o benzeno são acessíveis somente aos sítios com abertura de poro de anel de 12 membros, e moléculas pequenas como a amônia são acessíveis aos demais sítios ácidos. Existe uma alta probabilidade dos prótons estarem preferencialmente localizados (2/3) nos sítios O2 e O7, localizados no canal de 12 membros, e no sítio O9 no canal de 8 membros. O restante (1/3) estaria distribuído nos demais sítios e canais.



**Figura 3.2.20** – Localização dos átomos T e dos átomos de Oxigênio na Mordenita.

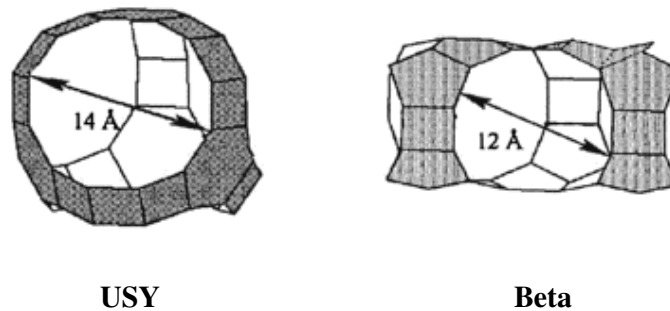
A zeólita beta (figura 3.2.21) tem uma estrutura tridimensional distorcida, e caracterizada pela presença de três sistemas de canais. Os quais dois são topologicamente idênticos e são canais lineares e perpendiculares em relação ao plano. A abertura de poro desses canais é de aproximadamente 6,6 x 7,6Å. Existe ainda um terceiro canal não linear. Este canal é tortuoso e formado pela intersecção de dois sistemas de canais lineares, com abertura de poro na ordem de 5,6 x 5,6 Å (Ferino 2003; GARCIA, 2002).





**Figura 3.2.21** – Estrutura da zeólita beta.

Garcia (2002) propõe a existência de supercavidades na zeólita beta (figura 3.2.22), que seriam obtidas da interseção entre os canais. Essa supercavidade é similar à encontrada na zeólita faujasita (Y e USY), mas seu diâmetro seria de aproximadamente 12 Å.



**Figura 3.2.22** – Comparação entre as supercavidades das zeólitas USY e beta.

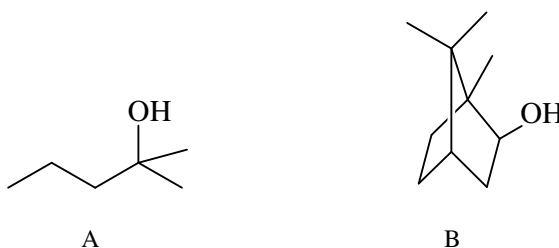
Estruturalmente as zeólitas USY e Beta são muito semelhantes, considerando a abertura de poro e a presença da supercavidade. Logo, os processos difusionais nessas zeólitas são similares. Na zeólita mordenita a

baixa atividade catalítica pode ser função dos efeitos difusionais causados pelos canais unidimensionais dessa zeólita.

Portanto, efetuaremos a comparação entre as zeólitas USY e beta tendo em vista que podemos desconsiderar a variação na atividade catalítica entre esses materiais, como sendo função dos efeitos difusionais.

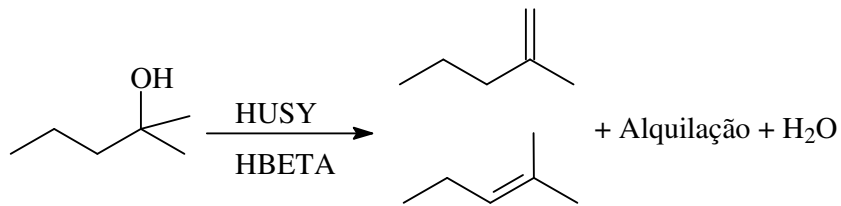
Observamos que a zeólita beta é 10 (dez) vezes mais reativa que a zeólita USY na desidratação do isoborneol, comparando os valores das constantes cinéticas. Como descartamos os fatores difusionais, esta diferença está relacionada à força e localização dos sítios de Brønsted na superfície da zeólita.

Como a molécula de isoborneol apresenta dificuldades em se difundir nas cavidades pequenas e medias das zeólitas, decidimos modificar a estrutura do álcool a fim de verificarmos se existe diferença na atividade catalítica entre as zeólitas beta e USY. Nesse sentido substituímos o isoborneol pelo 2-metil-2-pentanol.



**Figura 3.2.23** – Estrutura do 2-metil-2-pentanol (A) e do Isoborneol (B).

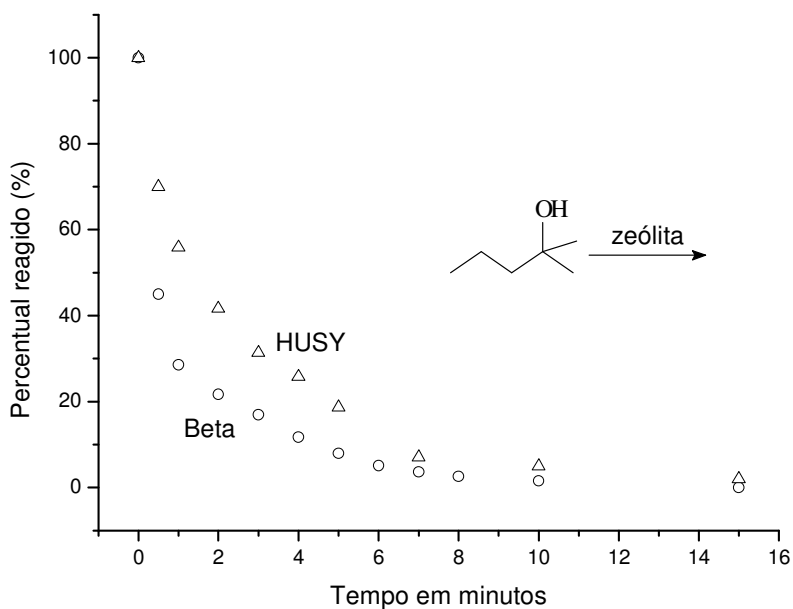
Nessa reação observamos o desaparecimento do álcool e a formação dos produtos originados pela reação de eliminação o 2-metil-1-penteno e o 2-metil-2-penteno, além dos produtos de alquilação que é uma característica marcante em sistemas zeolíticos (figura 3.2.24).



**Figura 3.2.24** – Reação entre o 2-metil-2-pentanol em zeólita ácida e os produtos obtidos.

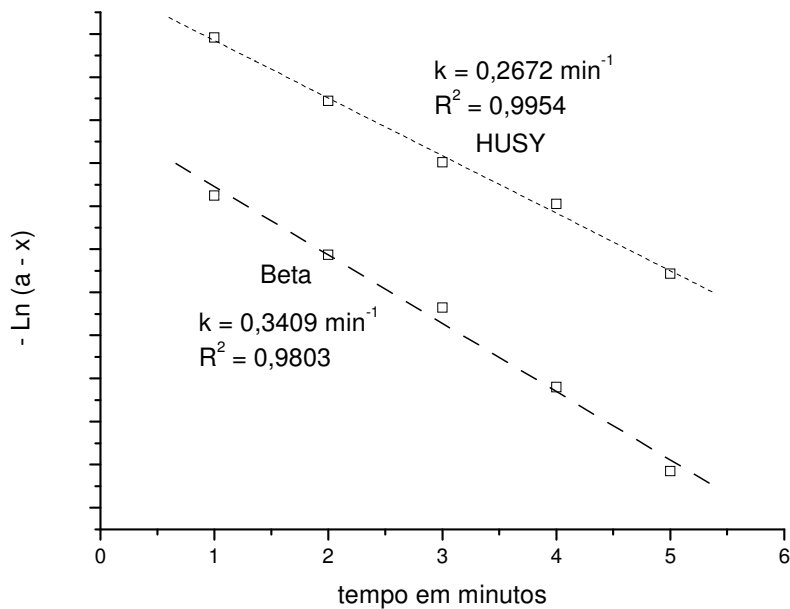
Na reação do 2-metil-2-pentanol sobre as zeólitas utilizamos o n-pentano como solvente e o n-heptano como padrão interno. Os produtos foram identificados com o auxílio da cromatografia em fase gasosa acoplada a detector de massas.

Na figura 3.2.25 apresentamos o resultado da atividade catalítica nas zeólitas (USY e Beta) em função do tempo. Observamos que a atividade catalítica da zeólita beta é superior à da zeólita USY.



**Figura 3.2.25** – Reação do 2-metil-2-pentanol nas zeólitas.

Através da variação de concentração (figura 3.2.25) do álcool em função do tempo, para cada zeólita, foi possível determinar a constante de velocidade com auxílio do método gráfico (figura 3.2.26). Consideramos que a reação segue a lei de primeira ordem e que os valores das constantes de velocidades refletem a atividade catalítica, portanto temos que a zeólita Beta ( $k = 0,3409 \text{ min}^{-1}$ ) é mais ativa na desidratação do 2-metil-2-pentanol se comparada com a zeólita HUSY ( $k = 0,2672 \text{ min}^{-1}$ ).



**Figura 3.2.26** – Determinação gráfica da constante de velocidade.

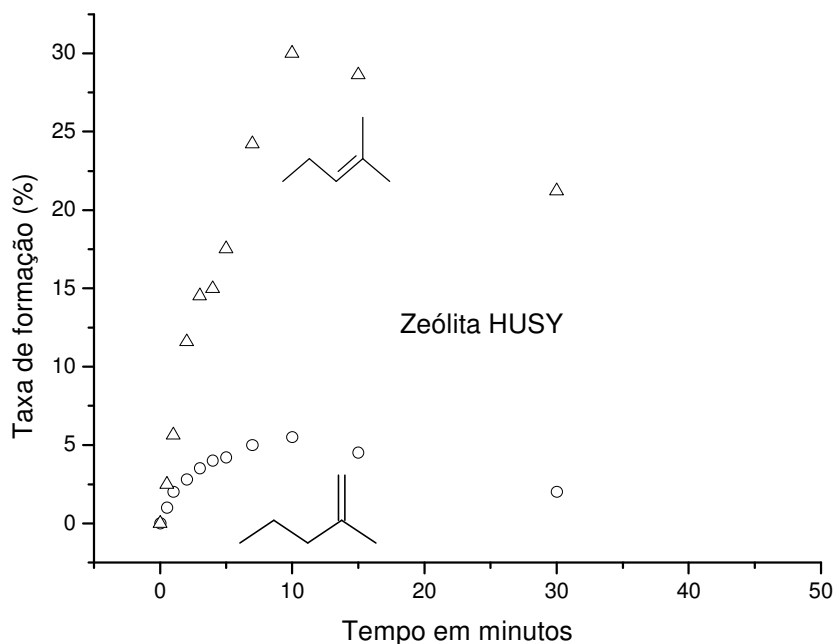
Entretanto, se compararmos a razão entre as constantes cinéticas obtidas para cada zeólita ( $k_{\text{BETA}}/k_{\text{USY}}$ ) em função da estrutura do álcool, observamos que esse valor diminui de 11,5 no caso do isoborneol para 1,3 no caso do 2-metil-2-pentanol (tabela 3.2.2).

**Tabela 3.2.2** – Efeito da estrutura do álcool sobre a razão das constantes de velocidade em função da estrutura da zeólita.

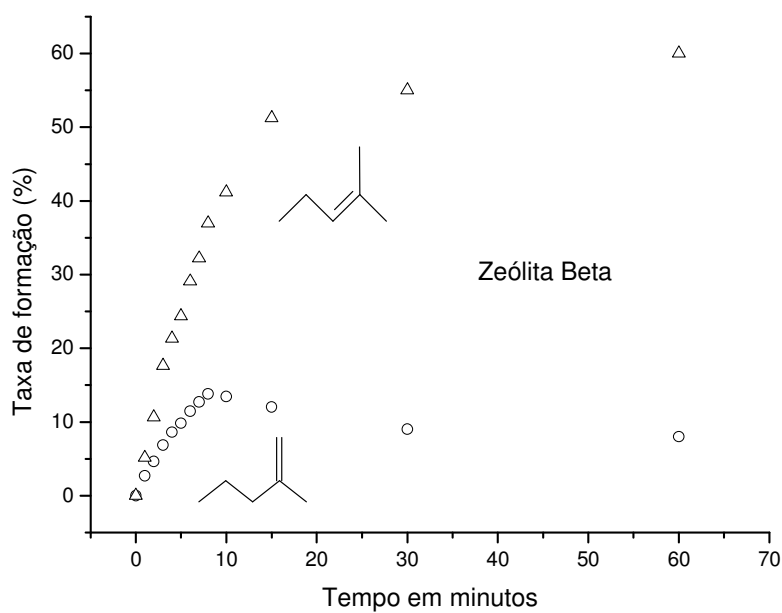
<i>molécula</i>	<i>Razão (<math>k_{BETA}/k_{USY}</math>)</i>
Isoborneol	11,5
2-metil-2-pentanol	1,3

Essa variação observada na atividade catalítica em função da estrutura do álcool é um forte indicio sobre o efeito da estrutura zeolítica na reatividade catalítica.

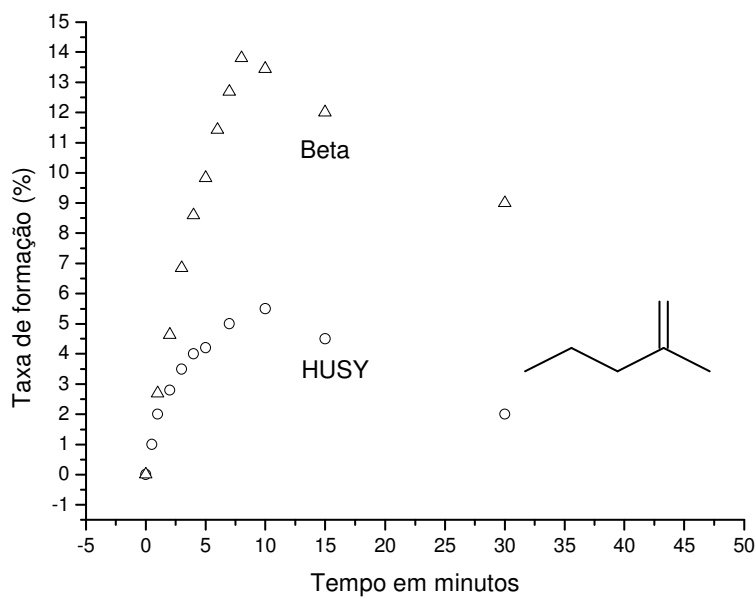
Acompanhamos também a formação e posterior desaparecimento dos produtos de eliminação (2-metil-1-penteno e 2-metil-2-penteno) em função do tempo para ambas as zeolitas (figuras 3.2.27, 3.2.28, 3.2.29 e 3.2.30).



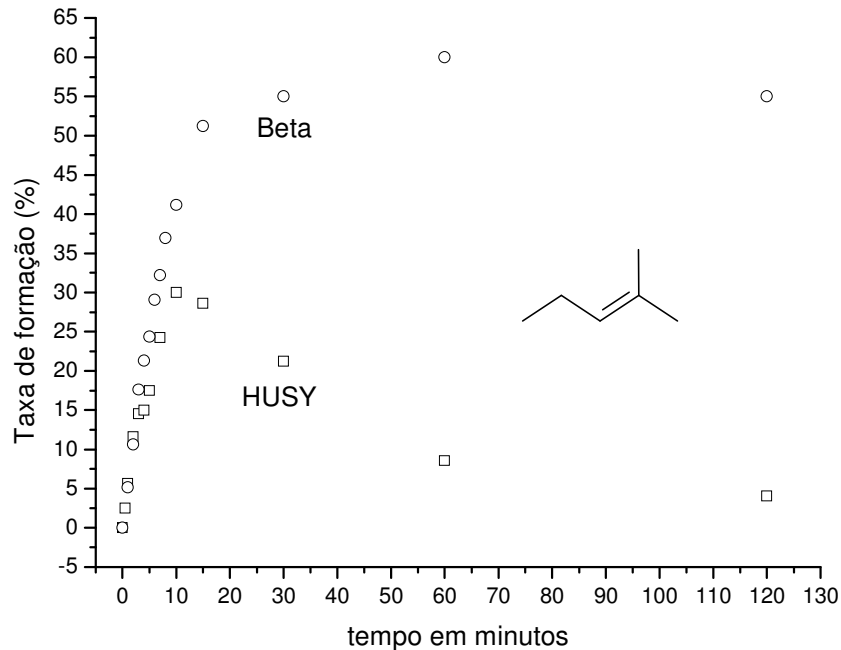
**Figura 3.2.27** – Comportamento dos produtos de eliminação na zeólita HUSY.



**Figura 3.2.28** – Comportamento dos produtos de eliminação na zeólita Beta.



**Figura 3.2.29** – Comportamento do 2-metil-1-penteno nas zeólitas.



**Figura 3.2.30** – Comportamento do 2-metil-2-penteno nas zeólitas.

O consumo de ambos os produtos de eliminação (2-metil-2-penteno e 2-metil-1-penteno) na zeólita HUSY tem seu início após 10 minutos de reação. Entretanto, na zeólita Beta nesse mesmo tempo somente o 2-metil-1-penteno é consumido, enquanto que o 2-metil-2-penteno sofre um decréscimo após a primeira hora de reação.

As figuras 3.2.29 e 3.2.30 mostram que o isômero 2-metil-2-penteno nas duas zeólitas, obedecendo à regra de Saytzev, de formação da olefina mais substituída.

Entretanto ao compararmos as seletividades (tabelas 3.2.3 e 3.2.4) para cada zeólita verificamos que o 2-metil-1-penteno apresenta uma maior seletividade na zeólita Beta, especialmente nos instantes iniciais da reação. Em ambas as zeólitas se observam a diminuição na seletividade desse isômero em

função do tempo, o que pode ser explicado através da sua transformação para o isômero termodinamicamente mais estável e formação de produtos alquilados.

**Tabela 3.2.3** – Seletividade dos produtos de eliminação na zeólita Beta.

<b>Tempo minutos</b>	<b>(%)2-metil-1-penteno</b>	<b>(%)2-metil-2-penteno</b>
1	38	62
2	33	67
5	29	71
7	27	73
10	24	76
30	14	86
60	11	89

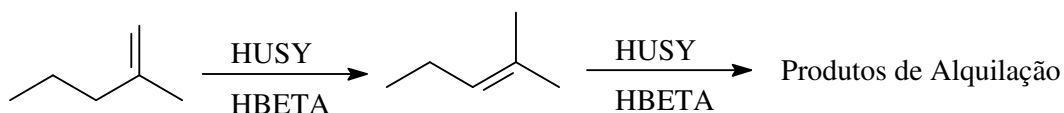
**Tabela 3.2.4** – Seletividade dos produtos de eliminação na zeólita USY.

<b>Tempo minutos</b>	<b>(%)2-metil-1-penteno</b>	<b>(%)2-metil-2-penteno</b>
1	25	75
2	21	79
5	19	81
7	17	83
10	14	86
30	8	92
60	-----	100

Ressaltamos, porém que o aparecimento de produtos alquilados (dimerização) ocorre somente após 10 minutos de reação na zeólita HUSY, e somente após 2 horas de reação na zeólita Beta. Esse fato coincide com o instante em que observamos um decréscimo no percentual de 2-metil-2-penteno em ambas as zeólitas. Porém, é possível que produtos alquilados sejam formados em tempos menores, mas não difundam tão rapidamente para fora dos poros da zeólita.

Portanto, supomos que o 2-metil-1-penteno se transforma em seu isômero 2-metil-2-penteno e que esta transformação é mais acentuada na zeólita HUSY do que na beta. Por sua vez, os produtos de alquilação são originados também a partir do 2-metil-2-penteno (figura 3.2.31).



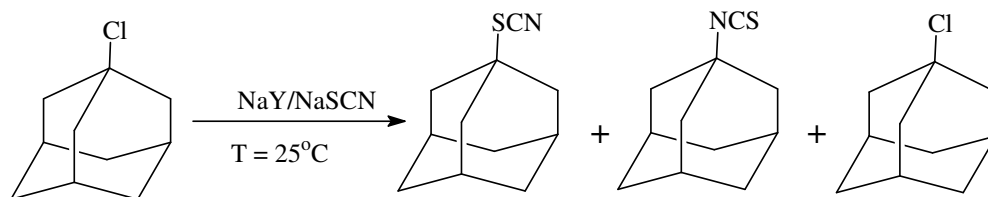


**Figura 3.2.31** – Transformação do 2-metil-1-penteno em 2-metil-2-penteno e sua posterior reação de alquilação nas zeólitas.

Considerando os resultados de modo geral temos que: na reação de desidratação a zeólita beta é mais ativa que a zeólita HUSY, mas quando consideramos as reações de isomerização e alquilação este fato se inverte, ou seja, a zeólita HUSY é mais ativa que a zeólita Beta. Esta diferença pode ser explicada por efeitos difusionais. Os produtos de alquilação são hidrocarbonetos poliramificados, possuindo carbono quaternário, o que ocasiona uma diminuição na difusão para o exterior dos poros. Ademais a própria formação dos produtos pode ser afetada pelo espaço no interior das cavidades.

### 3.2.2 – Reações dos halogenetos de ciclopropilcarbinila e ciclobutila

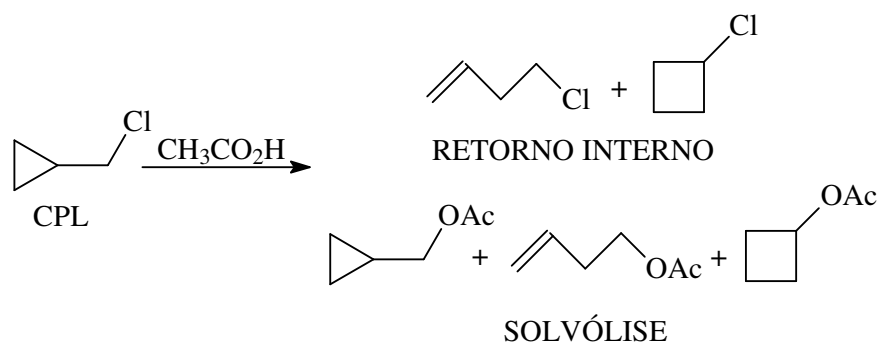
Com auxílio do reator de leito fixo demonstramos a reatividade dos halogenetos de alquila sobre a zeólita NaY. Através da análise dos produtos obtivemos evidências concretas da formação do intermediário carbocatiônico sobre a superfície da zeólita, como por exemplo, a reação do cloreto de adamantila com os íons tiocianato dispersos sobre a zeólita NaY, conforme mostrado na figura 3.2.32.



**Figura 3.2.32** – Reação de substituição nucleofílica do Cloreto de adamantila sobre a zeólita NaY impregnada com tiocianato de sódio.

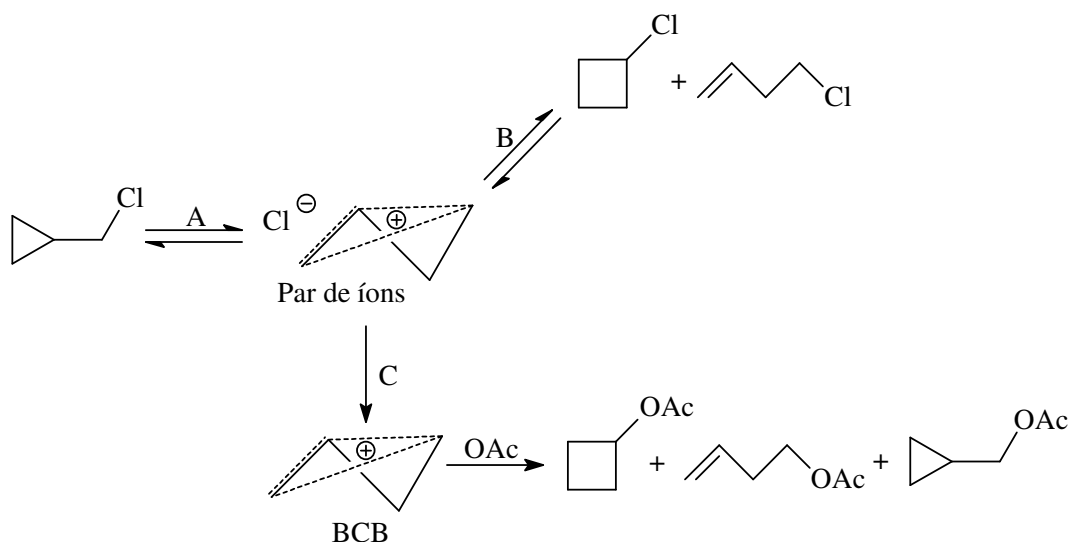
Em busca de novas evidências que demonstrem a presença de intermediários carbocatiônicos sobre a superfície da zeólita, estudamos a interconversão dos halogenetos de ciclopropilcarbinila e ciclobutila sobre as zeólitas ao longo do tempo.

Quando o cloreto de ciclopropilcarbinila reage com ácido acético (figura 3.2.33) se observa a formação de cinco produtos (CASERIO, 1960).



**Figura 3.2.33** – Reação do cloreto de ciclopropilcarbinila em ácido acético.

A formação dos produtos clorados nessa solvólise (cloreto de ciclopropilcarbinila em ácido acético) é um exemplo típico do retorno interno.

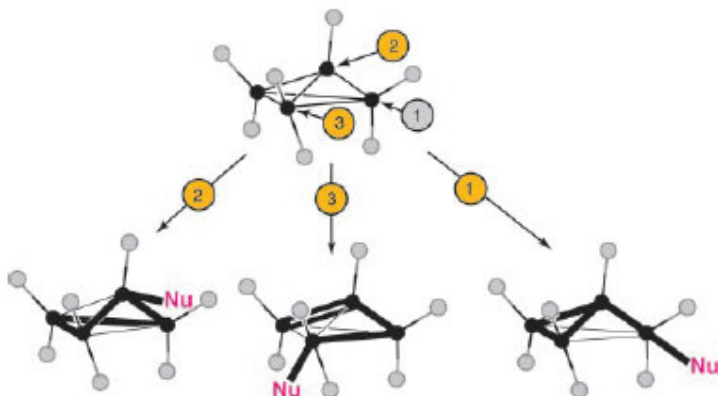


**Figura 3.2.34** – Formação dos produtos clorados e acetilados a partir do cloreto de ciclopropilcarbinila em ácido acético.

Inicialmente, o cloreto de ciclopropilcarbinila é ionizado (figura 3.2.34 A) formando um par de íons íntimos entre o cloreto e o cátion biciclobutônio. Esta é a etapa lenta da reação. A partir deste momento dois caminhos reacionais podem ser seguidos: um através do ataque nucleofílico do solvente ao biciclobutônio (BCB), com conseqüente formação dos produtos acetilados.

Nesse caso observamos na distribuição dos produtos o controle cinético na reação (figura 3.2.34 C). No outro caso a formação dos isômeros clorados é devido ao retorno interno do íon cloreto (figura 3.2.36 B).

O ataque nucleofílico ao biciclobutônio ocorre nas posições 1, 2 ou 3 conforme apresentado na figura 3.2.35.

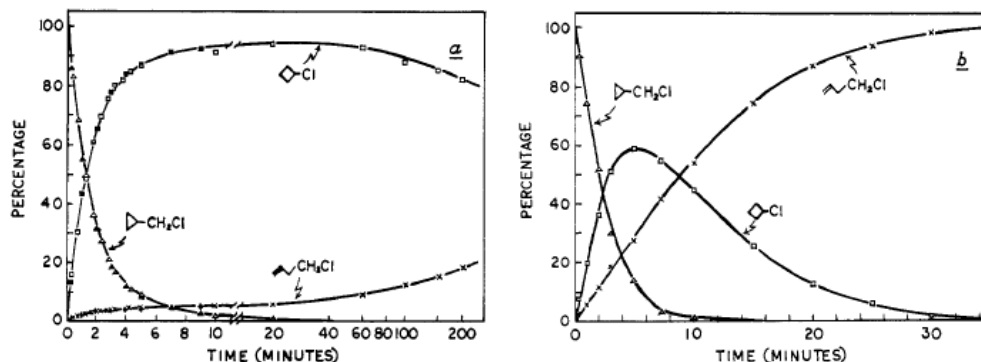


**Figura 3.2.35** – Formação dos produtos através dos biciclobutônio em destaque as posições de ataque nucleofílico (CASANOVA, 2003).

Nesse modelo (figura 3.2.35) a formação dos produtos ciclopropilcarbinila, ciclobutila e alilcarbinila ocorre quando o agente nucleofílico ataca os pontos 1, 2 e 3, respectivamente. Sob condições do controle cinético os produtos ciclopropilcarbinila e o ciclobutila (ataque em 1 ou 2) são usualmente formados em quantidades equivalentes, enquanto que o produto alilcarbinila é encontrado em proporções muito menores. As sucessivas ionizações dos produtos acarretam o consumo dos produtos ciclopropilcarbinila e ciclobutila, favorecendo a formação do alilcarbinila que pode ser o único produto observado após longos tempos de reação (CASANOVA, 2003).

Experimentalmente pode-se atingir o controle termodinâmico quando a reação do cloreto de ciclopropilcarbinila é catalisada pelo cloreto de alumínio (figura 3.2.36 b). Nesse trabalho os autores não observaram a mesma

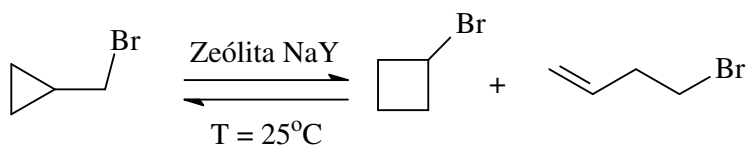
tendência que foi apresentada por Roberts e colaboradores em 1951 (OLAH, 1968).



**Figura 3.2.36** – Reação do cloreto de ciclopropilcarbinila com cloreto de alumínio em função do sistema de solventes (OLAH, 1968).  
a – nitrometano-clorobenzeno b – clorobenzeno

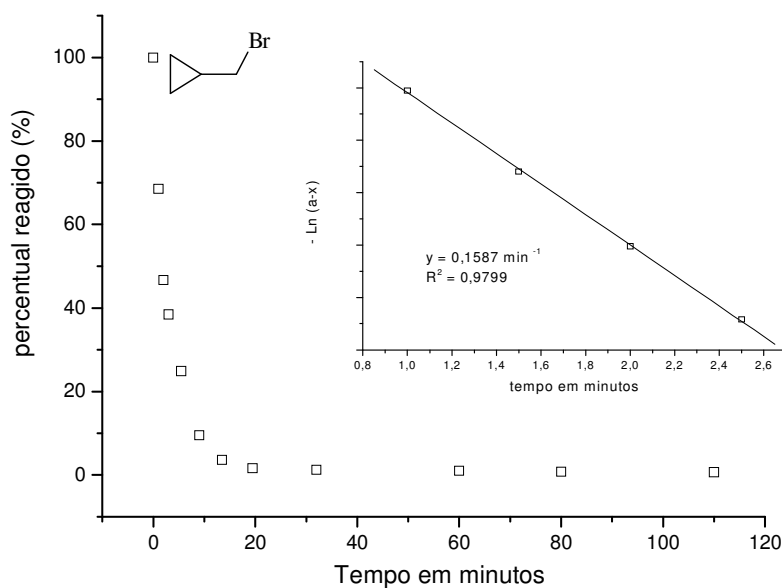
Em seu trabalho Olah e colaboradores demonstram que a relação entre os isômeros é fortemente influenciada pelo solvente. Quando se utiliza o sistema nitrometano-clorobenzeno ocorre à formação preferencial do cloreto de ciclobutila (figura 3.2.36 a), enquanto que a utilização de clorobenzeno favorece a formação do cloreto de alilcarbinila (figura 3.2.36 b). Após 10 minutos de reação este produto passa a ser o majoritário e em 30 minutos atinge 100% de seletividade. Em ambos os casos ao término da reação se observa somente à presença do cloreto de alilcarbinila no meio reacional.

Inicialmente estudamos a reação do brometo de ciclopropilcarbinila sobre a zeólita NaY (figura 3.2.37). Todas as caracterizações foram acompanhadas com auxílio da cromatografia em fase gasosa acoplada ao detector de massas.

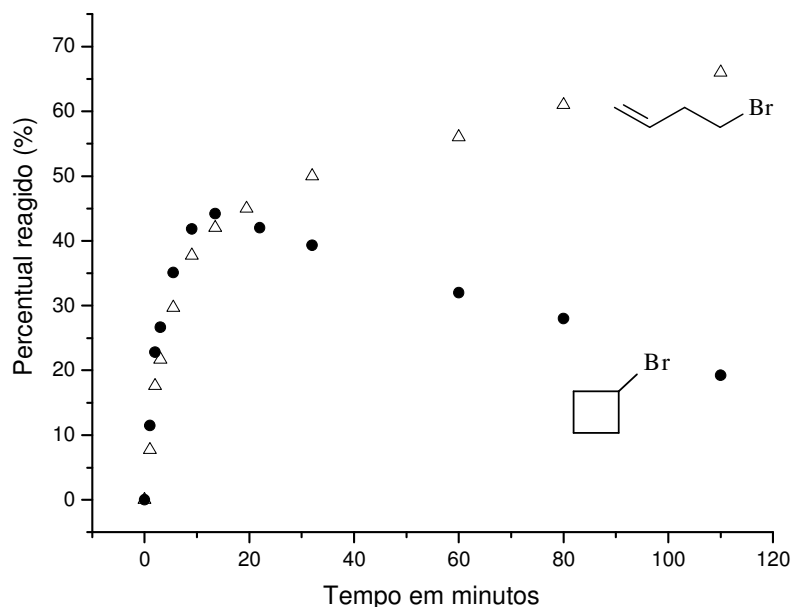


**Figura 3.2.37** – Reação do brometo de ciclopropilcarbinila em zeólita NaY

Ao longo do tempo o brometo de ciclopropilcarbinila é interconvertido em (figura 3.2.37) seus isômeros o brometo de ciclobutila e o brometo de alilcarbinila. Em aproximadamente 15 (quinze) minutos de reação quase todo o reagente foi consumido, sendo encontrada uma mistura praticamente equimolar entre os brometos de ciclobutila e de alilcarbinila. A partir deste ponto o brometo de ciclobutila começa a ser consumido e em aproximadamente 2 (duas) horas de reação, observamos somente a presença do brometo de alilcarbinila no sistema (figura 3.2.38 e 3.2.39).



**Figura 3.2.38** – Consumo do brometo de ciclopropilcarbinila em zeólita NaY em destaque a determinação gráfica da constante de velocidade.



**Figura 3.2.39** – Formação do brometo de ciclobutila e brometo de alilcarbinila da reação do brometo de ciclopropilcarbinila sobre a zeólita NaY.

A ionização do brometo de ciclopropilcarbinila em meio homogêneo segue a lei cinética de primeira ordem (SERVIS, 1967). Portanto, com auxílio do método gráfico determinamos a constante cinética para essa reação sobre a zeólita NaY (figura 3.2.38 destaque).

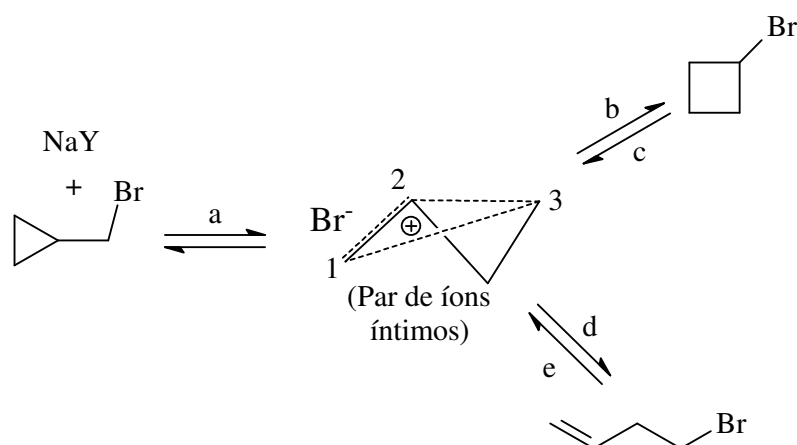
O valor da constante cinética para a ionização do brometo de ciclopropilcarbinila sobre zeólita NaY foi de  $k = 0,159 \text{ min}^{-1}$ . Esse valor pode ser comparado aos encontrados em meio homogêneo. Em uma solução de 50% etanol/água o valor da constante cinética é  $k = 0,101 \text{ min}^{-1}$ . Já em 40% acetona/água o valor de  $k$  é  $0,184 \text{ min}^{-1}$ .

Ao compararmos as seletividades (tabela 3.2.5) entre os produtos de retorno interno, observamos ao longo do tempo que o brometo de ciclobutila é constantemente convertido a brometo de alilcarbinila.

**Tabela 3.2.5** – Seletividade dos produtos de retorno interno da reação do brometo de ciclopropilcarbinila em zeólita NaY

Tempo minutos	Br ACL (%)	Br CBL (%)
0	0	0
1	38	62
2	41	59
3	44	56
5	45	55
9	47	53
15	49	51
30	56	44
110	77	23

Esse comportamento pode ser explicado se considerarmos a formação do par de íons íntimos (figura 3.2.40).



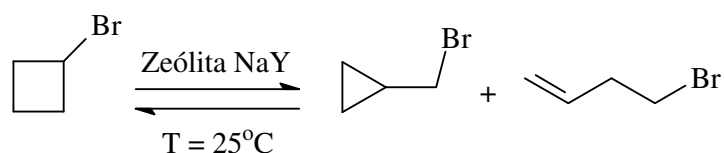
**Figura 3.2.40** – Explicação dos resultados de interconversão entre os brometos de alquila.

Na presença da zeólita NaY o brometo de ciclopropilcarbinila é ionizado ao par de íons íntimos, formado pelo íon brometo e o cátion biclobutônio (figura 3.2.40 a). No cátion biclobutônio a posição 1 leva à formação do composto de partida, mas o ataque na posição 2 origina o brometo de ciclobutila (figura 3.2.40 b), enquanto que na posição 3 o produto formado é o brometo de alilcarbinila (figura 3.2.40 d).



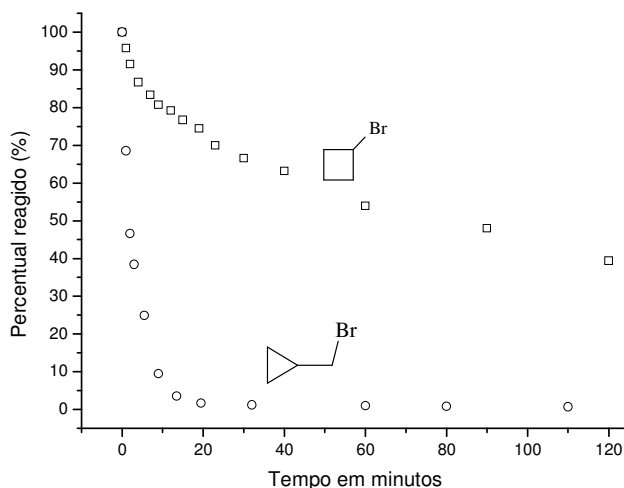
O brometo de ciclobutila e o brometo de alilcarbinila, formados nessa reação, podem se ionizar novamente ao par de íons íntimos (figura 3.2.40 c e 3.2.40 e). Com o passar do tempo o brometo de alilcarbinila fica primordialmente no meio reacional, pois sua reatividade é consideravelmente inferior a dos demais isômeros (HANACK, 1967; CASANOVA, 2003).

Em outra experiência demonstramos que o brometo de ciclobutila se ioniza sobre a zeólita NaY. Nos produtos identificamos o brometo de ciclopropilcarbinila e do brometo de alilcarbinila. (figura 3.2.41).



**Figura 3.2.41** – Reação do brometo de ciclobutila em zeólita NaY

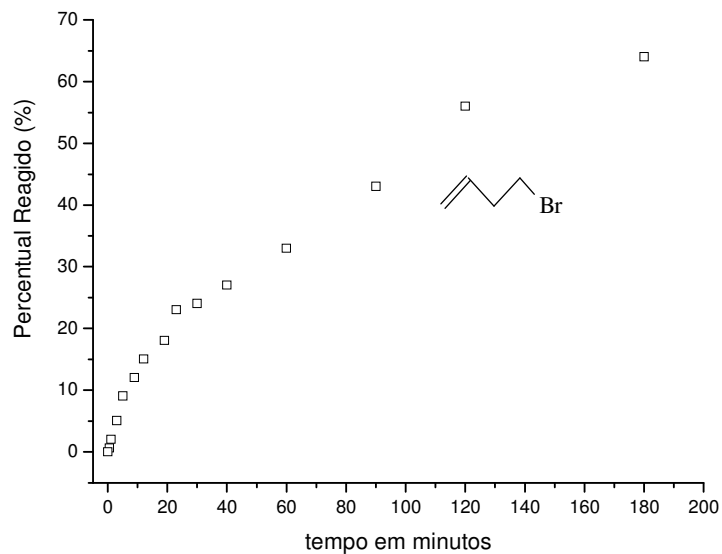
Em meio homogêneo a velocidade de solvólise do halogeneto de ciclopropilcarbinila é sempre superior ao do halogeneto de ciclobutila (WU, 1966; KEVILL, 2000). Observamos esse mesmo comportamento na zeólita NaY (figura 3.2.42).



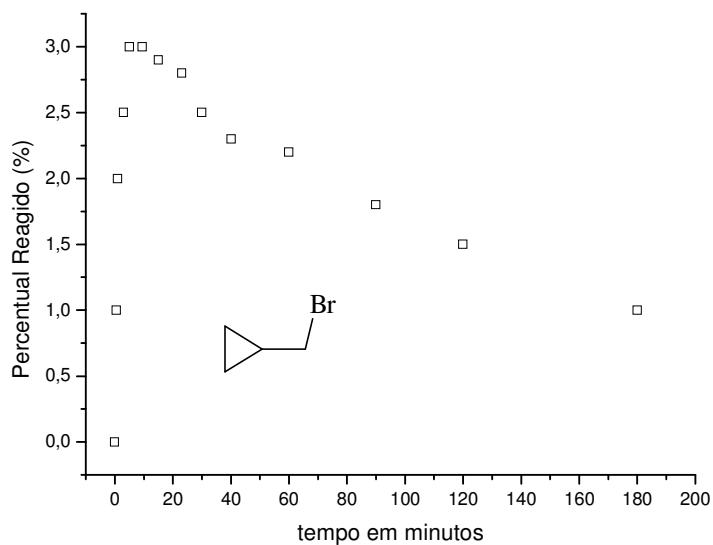
**Figura 3.2.42** – Comparação entre o consumo do brometo de ciclopropilcarbinila com o brometo de ciclobutila sobre a zeólita NaY.

Com auxílio do método gráfico determinamos a constante de velocidade da reação do brometo de ciclobutila na zeólita NaY, sendo que esse valor é de  $k = 0,033 \text{ min}^{-1}$ . Assim, o brometo de ciclobutila é aproximadamente 5 vezes menos reativo do que o brometo de ciclopropilcarbinila. Essa diferença de reatividade é explicada pela estabilidade termodinâmica dos compostos, sendo que a ionização do halogeneto de ciclobutila apresenta uma maior energia de ativação do que a do halogeneto de ciclopropilcarbinila (PATEL, 1965; WU, 1966).

Nesta mesma reação observamos a formação dos brometos de ciclopropilcarbinila e alilcarbinila. Os resultados estão apresentados nas figuras 3.2.43 e 3.2.44, onde está mostrada a variação do percentual desses dois produtos bromados em função do tempo de reação. Observamos que o percentual do brometo de alilcarbinila é superior ao encontrado para o brometo de ciclopropilcarbinila, mesmo nos instantes iniciais da reação.



**Figura 3.2.43** – Formação do brometo de alilcarbinila na reação do brometo de ciclobutila em zeólita NaY.



**Figura 3.2.44** – Formação do brometo de ciclopropilcarbinila na reação do brometo de ciclobutila em zeólita NaY.

No caso do brometo de alilcarbinila (figura 3.2.43) observamos que ao longo da reação seu percentual de formação é crescente, enquanto o brometo de ciclopropilcarbinila atinge o seu máximo de formação em 10 minutos de reação, após o qual começa a ter sua concentração diminuída (figura 3.2.44).

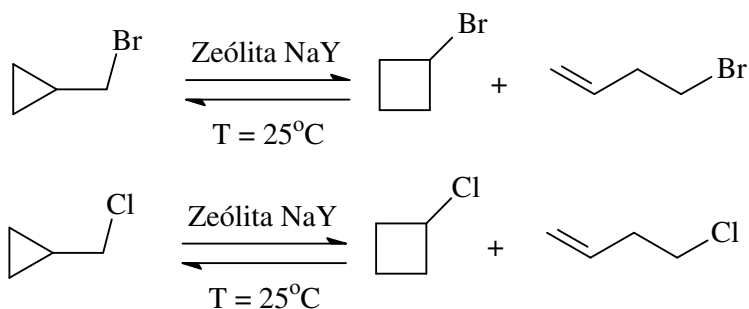
Ao longo do tempo, observamos que o produto alilcarbinila se forma preferencialmente. Somente no primeiro ponto (30 segundos) o brometo de ciclopropilcarbinila está em quantidades superiores (tabela 3.2.6).

**Tabela 3.2.6** – Seletividade dos produtos de retorno interno da reação do brometo de ciclobutila em zeólita NaY

<b>Tempo minutos</b>	<b>Br ACL (%)</b>	<b>Br CPL (%)</b>
0	0	0
0,5	39	61
1	55	45
3	66	34
5	75	25
10	80	20
30	90	10
90	95	5
180	100	0

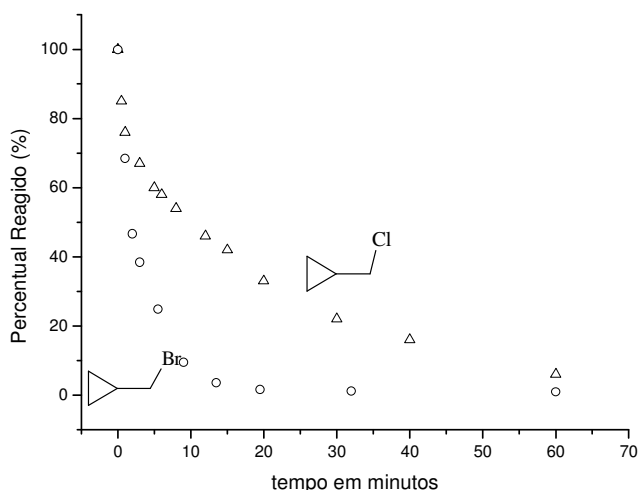
No momento em que todo o brometo de ciclopropilcarbinila é consumido temos no meio reacional uma mistura de brometo de alilcarbinila e brometo de ciclobutila na proporção aproximada de 65% para 30% respectivamente. Este fato indica que o controle termodinâmico está determinando a razão final dos produtos.

Decidimos também estudar o efeito do grupo de saída na velocidade de reação desses halogenetos de alquila sobre a zeólita NaY. Na figura 3.2.45 apresentamos um resumo das reações.



**Figura 3.2.45** – Reações dos halogenetos de alquila sobre a zeólita NaY

Ao compararmos a reatividade em função do átomo de halogênio observamos que nesse caso o composto clorado é menos reativo do que o bromado (figura 3.2.48).

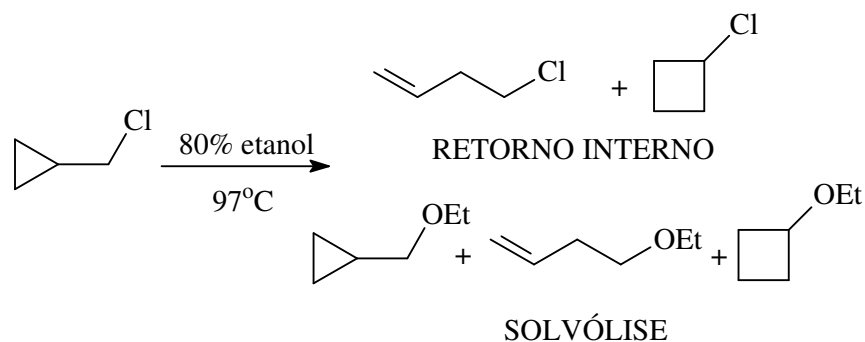


**Figura 3.2.48** – Efeito do grupo de saída sobre a reatividade do halogeneto de ciclopropilcarbinila sobre a zeólita NaY.

Novamente com auxílio do método gráfico determinamos a constante de velocidade para a reação do cloreto de ciclopropilcarbinila sobre a zeólita NaY, encontrando um valor de  $k$  igual a  $0,060 \text{ min}^{-1}$ . Desta forma, o composto clorado é aproximadamente 2,5 vezes menos reativo que o bromado. Essa

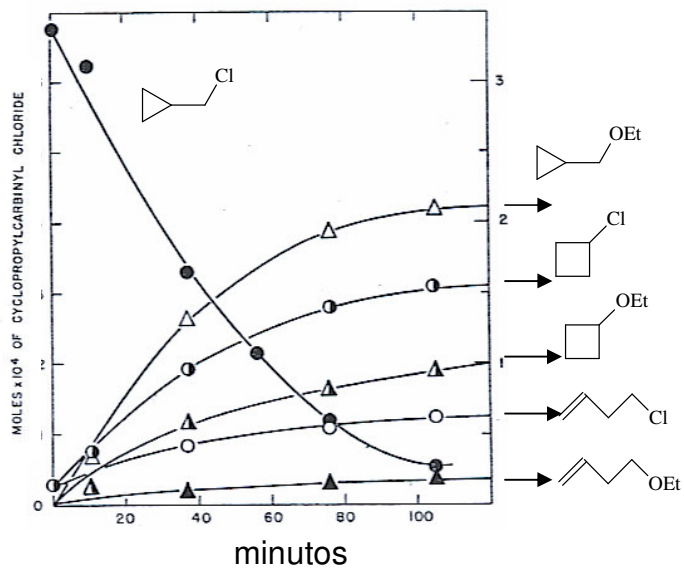
diferença nos valores das constantes cinéticas é um reflexo da estabilização do estado de transição efetuada pelos halogenetos.

Ao reagirem o cloreto de ciclopropilcarbinila (figura 3.2.47) em uma solução de 80% etanol/água Roberts e colaboradores observaram a formação de cinco compostos, sendo três originados pela solvólise e dois referentes ao retorno interno (CASERIO, 1960).

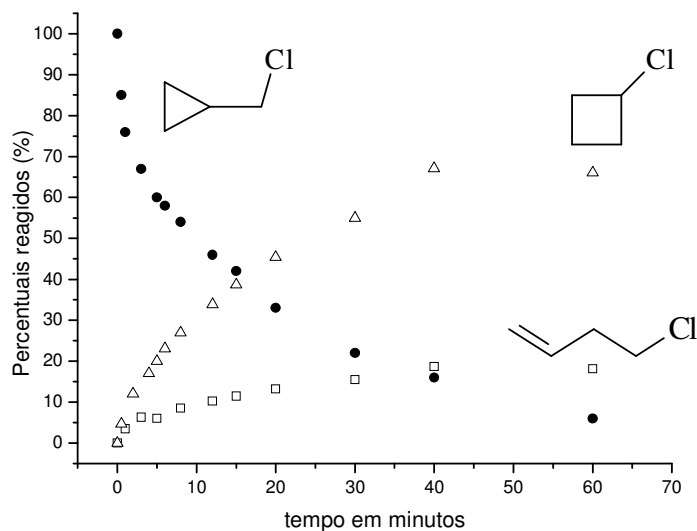


**Figura 3.2.47** – Reação do cloreto de ciclopropilcarbinila em solução de 80% etanol/água a 97°C (CASERIO, 1960).

Quando comparamos a reação descrita por Roberts e colaboradores em meio homogêneo (figura 3.2.48) com a que obtivemos para a zeólita NaY (figura 3.2.49) observamos uma estreita similaridade em relação aos produtos obtidos de retorno interno.



**Figura 3.2.48** – Reação do cloreto de ciclopropilcarbinila em 80 % etanol (CASERIO, 1960).



**Figura 3.2.49** – Reação do cloreto de ciclopropilcarbinila em zeólita NaY.

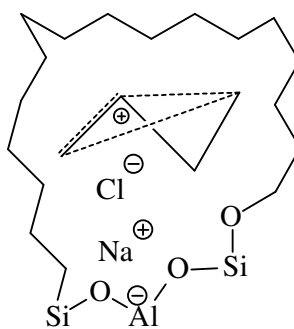
Em meio homogêneo, a formação desses produtos é atribuído a presença de dois tipos de intermediários, sendo um deles o par de íons íntimos formado pela interação entre o íon cloreto e o cátion biclobutônio, a partir

desse surgem os produtos clorados. Enquanto que os produtos de solvólise são originados do ataque nucleofílico do solvente ao cátion biciclobutônio (figura 3.2.50).



**Figura 3.2.50** – Tipos de intermediários presentes em solução.

Em nosso estudo a reação do cloreto de ciclopropilcarbinila sobre a zeólita NaY observamos somente os produtos de retorno interno. Portanto podemos correlacionar nossos resultados com os descritos na literatura (CASERIO, 1960) e então considerarmos que nesse tipo de sistema temos a formação do par de íons íntimos (cloreto-biciclobutônio) sobre a superfície da zeólita NaY (figura 3.2.51).



**Figura 3.2.51** – Representação do par de íons íntimos sobre a superfície da zeólita NaY.



No trabalho de Roberts e colaboradores (CASERIO, 1960) após 100 minutos de reação a razão entre os produtos de retorno interno (ciclobutila/alilcarbinila) foi de 2,5, enquanto que a mesma razão foi de 3,5 para a zeólita NaY. Vale ressaltar que nesse tempo de reação praticamente todo o cloreto de ciclopropilcarbinila foi consumido em ambos os casos. No meio homogêneo os resultados foram obtidos a uma temperatura de 97°C, enquanto que na zeólita NaY a temperatura foi de aproximadamente 25°C.

Quando compararmos as seletividades entre os produtos de retorno interno (alilcarbinila e ciclobutila) em função do tipo de halogeneto observou que as reações dos compostos bromados (tabelas 3.2.5) levam à formação do produto termodinamicamente mais estável, mais rapidamente do que a reação dos compostos clorados (3.2.7).

**Tabela 3.2.5** – Seletividade dos produtos de retorno interno da reação do brometo de ciclopropilcarbinila em zeólita NaY

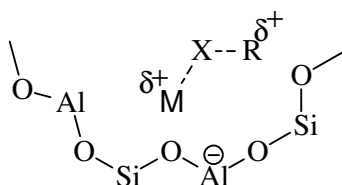
Tempo minutos	Br ACL (%)	Br CBL (%)
0	0	0
1	38	62
2	41	59
3	44	56
5	45	55
9	47	53
15	49	51
30	56	44
110	77	23

**Tabela 3.2.7** – Seletividade dos produtos de retorno interno da reação do cloreto de ciclopropilcarbinila em zeólita NaY

Tempo minutos	Cl ACL (%)	Cl CBL (%)
0	0	0
1	33	67
3	28	72
5	23	77
8	24	76
15	23	77
30	22	78
60	21	79
1440	58	42

Ressaltamos que todo esse processo depende da presença do par de íons íntimos entre o halogeneto e o íon biciclobutônio sobre a superfície da zeólita.

De acordo com Mota e colaboradores (CORREA, 2003) as reações que envolvem hidrocarbonetos halogenados são direcionadas pelo cátion de compensação da zeólita (figura 3.2.52). Ou seja, a ionização desse hidrocarboneto depende da interação entre o halogênio e o cátion de compensação da zeólita.



**Figura 3.2.52** – Interação do halogeneto de alquila com a superfície da zeólita.

As zeólitas são hidrofílicas e aproximadamente 25% de seu peso é devido à presença de água. Essas moléculas estão adsorvidas próximas aos cátions de compensação através de interações eletrostáticas relativamente fortes (ROSEMBACH, 2006).

Testamos também o efeito da presença de moléculas de água sobre a interconversão desses compostos, por tanto efetuamos a reação do brometo de ciclopropilcarbinila sobre a zeólita NaY hidratada, ou seja, não efetuamos a etapa de pré-ativação do catalisador. Nessas condições reacionais não observamos a formação de nenhum produto.

A interação entre o cátion de compensação (sódio) e o halogênio do hidrocarboneto (brometo) é prejudicada, uma vez que esse metal interage

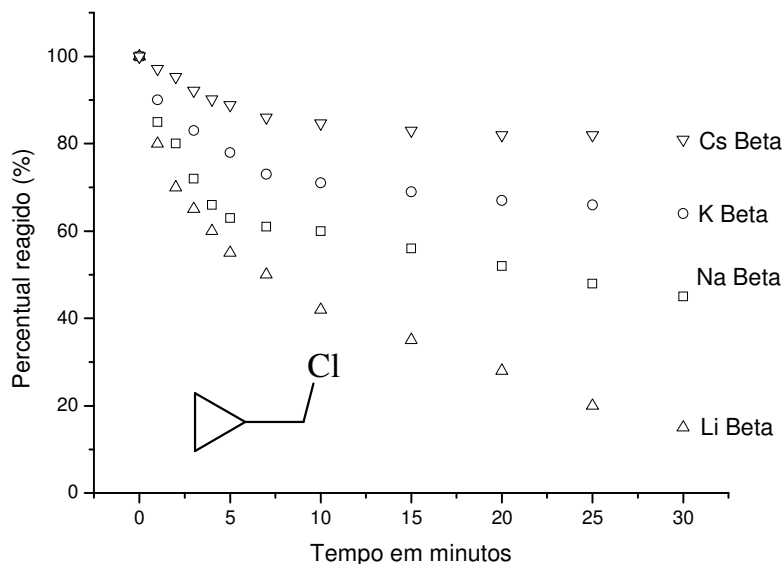
preferencialmente com as moléculas de água o que dificulta a formação do par de íons íntimos e conseqüentemente nos produtos da reação.

Portanto, a proposta de interação entre o cátion de compensação da zeólita com o halogênio do hidrocarboneto (CORREA, 2003) é coerente com os nossos resultados experimentais.

Como essas reações são direcionadas pela acidez de Lewis do cátion de compensação. Podemos associar a reatividade das zeólitas com os conceitos de dureza e moleza de Pearson. (MOTA, 2004).

Alguns estudos experimentais e teóricos demonstraram que a velocidade de conversão de halogenetos de alquila sobre zeólitas trocadas com metais alcalinos apresentaram a seguinte ordem crescente de reatividade:  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$  (MURRAY, 1993; ROSEMBACH, 2006; NORONHA, 2005).

Sendo assim, decidimos estudar o efeito da natureza do cátion de compensação sobre a reatividade do cloreto de ciclopropilcarbinila em zeólitas trocadas com os seguintes cátions:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Cs}^+$ . Na figura 3.2.53 resumimos nossos resultados obtidos.



**Figura 3.2.53** – Efeito do cátion de compensação da zeólita sobre a reatividade do cloreto de ciclopropilcarbinila.

Notamos o cátion de compensação interfere na reatividade dessa reação, a velocidade de reação diminui com o aumento do raio iônico (tabela 3.2.8).

A correlação entre o raio atômico e a constante cinética é um reflexo da interação entre esses cátions e o átomo de cloro do halogeneto no estado de transição. Esses fatos podem ser explicados se considerarmos a teoria de dureza e moleza. Em 1963 Pearson propôs o princípio dos ácidos e bases duros e moles. Este princípio propõe que ácidos duros se ligam preferencialmente a bases duras enquanto que os ácidos moles interagem preferencialmente com as bases moles (COSTA, 2005).

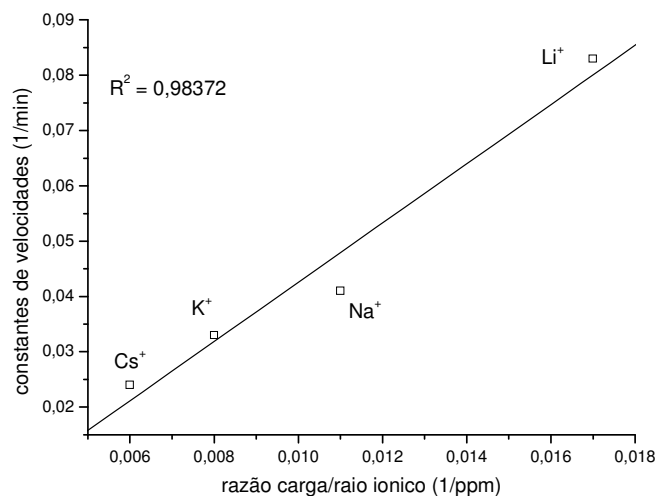
Na família dos metais alcalinos a dureza dos cátions ( $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$ ) diminui com o aumento do raio iônico. O íon cloreto é considerado como uma base dura. Portanto a interação entre o tipo de cátion metálico (sítio de Lewis) e o íon cloreto (halogeneto de alquila) afeta a velocidade da reação.

**Tabela 3.2.8** – Reação com as zeólitas trocadas com:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Cs}^+$ .

Cátion	Carga relativa	Raio iônico (pm)*	k (min. <sup>-1</sup> )	Carga/Raio iônico (1/ppm)
$\text{Li}^+$	+1	60	0,083	0,017
$\text{Na}^+$	+1	95	0,041	0,011
$\text{K}^+$	+1	133	0,033	0,008
$\text{Cs}^+$	+1	169	0,024	0,006

\*(GILLESPIE, 2001)

Ao compararmos os valores das constantes de velocidades (k) com a razão carga/raio (1/ppm) obtemos uma boa correlação linear (figura 3.2.54). Concluimos que a interação entre a zeólita e o halogênio de alquila é função da dureza do cátion metálico. Ou seja, quanto maior a dureza do metal maior a velocidade da reação, implicando uma melhor estabilização do estado de transição.

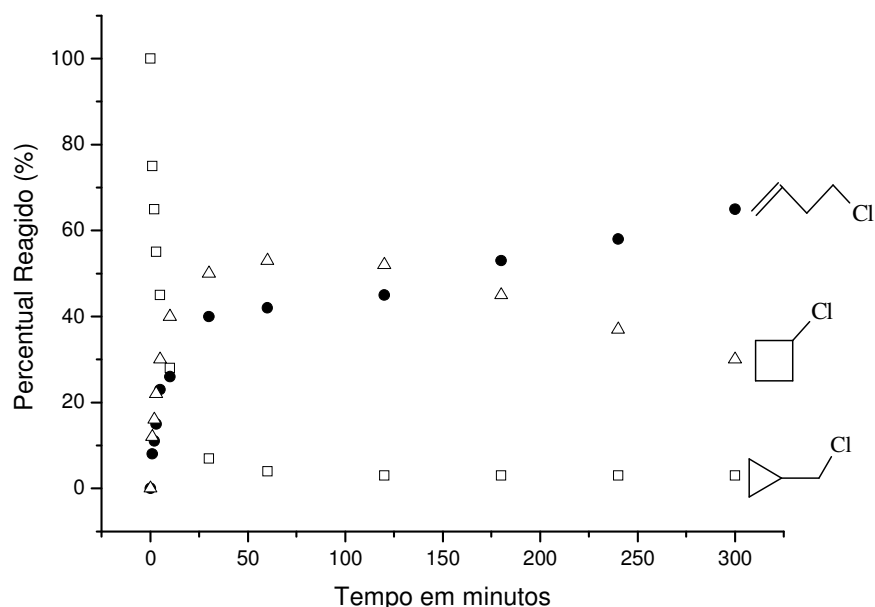


**Figura 3.2.54** – Correlação entre a constante de velocidade com a razão carga raio dos cátions.

Rosenbach (2006) demonstrou através de cálculos teóricos que a entalpia de adsorção de  $\text{NH}_3$  e  $\text{C}_2\text{H}_4$  é regida pela dureza do cátion de compensação. Ou seja, os cátions mais duros (maior razão carga/raio iônico) apresentam entalpias de adsorção maiores.

De forma a obter maiores detalhes referente ao mecanismo reacional especialmente no que se refere à determinação da etapa lenta, estudamos o efeito cinético isotópico.

Neste sentido substituímos a zeólita NaY pela HUSY (figura 3.2.55) e posteriormente sobre a zeólita DUSY, obtida pela deuteração da HUSY com  $\text{D}_2\text{O}$ .



**Figura 3.2.55** – Reação do cloreto de ciclopropilcarbinila sobre a zeólita HUSY.

Comparando as seletividades entre os produtos de retorno interno em função do tipo de sítio da zeólita (tabelas 3.2.9 e 3.2.10), observamos que a presença do sítio de Brønsted favorece a formação do produto termodinamicamente mais estável em relação às zeólitas com sítios de Lewis.

Isto ocorre devido à interação entre o próton (zeólita) com o átomo de halogênio (halogeneto de alquila) ser mais eficiente se comparada com a interação do cátion metálico com o halogeneto.

**Tabela 3.2.9** – Seletividade dos produtos de retorno interno da reação do cloreto de ciclopropilcarbinila em zeólita HUSY

Tempo minutos	CI ACL (%)	CI CBL (%)
0	0	0
1	40	60
2	41	59
3	41	59
5	44	56
30	45	55
60	45	55

**Tabela 3.2.10** – Seletividade dos produtos de retorno interno da reação do cloreto de ciclopropilcarbinila em zeólita NaY

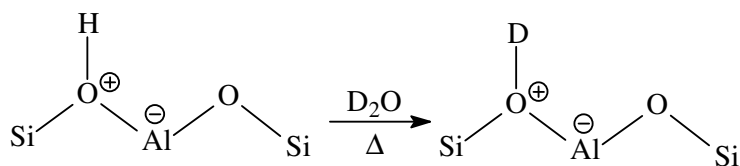
Tempo minutos	CI ACL (%)	CI CBL (%)
0	0	0
1	33	67
2	30	70
3	28	72
5	23	77
30	22	78
60	21	79

Quando um átomo é substituído por um isótopo a velocidade da reação se altera, o termo de efeito cinético isotópico se refere a essas mudanças.

O efeito isotópico é pequeno (efeito secundário) se a substituição isotópica está distante do centro de reação. Entretanto quando o isótopo participa diretamente do processo de formação ou quebra da ligação o efeito é mais significativo (efeito primário).

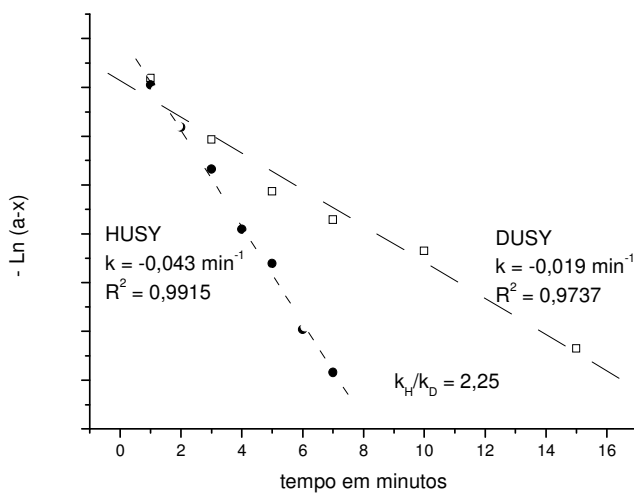
A medida do efeito isotópico é útil para determinar se uma ligação está diretamente envolvida na etapa lenta de uma reação. (MARCH, 1968).

Portanto efetuamos a troca do próton pelo deutério (figura 3.2.56) e comparamos a velocidade da reação do cloreto de ciclopropilcarbinila em ambas as zeólitas (HUSY e DUSY).



**Figura 3.2.56** – Deuteração da zeólita HUSY

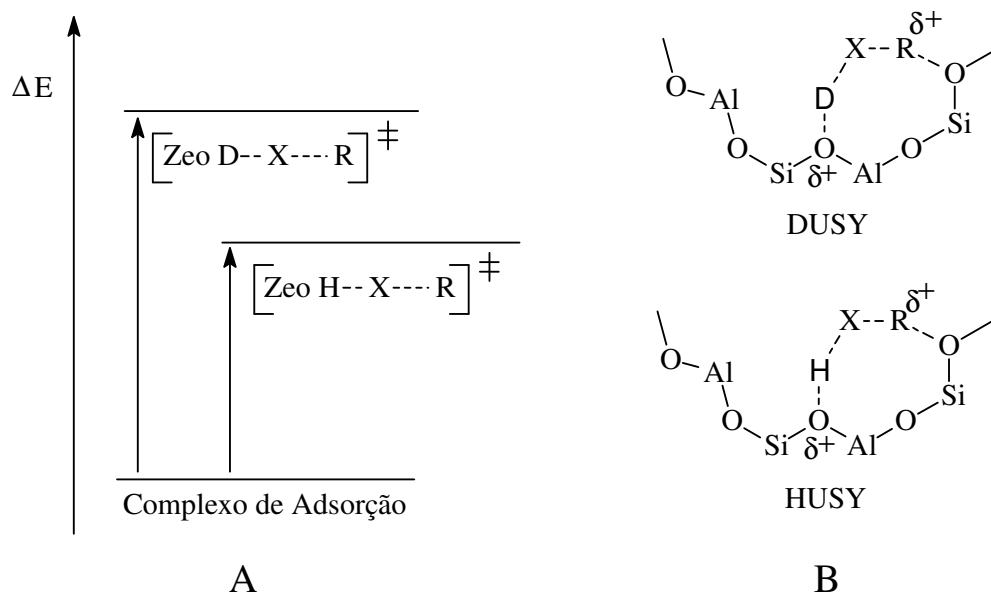
Observamos que a deuteração da zeólita provocou uma diminuição na velocidade da reação (figura 3.2.57) de isomerização do cloreto de ciclopropilcarbinila, sendo a relação entre as constantes é  $k_H/k_D$  de 2,25.



**Figura 3.2.57** – Efeito cinético isotópico do cloreto de ciclopropilcarbinila em zeólita.

O efeito cinético isotópico determinado para esta reação pode ser atribuído à ionização do cloreto de ciclopropilcarbinila como sendo a etapa lenta da reação, onde a saída do cloreto é assistida pelo próton ou deutério através da formação de ligações de hidrogênio (figura 3.2.58).

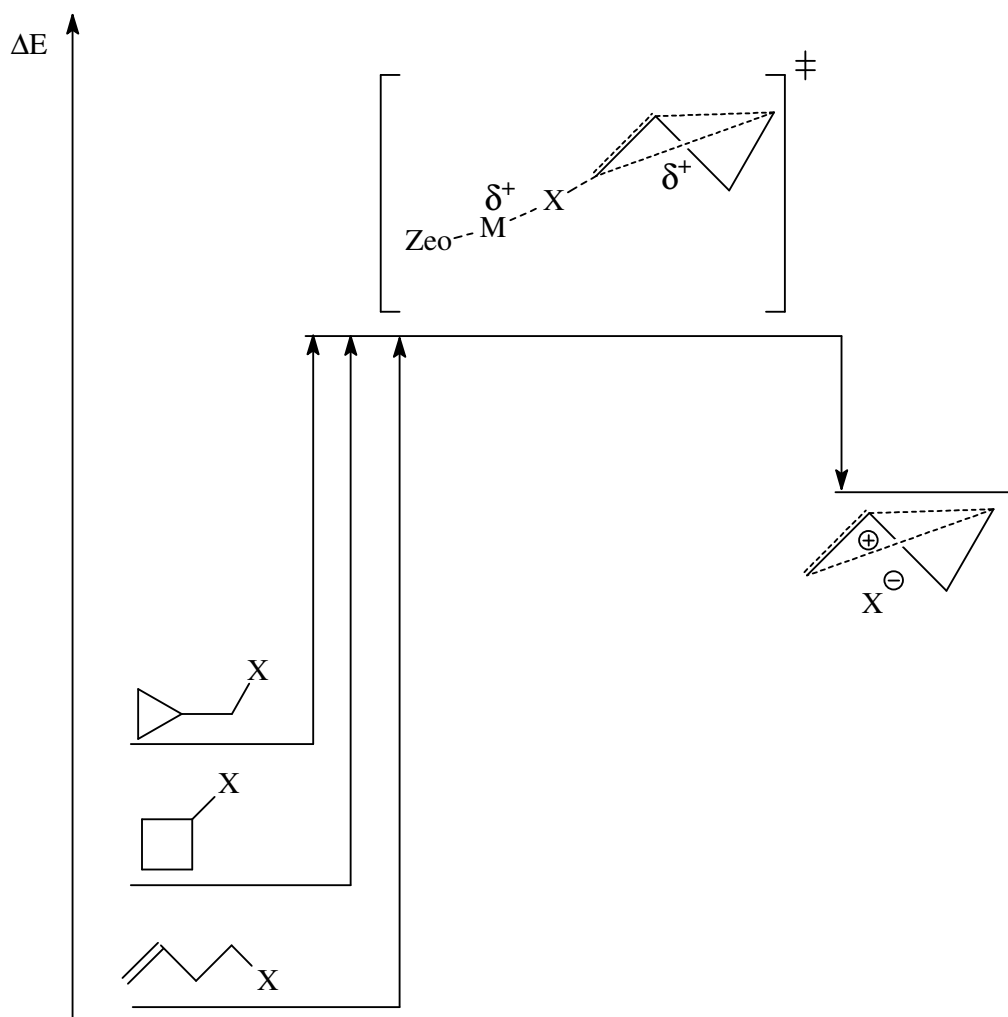




**Figura 3.2.58** – Comparação entre a interação entre a zeólita HUSY e a DUSY na reação do cloreto de ciclopropilcarbinila.

O efeito cinético isotópico observado nessa reação é explicado através da interação preferencial entre o próton da zeólita com o halogeneto de alquila em relação ao deutério, ou seja, essa interação provoca uma maior estabilização do estado de transição no caso da zeólita protônica, fato que diminui a energia de ativação do sistema.

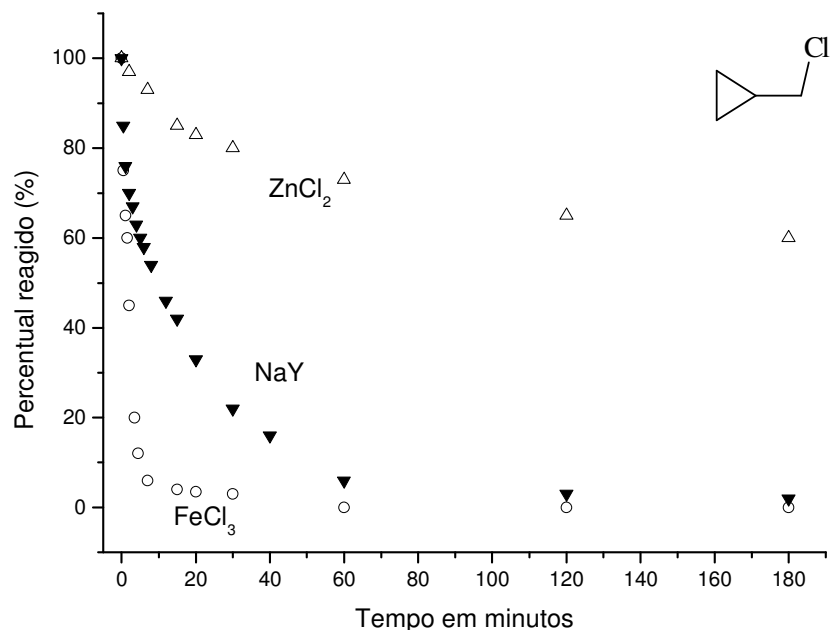
Neste momento do trabalho concluímos que o íon biciclobutônio, na forma de um par de íons íntimos, está presente sobre a superfície da zeólita como um intermediário reativo e não apenas como um estado de transição.



**Figura 3.2.59** – Distribuição energética entre os halogenetos de alquila estudados.

A estabilidade termodinâmica dos halogenetos de ciclopropilcarbinila, ciclobutila e alilcarbinila na superfície da zeólita Y foi mostrada teoricamente por Rosenbach (2006). Na figura 3.2.59 propomos um modelo simplificado para a distribuição energética entre os compostos halogenados, estrutura do estado de transição e o par de íons íntimos (biciclobutônio-ânion).

Na seqüência decidimos comparar nosso sistema com outros ácidos de Lewis como o cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) e o cloreto de zinco ( $\text{ZnCl}_2$ ).



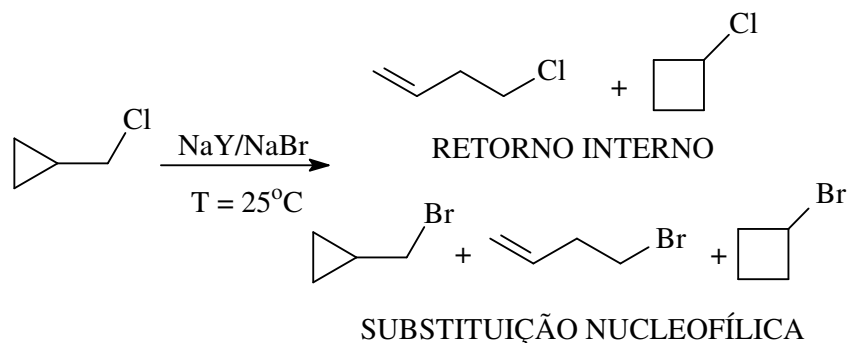
**Figura 3.2.60** – Comparação entre a reatividade do cloreto de ciclopropilcarbinila em cloreto de ferro e cloreto de zinco e a zeólita NaY.

A reatividade da zeólita NaY pode ser classificada como intermediária entre a do cloreto de férrico e do cloreto de zinco (figura 3.2.60). Tentamos a mesma reação em alumina, entretanto os resultados foram nulos. O fato da alumina não reagir indica que a não é apenas a presença de sítios ácidos de Lewis que provoca a reação, mas, sobretudo a interação eletrostática com cátions.

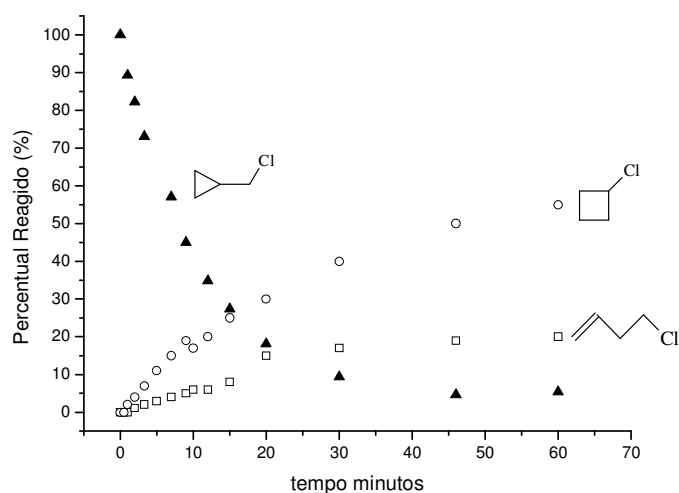
Procurando novas evidências que indiquem a presença de um carbocátion sobre a superfície da zeólita, estudamos a reação de substituição nucleofílica sobre esses compostos halogenados, para isso utilizamos a técnica de adsorver reagentes inorgânicos sob suportes com grande área superficial (ANDO, 1987). Nesse sentido dispersamos dois reagentes inorgânicos sobre a zeólita NaY: o cloreto de sódio e o brometo de sódio. Com esses materiais

estudamos a possibilidade dos halogenetos de alquila serem susceptíveis ao ataque nucleofílico pelos íons cloretos e brometos dispersos na superfície da zeólita.

Experimentalmente efetuamos as reações dos halogenetos de alquila com os sais (NaCl e NaBr) dispersos em n-pentano, nesse caso não observamos nenhuma interconversão. Na seqüência utilizamos a zeólita NaY impregnada com 10% de brometo de sódio (NaBr) e o cloreto de ciclopropilcarbinila. Na figura 3.2.61 apresentamos um resumo da reação com os produtos obtidos, de retorno interno e de substituição nucleofílica. Este resultado mostra que as espécies impregnadas são suficientemente reativas para atacar o carbocátion, ao contrário do sal, onde há forte interação entre os íons.



**Figura 3.2.61** – Reação do cloreto de ciclopropilcarbinila na zeólita NaY/NaBr.



**Figura 3.2.62** – Reação do cloreto de ciclopropilcarbinila sobre a zeólita NaY/NaBr e os produtos de retorno interno.

Ao longo do tempo observamos que o cloreto de ciclopropilcarbinila se interconverte nos cloretos de ciclobutila e alilcarbinila (figura 3.2.62). Como já explicamos, esses produtos são originados do retorno interno do íon cloreto ao cátion biciclobutônio.

No primeiro minuto da reação entre o cloreto de ciclopropilcarbinila sobre a zeólita NaY impregnada com brometo de sódio observamos apenas a formação do cloreto de ciclobutila. Entretanto, ao longo do tempo observamos formação do cloreto de alilcarbinila (tabela 3.2.11).

**Tabela 3.2.9** – Seletividade dos produtos de retorno interno da reação do cloreto de ciclopropilcarbinila em zeólita NaY

Tempo minutos	CI ACL (%)	CI CBL (%)
1	33	67
3	28	72
5	23	77
8	24	76
15	23	77
30	22	78
60	21	79
1440	58	42

**Tabela 3.2.11** – Seletividade dos produtos de retorno interno da reação do cloreto de ciclopropilcarbinila em zeólita NaY/NaBr

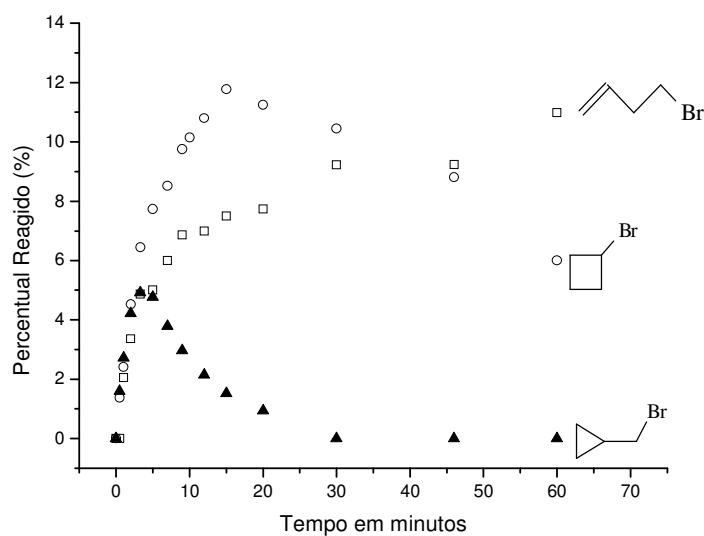
Tempo minutos	CI ACL (%)	CI CBL (%)
1	0	100
2	22	78
5	21	79
7	21	79
15	24	76
30	30	70
60	28	72
1440	56	44

Novamente através do método gráfico determinamos a constante de velocidade ( $k$ ) para a ionização do cloreto de ciclopropilcarbinila para essa reação o valor foi de  $0,055 \text{ min}^{-1}$ . Esse valor é praticamente o mesmo obtido para a reação desse halogeneto na zeólita NaY ( $k = 0,058 \text{ min}^{-1}$ ). A presença do nucleófilo externo não interfere na etapa lenta da reação, fato que corrobora com a reação de substituição nucleofílica do tipo  $S_N1$ .

Rosembach (2006) demonstrou que a presença de espécies monoméricas de NaCl e NaBr aumenta a estabilidade do cátion biclobutônio adsorvido na zeólita. Esse fato pode explicar a presença única do cloreto de ciclobutila quando reagimos o cloreto de ciclopropilcarbinila sobre a zeólita impregnada com cloreto de sódio.

Além dos produtos de retorno interno essa reação produziu três compostos bromados que são originados da substituição nucleofílica dos íons cloretos pelos íons brometos.

Na figura 3.2.63 apresentamos os percentuais reagidos referente aos produtos bromados obtidos na reação do cloreto de ciclopropilcarbinila sobre a zeólita NaY impregnada com brometo de sódio. Ao longo do tempo observamos a formação de três produtos. Entretanto, o brometo de ciclopropilcarbinila e o brometo de ciclobutila são formados inicialmente em maior proporção, mas posteriormente são consumidos, levando a um aumento na proporção do brometo de alilcarbinila.



**Figura 3.2.63** – Reação do cloreto de ciclopropilcarbinila sobre a zeólita NaY/NaBr destaque para os produtos de substituição nucleofílica.

Decidimos então analisar as seletividades entre os produtos de substituição nucleofílica originados pelo ataque dos íons brometos (tabela 3.2.12).

**Tabela 3.2.12** – Seletividade dos produtos bromados da reação do cloreto de ciclopropilcarbinila em zeólita NaY/NaBr

<b>Tempo minutos</b>	<b>Br ACL (%)</b>	<b>Br CBL (%)</b>	<b>Br CPL (%)</b>
0,5	0	46	54
1	28	34	38
2	28	36	36
3	28	39	32
5	28	44	28
7	32	47	21
9	35	49	16
12	35	55	10
15	36	57	7
20	38	58	4
30	46	53	0
45	51	49	0
60	64	36	0
120	73	27	0
1440	100	0	0

No início da reação detectamos somente o brometo de ciclopropilcarbinila e o brometo de ciclobutila, em uma razão muito próxima a observada em meio homogêneo (ROBERTS, 1951). Com o tempo, observamos um decréscimo no percentual do brometo de ciclopropilcarbinila, que pode ser explicado pela sua maior reatividade.

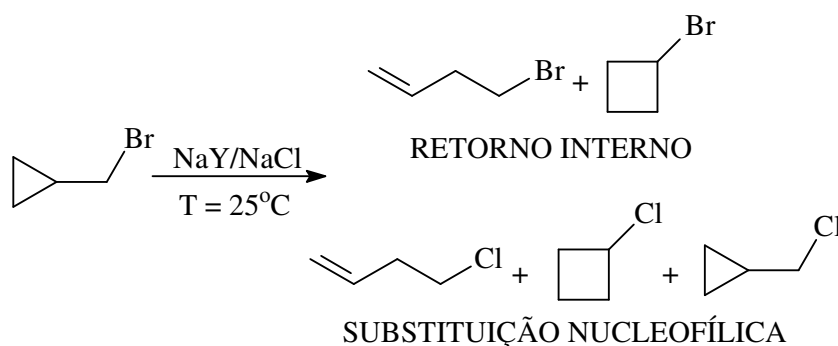
Observamos também a formação do brometo de alilcarbinila cresce ao longo do tempo. Quando o brometo de ciclopropilcarbinila é completamente consumido, observamos também um decréscimo nos teores do brometo de ciclobutila. Após 24 horas de reação observamos apenas o brometo de alilcarbinila, indicando que a reação alcançou o controle termodinâmico.

Ressaltamos que após 24 horas de reação identificamos unicamente três compostos: dois originados pelo retorno interno, o cloreto de ciclobutila



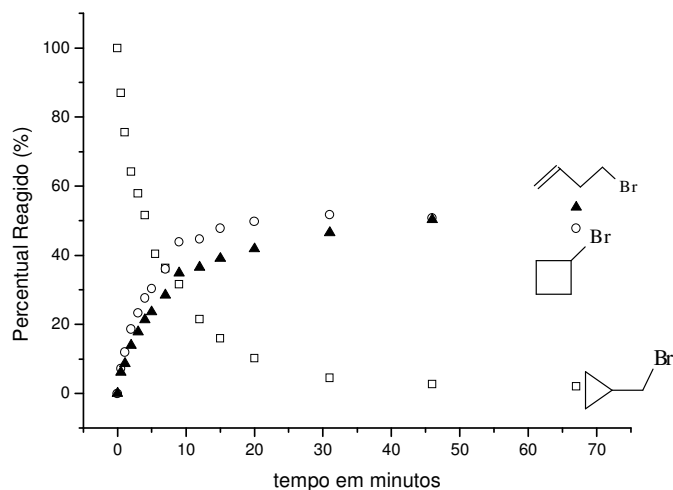
(32%) e o cloreto de alilcarbinila (40%), e um da substituição externa, o brometo de alilcarbinila (20%).

Decidimos então alterar o halogeneto de alquila, bem como o agente nucleofílico. Reagimos então o brometo de ciclopropilcarbinila sobre a zeólita NaY dispersa com cloreto de sódio (NaCl). Novamente observamos a formação de cinco diferentes produtos: dois derivados do retorno interno e três originados da substituição nucleofílica (figura 3.2.64).



**Figura 3.2.64** – Reação do brometo de ciclopropilcarbinila sobre a zeólita NaY/NaCl em destaque os produtos obtidos.

Na figura 3.2.65 apresentamos o resultado da reação do brometo de ciclopropilcarbinila sobre a zeólita NaY impregnada com cloreto de sódio, neste caso destacamos os produtos originados pelo retorno interno. Com o auxílio do método gráfico determinamos a constante cinética para essa reação, o valor foi de  $k = 0,14 \text{ min}^{-1}$ . Como observado anteriormente, a presença do agente nucleofílico não afetou significativamente a velocidade de reação, que foi similar a encontrada para a mesma reação na presença da zeólita NaY ( $k = 0,15 \text{ min}^{-1}$ ). Esses fatos novamente corroboram com o mecanismo  $S_N1$ .



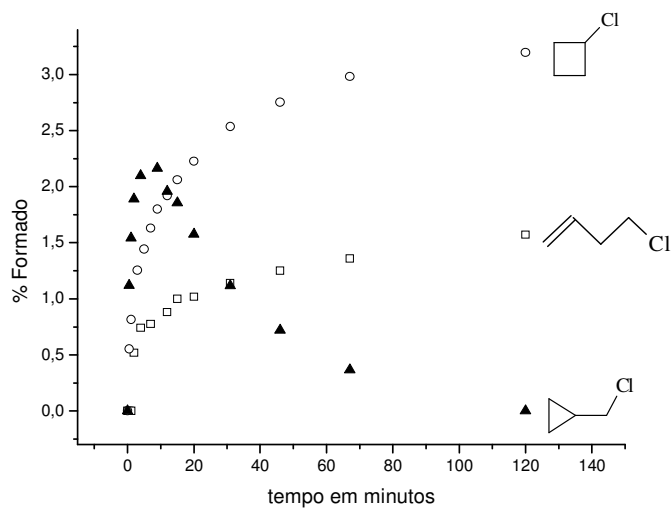
**Figura 3.2.65** – Reação do brometo de ciclopropilcarbinila sobre a zeólita NaY/NaCl destaque para a formação dos produtos de retorno interno.

**Tabela 3.2.13** – Seletividade dos produtos de retorno interno da reação do brometo de ciclopropilcarbinila em zeólita NaY/NaCl

Tempo minutos	Br ACL (%)	Br CBL (%)
0	0	0
0,5	46	54
2	42	58
4	43	57
9	44	56
15	44	56
30	47	53
45	49	51
60	52	48
120	61	39
1440	100	0

A seletividade (tabela 3.2.13) desse sistema é direcionada, preferencialmente, para a formação do brometo de ciclobutila. Entretanto, após uma hora de reação o brometo de alilcarbinila predomina no meio reacional, sendo o único produto após 24 horas de reação. Novamente temos o controle termodinâmico.

Também observamos os produtos originados da substituição nucleofílica pelos cloretos. Na figura 3.2.68 demonstramos a distribuição desses compostos ao longo do tempo.



**Figura 3.2.66** – Reação do brometo de ciclopropilcarbinila sobre a zeólita NaY/NaCl destaque para a formação dos produtos clorados.

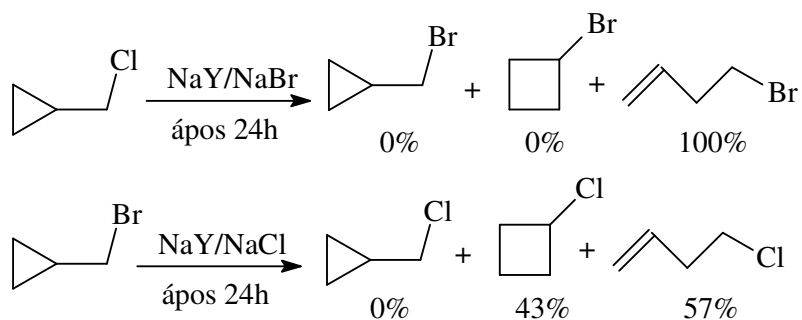
O comportamento é muito semelhante ao observado na reação do cloreto de ciclopropilcarbinila sobre a zeólita NaY. Entretanto, nesse caso, observamos que o cloreto de ciclopropilcarbinila formado pelo ataque nucleofílico dos íons cloretos é rapidamente consumido.

Ao analisarmos a seletividade dos produtos clorados (tabela 3.2.14) observamos que no início da reação somente os cloretos de ciclopropilcarbinila e o de ciclobutila estão presente. Entretanto, no decorrer da reação o cloreto de ciclopropilcarbinila é consumido enquanto que o cloreto de ciclobutila somente começa a ser consumido após duas horas de reação.

**Tabela 3.2.14** – Seletividade dos produtos clorados da reação do brometo de ciclopropilcarbinila sobre a zeólita NaY/NaCl

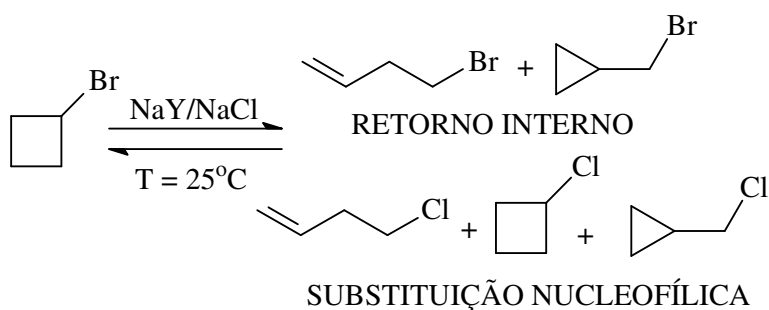
<b>Tempo minutos</b>	<b>Cl ACL (%)</b>	<b>Cl CBL (%)</b>	<b>Cl CPL (%)</b>
0	0	0	0
0,5	0	32	68
2	14	32	54
4	18	35	47
9	19	38	43
15	20	42	38
30	24	51	25
45	27	57	16
60	30	62	8
120	32	68	0
1440	57	43	0

O efeito do grupo de saída sobre a seletividade dos produtos de substituição nucleofílica para esses sistemas pode ser explicado devido às reatividades de cada composto. Após 24 horas de reação do cloreto de ciclopropilcarbinila sobre a zeólita NaY impregnada com brometo de sódio identificamos apenas o brometo de alilcarbinila, ao passo que na reação do brometo de ciclopropilcarbinila observamos dois produtos de substituição nucleofílica os cloretos de ciclobutila e o de alilcarbinila (figura 3.2.67).



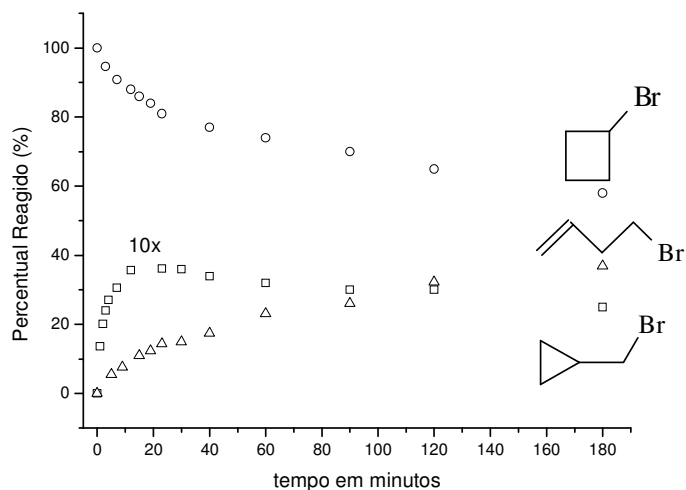
**Figura 3.2.67** – Efeito do grupo de saída sobre a distribuição dos produtos de substituição nucleofílica.

Finalizando nosso trabalho experimental estudamos a reação do brometo de ciclobutila sobre a zeólita impregnada com cloreto de sódio (figura 3.2.68).



**Figura 3.2.68** – Reação entre o brometo de ciclobutila com zeólita NaY/NaCl.

Na figura 3.2.69 apresentamos o consumo do brometo de ciclobutila, bem como a formação dos produtos de retorno interno.



**Figura 3.2.69** – Reação do brometo de ciclobutila na zeólita NaY/NaCl e os produtos de retorno interno.

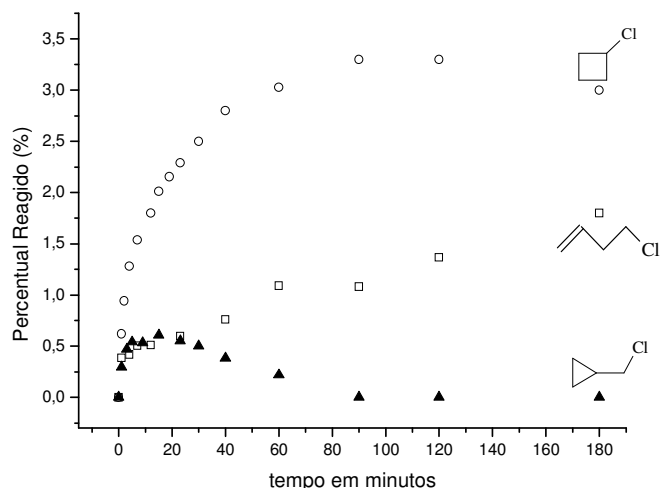
Conforme já descrevemos anteriormente, a presença do cloreto de sódio disperso sobre a NaY não provocou uma modificação significativa sobre a constante de velocidade, que foi igual a  $k = 0,02 \text{ min}^{-1}$ , comparável ao valor da constante obtido para a zeólita NaY ( $k = 0,03 \text{ min}^{-1}$ ).

Nesse tipo de reação observamos que o brometo de alilcarbinila é formado preferencialmente ao longo do tempo, considerando a reação de retorno interno (tabela 3.2.19).

**Tabela 3.2.15** – Seletividade dos produtos de retorno interno da reação do brometo de ciclobutila sobre a zeólita NaY/NaCl

<b>Tempo minutos</b>	<b>Br ACL (%)</b>	<b>Br CPL (%)</b>
0	0	0
1	53	47
2	58	42
3	61	39
4	63	37
5	65	35
7	68	32
9	70	30
12	73	27
15	75	25
19	77	23
23	80	20
30	81	19
40	83	17
60	86	14
90	89	11
120	91	9
180	93	7
1440	100	0

Esse conjunto de resultados é um forte indício sobre a presença do cátion biciclobutônio com intermediário sobre a zeólita NaY. Ademais, isto também reforça o controle termodinâmico, pois o produto mais estável acaba sendo acumulado como o passar do tempo.



**Figura 3.2.70** – Reação do brometo de ciclobutila sobre a zeólita NaY/NaCl em destaque os produtos da substituição nucleofílica.

Conforme já explanado anteriormente, observamos que a relação (tabela 3.2.16) entre os três isômeros clorados segue o mesmo raciocínio desenvolvido para as reações dos outros halogenetos de alquilas anteriormente apresentados. Ou seja, a formação do cloreto de ciclobutila é favorecida, mas após 24 horas esse fato se inverte em favor do alilcarbinila.

**Tabela 3.2.16** – Seletividade dos produtos clorados da reação do brometo de ciclobutila em zeólita NaY/NaCl

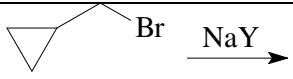
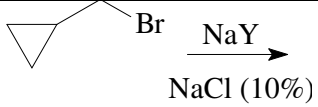
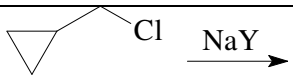
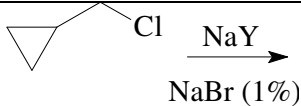
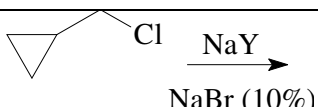
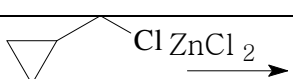
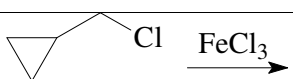
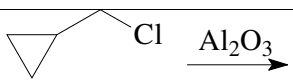
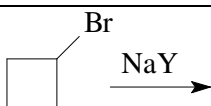
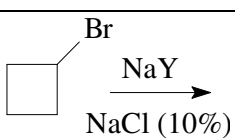
Tempo minutos	Cl ACL (%)	Cl CBL (%)	Cl CPL (%)
0	0	0	0
1	29	47	24
5	17	59	24
10	17	62	21
20	21	62	17
40	21	67	12
60	24	66	10
90	26	73	1
120	29	71	0
1440	54	46	0



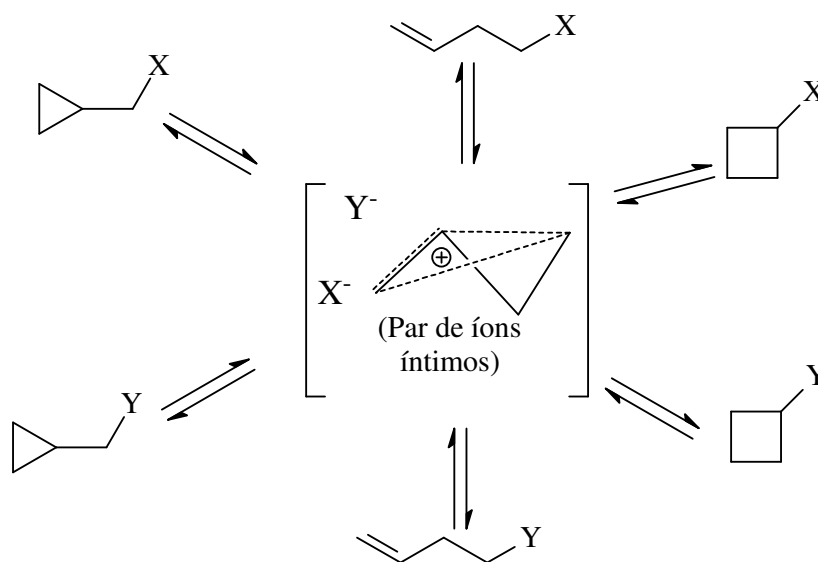
Os resultados apresentados nesse trabalho sobre as reações dos halogenetos de alquila na superfícies das zeólitas são um forte indício sobre a participação do íon biciclobutônio (par de íons íntimos) como intermediário presente na superfície da zeólita.

Na tabela 3.2.21 apresentamos um resumo das constantes cinéticas determinadas nesse trabalho experimental.

**Tabela 3.2.17 – Resumo das constantes cinéticas determinadas**

Sistema	k (min <sup>-1</sup> )
 <chem>C1CC1Br &gt;&gt; [NaY]</chem>	0.159
 <chem>C1CC1Br &gt;&gt; [NaY, NaCl(10%)]</chem>	0.142
 <chem>C1CC1Cl &gt;&gt; [NaY]</chem>	0.060
 <chem>C1CC1Cl &gt;&gt; [NaY, NaBr(1%)]</chem>	0.058
 <chem>C1CC1Cl &gt;&gt; [NaY, NaBr(10%)]</chem>	0.055
 <chem>C1CC1Cl &gt;&gt; [ZnCl2]</chem>	0.007
 <chem>C1CC1Cl &gt;&gt; [FeCl3]</chem>	0.512
 <chem>C1CC1Cl &gt;&gt; [Al2O3]</chem>	0.0001
 <chem>C1CCC1Br &gt;&gt; [NaY]</chem>	0.033
 <chem>C1CCC1Br &gt;&gt; [NaY, NaCl(10%)]</chem>	0.022

Na figura 3.2.71 propomos um modelo para explicar, resumidamente, as reações dos derivados halogenados de ciclopropilcarbinila, ciclobutila e alilcarbinila sobre a superfície da zeólita. Destacamos que a presença do intermediário carbocatiônico, o biciclobutônio, é fundamental para a formação dos produtos ao longo das reações.



**Figura 3.2.73** – Possibilidades de reações entre os halogenetos de alquila sobre a superfície da zeólita.

### 3.3 – Zeólita como solvente sólido

O desenvolvimento de novas rotas reacionais sem a presença de solventes líquidos é uma área em crescente desenvolvimento (VARMA, 1999; DEROUANE, 1999), nessa os materiais sólidos se destacam.

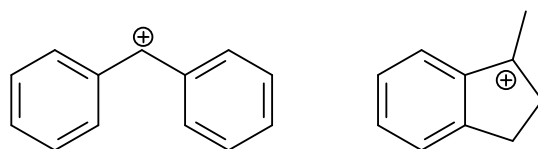
Estes sólidos apresentam algumas características que são encontradas na fase líquida como a mobilidade de cátions e prótons; poder ionizante, características ácidas, coeficiente de troca de íons entre outras (BARTHORNEUF, 1979).

As zeólitas podem ser consideradas como um “líquido cristalino” devido à presença de algumas propriedades do estado sólido e do estado líquido.

Correa em 2001 relatou os diversos estudos fotoquímicos que foram efetuados na superfície de zeólitas ao longo das ultimas décadas, em destaque a proposta que os poros e as cavidades das zeólitas são microreatores fotoquímicos.

Em nosso trabalho estamos interessados na habilidade desses materiais de promover ionizações em algumas espécies, como os halogenetos de alquila. Propriedade relacionada à presença cátions e ânions na estrutura zeolítica.

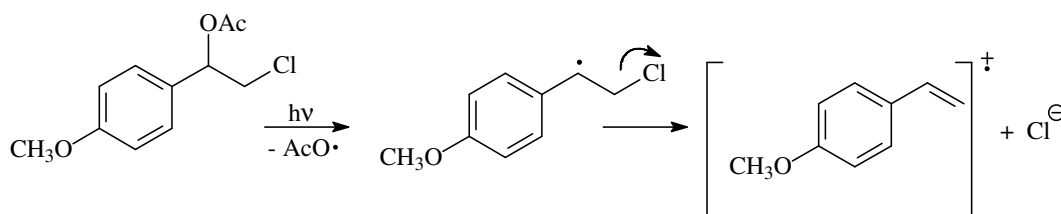
Na figura 3.3.1 apresentamos algumas estruturas de carbocátions estabilizados pela ligação  $\pi$  que são observados na superfície da zeólita (KODANJERI, 2003; XU, 1998; JOCKUSCH, 2000).



**Figura 3.3.1** – Algumas estruturas de carbocátions estáveis na superfície da zeólita.

Técnicas fotoquímicas são utilizadas na observação de reações iônicas sobre zeólitas. Nesse ambiente, os efeitos são dominados pelas interações eletrostáticas de curtas distâncias.

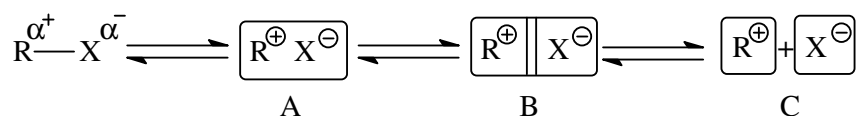
Na reação fotoquímica apresentada na figura 3.3.2 os autores concluíram que a capacidade de promover ionização da zeólita Y trocada com metais alcalinos, depende da natureza do contra íon e cresce do CsY para o LiY. Sendo assim, as zeólitas seriam comparáveis a soluções de água e álcoois. (SCHEPP, 2004; ORTIZ, 1999).



**Figura 3.3.2** – Reação fotoquímica utilizada por Ortiz em 1999 para determinação da força iônica das zeólitas.

A principal diferença entre o processo de ionização em meio homogêneo e nas cavidades das zeólitas está em sua estrutura. Em solução, durante o processo de ionização, as moléculas do solvente se reorganizam para acomodarem as mudanças eletrônicas e geométricas que ocorrem durante a reação, enquanto na zeólita a estrutura mais rígida, impede que essa reorganização espacial ocorra.

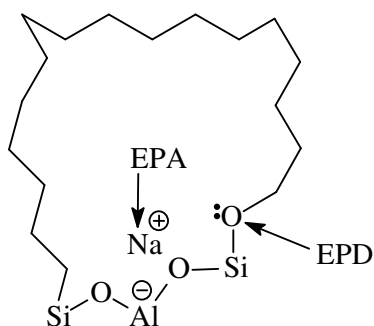
Considerando como exemplo o processo de ionização associado à dissolução da molécula polar (RX) em solução homogênea teríamos a seqüência observada na figura 3.3.3



**Figura 3.3.3** – Modelo de dissolução de uma molécula polar em solvente.

Nesse exemplo o solvente tem um papel fundamental. Ele auxilia a ruptura da ligação do composto polar (RX) formando um par de íons íntimos, que esta circundada por moléculas de solvente (figura 3.3.3A). Na seqüência, a estrutura do solvente auxilia na dissociação do par de íons íntimos, interpondo uma ou mais moléculas entre os íons (figura 3.3.3B). Por fim, ocorre a dissolução do par de íons, com a formação de ânions e cátions solvatados com as moléculas de solvente (figura 3.3.3C), e com pouca ou nenhuma interação entre si (March, 1968). Essa habilidade de ionizar moléculas polares dos solventes também pode ser explicada através da presença de átomos doadores de pares de elétrons (EPD) e de átomos receptores de pares de elétrons (EPA) na mesma estrutura. Por exemplo, na água, as interações do centro EPD ocorrem entre a parte catiônica do substrato com os pares de elétrons livres do átomo de oxigênio, enquanto que as interações do centro EPA ocorrem através da ligação de hidrogênio entre a molécula de água com o substrato (REICHARDT, 1988).

Na zeólita o centro EPD é representado pelos átomos de oxigênio da estrutura, enquanto os centros EPA são os cátions de compensação, que interagem eletrostaticamente com a estrutura da zeólita (figura 3.3.4).

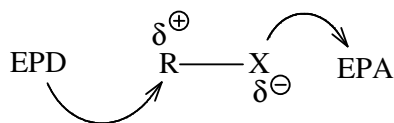


**Figura 3.3.4** – Localização dos centros EPA e EPD na estrutura da zeólita.

Na zeólita observamos ao mesmo tempo um sítio doador de pares de elétrons (EPD) e um sítio receptor de pares de elétrons (EPA). Logo durante o processo de ionização, no ambiente zeolítico, esses sítios promovem a ionização e a estabilização dos íons formados.

Nosso resultado referente ao rearranjo e a substituição nucleofílica dos halogenetos de ciclopropilcarbinila e ciclobutila sobre as zeólitas podem ser explicados em termos da ionização desses halogenetos, com a formação de espécies catiônicas estabilizadas sobre as zeólitas. Por tanto podemos discutir o papel da estrutura zeolítica sobre os processos de ionização.

Quando uma molécula polar como o halogeneto de alquila entra em contato com a zeólita, o processo de ionização é auxiliado pelos centros EPD e EPA como representado na figura 3.3.5.

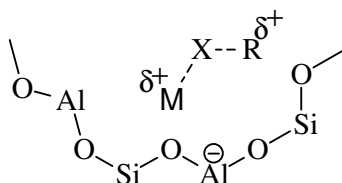


**Figura 3.3.5** – Atuação dos centros EPA e EPD da estrutura da zeólita na ionização de uma molécula polar.

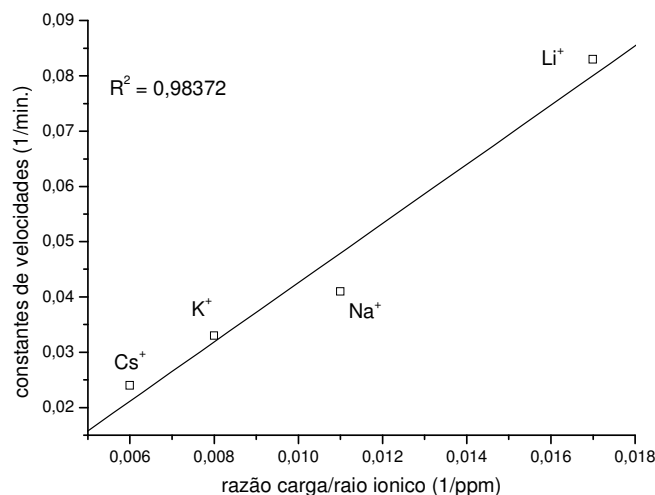
O centro EPD estabiliza a formação do carbocátion ( $R^+$ ), enquanto que o centro EPA auxilia e estabiliza a saída do halogeneto ( $X^-$ ).

A interação entre o átomo de oxigênio da estrutura zeolítica com o átomo de hidrogênio do halogeneto de alquila foi experimentalmente demonstrada por Fox e colaboradores em 2005. Os autores adsorveram o 2-cloro-2-metil-propano sobre a zeólita NaX e através da espectroscopia de infravermelho concluíram que esse tipo de interação acontece.

Nesta tese demonstramos experimentalmente que a velocidade de ionização do cloreto de ciclopropilcarbinila é sensível ao tipo de cátion de compensação da zeólita (figura 3.3.6). Observamos esse efeito através da variação da constante de velocidade em função da razão da carga pelo raio iônico desses metais figura 3.3.7.



**Figura 3.3.6** – Modelo de interação entre o halogênio ( $X$ ) do hidrocarboneto com o centro EPA da zeólita.



**Figura 3.3.7** – Correlação ente a constante de velocidade da reação do cloreto de ciclopropilcarbinila com a razão carga raio dos cátions metálicos.

Através desses resultados experimentais demonstramos a existência da interação do cátion metálico presente na superfície da zeólita com o halogeneto de alquila, ou seja, comprovamos a atuação do cátion de compensação da zeólita com um centro EPA.

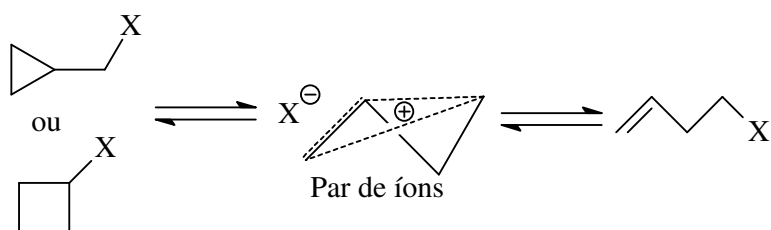
Relatamos também que zeólitas impregnadas com agentes nucleofílicos podem ser utilizadas como um meio para realizar as reações de substituição nucleofílica, implicando que esses materiais se comportam como “líquidos cristalino”. Assim, podemos considerar que as zeólitas são solventes sólidos.



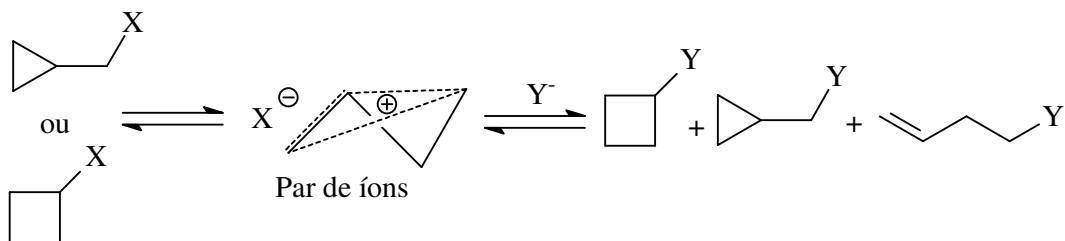
## 4 – Conclusões

Através dos resultados apresentados podemos destacar os seguintes pontos:

- Ambas as reações de interconversão (figura 4.1) e de substituição nucleofílica (figura 4.2) dos halogenetos de ciclopropilcarbinila e de ciclobutila sobre as zeólitas são explicadas através da presença de um par de íons íntimos.

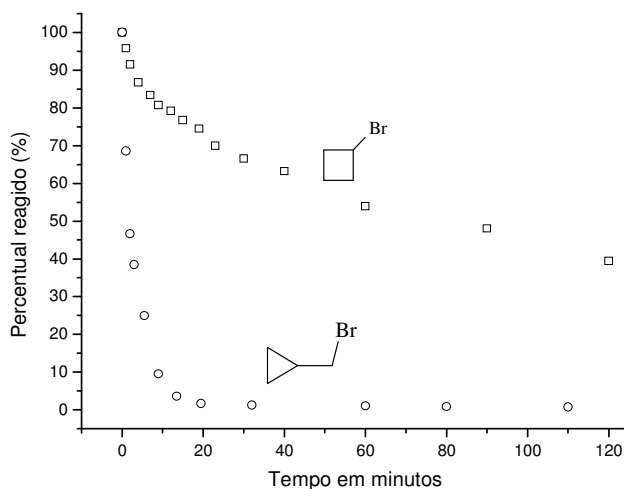


**Figura 4.1** – Interconversão entre os isômeros sobre a estrutura da zeólita.



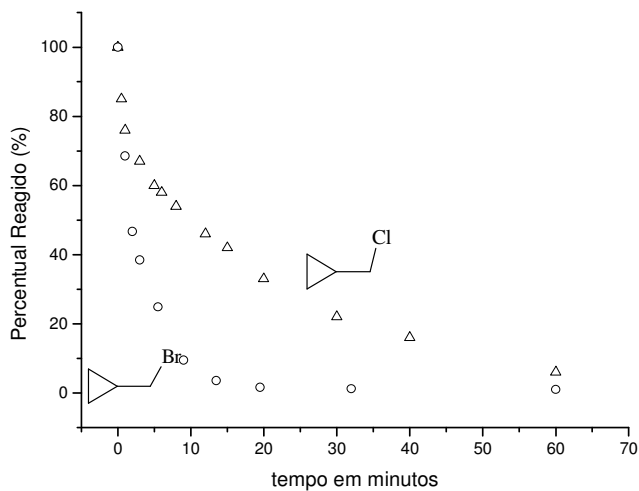
**Figura 4.2** – Formação dos produtos de substituição nucleofílica sobre a estrutura da zeólita.

- O halogeneto de ciclobutila apresenta uma reatividade inferior quando comparado ao halogeneto de ciclopropilcarbinila (figura 4.3).



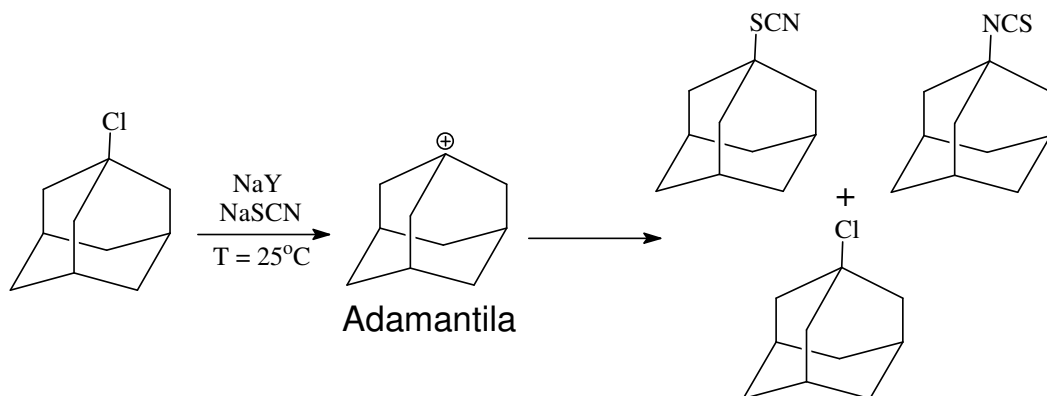
**Figura 4.3** – Comparação entre a reação do brometo de ciclopropilcarbinila com o brometo de ciclobutila sobre a zeólita NaY

- Os compostos bromados reagem mais rapidamente quando comparados aos clorados (figura 4.4).



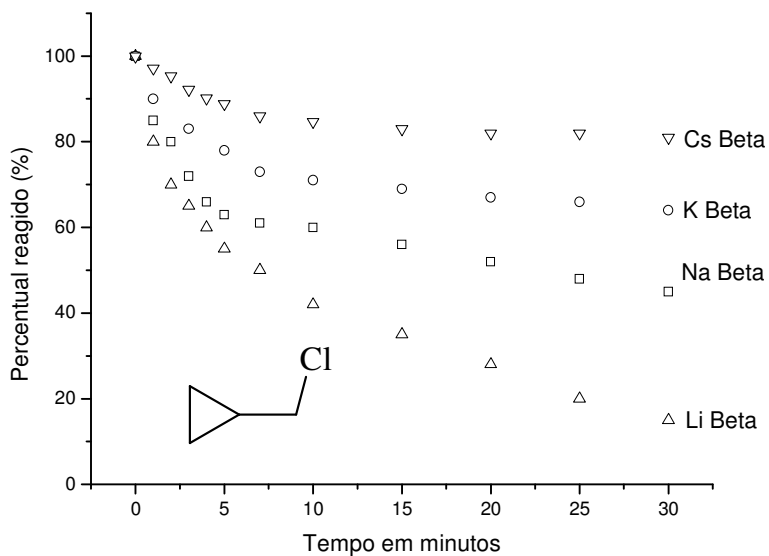
**Figura 4.4** – Reatividade em função do halogeneto sobre a zeólita NaY.

- A substituição nucleofílica do cloreto de adamantila sobre a zeólita NaY impregnada com tiocianato de sódio é um forte indicio da presença do cátion adamantila na superfície da zeólita (figura 4.5).



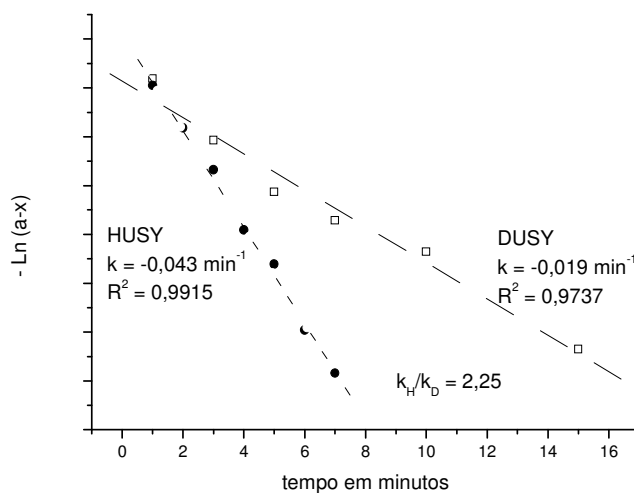
**Figura 4.5** – Reação do cloreto de adamantila sobre a zeólita NaY impregnada com tiocianato de sódio.

- O aumento da dureza do cátion de compensação é diretamente proporcional a velocidade da reação do cloreto de ciclopropilcarbinila sobre a zeólita (figura 4.6).



**Figura 4.6** – Efeito do cátion de compensação na reatividade do halogeneto.

- As desidratações do isoborneol e do 2-metil-2-pentanol sobre as zeólitas com sítios de Brønsted demonstraram que a localização e força dos sítios ácidos influenciam diretamente na atividade catalítica desses materiais.
- A presença de molécula de água na superfície da zeólita anula a atividade catalítica desses materiais.
- O efeito cinético isotópico observado na reação do cloreto de ciclopropilcarbinila sobre a zeólita com sítios ácidos de Brønsted é um forte indicativo sobre a participação do cátion de compensação na etapa lenta da reação de interconversão (figura 4.7).



**Figura 4.7** – Efeito cinético isotópico do cloreto de ciclopropilcarbinila em zeólita.



## 5 - Referências

### A

---

ALBERTI, A. – Location of Brønsted sites in mordenite, *Zeolites* **19**, 411-415 (1997).

ALNAJJAR, M.S.; SMITH, G.F.; KUIVILA, H.G. – Reactions of Cyclopropylcarbinyl Halides with (Trimethylstannyl)alkalis. Evidence That Kinetically Free Intermediates Need Not Be Involved in Cyclopropylcarbinyl to 3-Butenyl Rearrangements, *J.Org.Chem.* **49**, 1271-1276 (1984).

ATKINS, R.C.; CAREY, F.A. – *Organic Chemistry: International Edition, Second Edition*, McGraw-Hill, New York, 1997.

ANDO, T.; CLARK, J.H.; CORK, D.G.; FUJITA, M.; KIMURA, T. – Inorganic-Solid-Supported Potassium Thiocyanate: Study of Reagent Preparation and a Convenient Synthesis of tert-Alkil Thiocyanates, *J.Org.Chem.* **52**, 681-685 (1987).

ARONSON, M.T.; GORTE, R.J.; FARNETH, W.E.; WHITE, D. –  $^{13}\text{C}$  NMR Identification of Intermediates Formed by 2-Methyl-2-propanol Adsorption in H-ZSM-5, *J.Am.Chem.Soc.* **111**, 840-846 (1989).

### B

---

BARTHOMEUF, D. – A General Hypothesis on Zeolites Physicochemical Properties. Applications to Adsorption, Acidity, Catalysis, and Electrochemistry, *J.Phys.Chem.* **83**, 249-256 (1979).

BEYERLEIN, R.A.; MCVICKER, G.B.; YACULLO, L.N.; – Influence of Framework and Nonframework Aluminum on the Acidity of High Silica Proton Exchanged FAU-Framework Zeolites, *J.Phys.Chem.* **92**, 1967-1970 (1988).

BEYERLEIN, R.A.; CHOI-FENG, C.; HALL, J.B.; – Effect of Steaming on the Defect Structure and Acid Catalysis of Protonated Zeolites, *Top.Catal.* **4**, 27-42 (1997).

BIAGLOW, A.I.; PARRILLO, D.J.; KOKOTAILO, G.T.; GORTE, R.J.; – A Study of Dealuminated Faujasites. *J.Catal.* **148**, 213-223 (1994).

BRECK, D.W.; *Zeolite Molecular Sieves*, Ed. John Wiley & Sons, New York, 1974

BORONAT M.; VIRUELA, P.M; CORMA, A. – Reaction Intermediates in Acid Catalysis by Zeolites: Prediction of the Relative Tendency to Form Alkoxides or Carbocations as a Function of Hydrocarbon Nature and Active Site Structure, *J.Am.Chem.Soc.* **126**, 3300-3309 (2004).

## C

---

CASANOVA, J.; CASANOVA, J.; KENT, D.R.; GODDARD, W.A.; ROBERTS, J.D. – Quantum-mechanical calculations of the stabilities of fluxional isomers of  $C_4H_7^+$  in solution, *PNAS.* **100**, 15-19(2003).

CASERIO, M.C.; GRAHAM, W.H.; ROBERTS, J.D. – Small-Ring Compounds XXIX. A Reinvestigation of the Solvolysis of Cyclopropyl-Carbonyl Chloride in Aqueous Ethanol. Isomerization of Cyclopropylcarbinol, *Tetrahedron* **11**, 171-182 (1960).

CLARK, L.; SIERKA, M.; SAUER, J. – Stable Mechanistically-Relevant Aromatic-Based Carbenium Ions in Zeolite Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 2136-2141 (2003).

CORMA, A.; GARCIA, H. – Carbocations and Organic Radical Cations Inside Zeolite Matrices. Generation, Characterization, Stability and Properties, Topics in Catalysis **6**, 127-140 (1998).

CORREA, R.J. – **REAÇÃO DE CLORETOS DE BUTILA EM ZEOLITAS Y TROCADA COM ÍONS METÁLICOS: FORMAÇÃO E REATIVIDADE DE CARBOCÁTIONS ADSORVIDOS**. 2001. Tese de Doutorado – Instituto de Química – Departamento de Química Orgânica. UFRJ.

CORREA, R.J.; MOTA, C.J.A –  $S_N2$ , E2 reactions of butylchlorides on NaY zeolite: A potential method for studying the formation and reactivity of alkoxy species on the zeolite surface, Phys. Chem. Chem. Phys. **4**, 4268-4274 (2002).

CORREA, R.J.; MOTA, C.J.A – Effect of the Compensating Cation on the Adsorption of t-Butylchloride on Zeolite Y, Appl.Catal. A:Gen. **255**, 255-264 (2003).

COSTA, P.R.R; FERREIRA, V.F.; ESTEVES, P.M.; VASCONCELLOS, M.L.A.A. – Ácidos e Bases em Química Orgânica, Artmed Editora, São Paulo, 2005.

CUSUMANO, J.A. – Perspectives in Catalysis, J.M. Thomas e K. Zamarev (eds.), IUPAC, Chemistry for the 21<sup>st</sup> Century, Blackwell Scientific Publication, 1992.

## D

---

DEROUANE, E.G.; DILLON, C.J.; HAMID, S.B.D.A. – Zeolite Catalysts as Solid Solvents in Fine Chemicals Synthesis, J. Catal. **187**, 209-218 (1999).

DUTTA, P.K; KIM, Y. – Photochemical Processes in Zeolites: New Developments, Current Op. in Sol. And Mat. Sci. **7**, 483-490 (2003).



## E

---

EFFIO, A.; GRILLER, D.; INGOLD, K.U.; BECKWITH, A.L.J.; SERELIS, A.K.– Allylcarbinyl-Cyclopropylcarbinyl Rearrangement, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 1734-1736 (1980).

ESTEVEES, P.M.; ALBERTO, G.G.P.; RAMIZES, A.S.; MOTA, C.J.A – Ab Initio Study of the Adamantonium Cations: the Protonated Adamantane, *J. Phys. Chem. A* **105**, 4308-4311 (2001).

## F

---

FERINO, I.; MELONI, D.; MONACI, R.; ROMBI, G.; SALINAS, V. – Conversion of sec-butylbenzene over H-Beta, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **192**, 171-187 (2003).

FORSTER, H.; FRANKE, S.; SEEBODE, J. – Transmission Ultraviolet-Visible-Near-Infrared Spectroscopic Investigations of the Formation of Carbocations in Zeolites, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **79**, 373-382 (1983).

FRANCO, M.; ROSENBAACH, N.; KOVER, W.B.; MOTA, C.J.A. – Rearrangement, Nucleophilic Substitution and Halogen Switch Reactions of Alkyl Halides over NaY Zeolite: Evidence for the Formation of the Bicyclobutonium Cation Inside the Zeolite Cavity, *J. Am. Chem. Soc.* aprovado, (2007a).

FRANCO, M.; ROSENBAACH, N.; KOVER, W.B.; MOTA, C.J.A. – Carbocations on Surfaces: Formation of Bicyclobutonium Cation via Ionization of Cyclopropylcarbinyl Chloride over NaY Zeolite. **Cap. 13 em Recent Developments in Carbocation and Onium Ion Chemistry**, Editor Kenneth L. Laali, ACS Symposium Series 965, Oxford University Press, Washington, 2007b.

FOX, J.D.; MEENAKSHI, A. – Effects of tert-Butyl Halide Molecular Siting in Crystalline NaX Faujasite on The Infrared Vibrational Spectra, *J. Phys. Chem. B* **192**, 171-187 (2005).

## G

---

GARCIA, H.; ROTH, H.D. – Generation and Reaction of Organic Radical Cations in Zeolites. *Chem. Rev.* **102**, 3947-4007 (2002).

GIANETTO, G.; Zeólitas: Características, Propriedades Y Aplicaciones Industriales, Ed. Caracas, Caracas, 1990.

GILLESPIE, R.J.; POPELIER, P.L.A – Chemical Bonding and Molecular Geometry: from Lewis to Electron Densities, Oxford University Press, New York, 2001.

GUINET, M.; RIBEIRO, F.R. – Zeólitos – Um Nanomundo ao Serviço da Catálise, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2004.

GONÇALVES, V.L.C. – **ÁCIDEZ DE BRONSTED DE SÓLIDOS ÁCIDOS: UM ESTUDO DE CORRELAÇÃO LINEAR DE ENERGIA LIVRE PARA TROCA H/D**. 2006. Dissertação de Mestrado – Instituto de Química – Departamento de Química Orgânica. UFRJ.

## H

---

HANACK, M.; SCHNEIDER, H.J. – Neighboring-Group Effects and Rearrangements in Reactions of Cyclopropylmethyl, Cyclobutyl, and Homoallyl Systems. *Angew. Chem. Internat. Edit.* **6**, 666-677 (1967).

HAW, J.F.; XU, T.; ZHANG, J.; MUNSON, E.J. - , *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 2733- (1994).

HAW, J.F.; NICHOLAS, J. B.; XU, T.; BECK, L.W.; FERGUSON, D.B. – Physical Organic Chemistry of Solid Acids Lessons from in Situ NMR and Theoretical Chemistry, *Acc. Chem. Res.* **29**, 259-267 (1996).

HAW, J.F.; NICHOLAS, J. B. – The Prediction of Persistent Carbenium Ions in Zeolites, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 11804-11805 (1998).

HAW, J.F. – Zeolite Acid Strength and Reaction Mechanisms in Catalysis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 5431-5441 (2002)

I

---

IMHAOULÈNE, S.; VIVIER, L.; GUISET, M.; PÉROT, G. – Exchange of Halogens Between Aromatic Compounds in the Presence of Cu-HZSM-5 Zeolite. *Tetrahedron* **50**, 12913-12922 (1994).

J

---

JOCKUSCH, S.; HIRANO, T.; LIU, Z.; TURRO, N.J. – A Spectroscopic Study of Dipheylmethyl Radicals and Dipheylmethyl Carbocations Stabilized by Zeolites. *J. Phys. Chem. B.* **104**, 1212-1216 (2000).

K

---

KAZANSKY, V.B. – The Nature of Adsorbed Carbenium Ions as Active Intermediates in Catalysis by Solid Acids, *Acc. Chem. Res.* **24**, 379-383 (1991).

KAZANSKY, V.B.; SENCHENYA, I.N. – Quantum Chemical Studies of Ethylene Interaction with zeolite OH-groups, *Catal. Lett.* **8**, 317-325 (1991).

KAZANSKY, V.B.; FRASH, M.V.; VAN SATEN, R.A. – Quantumchemical Study of the Isobutane Cracking on Zeolites, *Appl. Catal. A* **146**, 225-247 (1996).

KEVILL, D.N.; ABDULJABER, M.H. – Correlation of the Rates of Solvolysis of Cyclopropylcarbinyl and Cyclobutyl Bromides Using the Extended Grunwald-Winstein Equation. *J.Org.Chem.* **65**, 2548-2554 (2000).

KOODANJERI, S.; RAMAMURTHY, V. – Persistent Carbocations From 4,4'-Dimethylaminodiphenylethylenes within CaY zeolite: intrazeolite-water controls the structure of the carbocation, *Tetrahedron Lett.* **44**, 1615-1618 (2003).

## L

---

LAMBERT, J.B.; ROBERTS, J.D. – Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Conformational Properties of Cyclobutanes. Variation of Geminal Fluorine-Fluorine Chemical-Shift Differences with Temperature, *J.Am.Chem.Soc.* **87**, 3884-3890 (1965).

LEVISON, J.A.; KRETZSCHMAR, I.; SHEEHY, M.A.; DEINER, L.J.; FRIEND, C.M. – Rearrangement as a probe for radical formation: Bromomethylcyclopropane on oxygen-covered Mo(110), *Surface Science* **479**, 273-286 (2001).

LOOS, R.; KOBAYASHI, S.; MAYR, H. – Ambident Reactivity of the Thiocyanate Anion Revisited: Can the Product Ratio be Explained by Hard Soft Acid Base Principle?, *J.Am.Chem.Soc.* **125**, 14126-14132 (2003).

## M

---

MARCH, J. – *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure*, McGraw-Hill, New York, 1968.

MARTINS, L.; CARDOSO, D. – Aplicação Catalítica de Peneiras Moleculares Básicas Micro e Mesoporosas, *Quimica Nova* **29**, 358-364 (2006).

MAZUR, R.H.; WHITE, W.N.; SEMENOW, D.A.; LEE, C.C.; SILVER, M.S.; ROBERTS, J.D. – Small-ring Compounds. XXII. The Nature of the Intermediates in Carbonium Ion-Type Interconversion Reactions of Cyclopropylcarbiny, Cyclobutyl and Allylcarbiny Derivatives, *J.Am.Chem.Soc.* **81**, 4390-4398 (1959).

MILLER, B. – *Advanced Organic Chemistry: Reactions and Mechanisms*, Prentice-Hall, New Jersey, 1998.

MILAS, I.; NASCIMENTO, M.A.C. – A density-functional study of the dehydrogenation reaction of isobutene over zeolites, *Chem. Physic. Lett.* **338**, 67-73 (2001).

MURRAY, D.K.; CHANG, J.W.; HAW, J.F. – Conversion of Methyl Halides to Hydrocarbons on Basic Zeolites: A Discovery by in Situ NMR, *J.Am.Chem.Soc.* **115**, 4732-4741 (1993).

## O

---

OLAH, G.A.(a); COMMEYRAS, A.; LUI, C.Y. – Stable Carbonium Ions. LXXII. Raman and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopic Study of the Nortricyclonium Ion (Protonated Tricyclo[2.2.1.0]heptane and Its Relationship to the 2-norbornyl (Bicyclo[2.2.1]heptyl) Cation. Clarification of the Nature of the Stable, Long-Lived Norbornyl Cation in Strong Acid Solution, *J.Am.Chem.Soc.* **90**, 3882-3884 (1968).

OLAH, G.A.(b); LUN, C.H. – Friedel-Crafts Isomerisation. XVI. Aluminum Chloride Catalysed Isomerization of Cyclopropylcarbiny and Cyclobutyl Chlorides, *J.Am.Chem.Soc.* **90**, 6468-6476 (1968).

OLAH, G.A.; KELLY, C.L.; PORTER, R.D. – Stable Carbocation Ions. XCVIII. The Nonclassical Cyclopropylcarbiny Cation, *J.A.C.S.* **92**, 2544-2546 (1970).

OLAH, G.A.; JEUELL, C.L.; KELLY, D.P.; PORTER, R.D. – Stable Carbocations. CXIV. The Structure of Cyclopropylcarbiny and Cyclobutyl Cations, J.Am.Chem.Soc. **94**, 146-156 (1972).

OLAH, G.A.; SPEAR, R.J; HIBERTY, P.C.; HEHRE, W.J. – 1 – Methylcyclopropylcarbiny Cations, J.Am.Chem.Soc. **98**, 7470-7475 (1976).

OLAH, G.A.; PRAKASH, G.K.; SAUNDERS, M. – Conclusion of the Classical-Nonclassical Ion Controversy Based on the Structural Study of the 2-Norbonyl Cation. Acc. Chem. Res. **16**, 440-448 (1983).

OLAH, G.A.; PRAKASH, V.R.; PRAKASH, G.K.S. – Long-Lived Cyclopropylcarbiny Cations, Chem. Rev. **92**, 69-95 (1992).

OLAH, G.A. – Lecture Nobel 1994.

OLAH, G.A. – 100 Years of Carbocations and Their Significance in Chemistry, J. Org. Chem. **66**, 5943-5957 (2001).

ORTIZ, W.; COZENS, F.L.; SCHEPP, N.P. – Absolute Rate Constants for  $S_N1$ -like Ionization Reactions in Zeolites: Determination of Zeolite Ionizing Power, Org.Letters **1**, 531-534 (1999).

## P

---

PATEL, D.J.; HAMILTON, C.L.; ROBERTS, J.D. – Small-Ring Compounds. XLIV. Interconversion of Cyclopropylcarbiny and Allylcarbiny Grignard Reagents, J.Am.Chem.Soc. **87**, 5144-5148 (1965).

PITTMAN, C.U.; OLAH, G.A. – Stable Carbonium Ions XIV. Cyclopropylcarbonium Ions, J.Am.Chem.Soc. **87**, 2998-3000 (1965).

PRAKASH, G.K. – Electrophilic Intermediates and Their Reactions in Superacids, *J. Org. Chem.* **71**, 3661-3676 (2006).

## R

---

RAMAMURTHY, V.; LAKSHMINARASIMHAN, P.; GREY, C.P.; JOHNSTON, L.J. – Energy transfer, proton transfer and electron transfer reactions within zeolites. *Chem. Commun.* 2411-2424 (1998).

REICHARDT, C – Solvents and Solvent Effect in Organic Chemistry: Second, revised and enlarged edition, VCH, Weinheim, 1988

RENK, E.; ROBERTS, J.D. – Small-Ring Compounds. XXXII. The Reaction of Allylcarbinylamine- $\alpha$ - $^{14}\text{C}$  (3-Butenyl-1- $^{14}\text{C}$ -amine) with Nitrous Acid, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 878-881 (1961).

RIBEIRO, F.R.; RODRIGUES, A.E.; ROLLMAN, L.D. – Zeolites Science and Technology, Martins Nijhoff, Amsterdam, 1984.

ROBERTS, D.D. – Cyclopropylcarbinyl p-Toluenesulfonate Solvolysis. 1-Ring Substituent Effect. *J. Chem. Soc.* **30**, 23-28 (1965).

ROBERTS, J.D.; BENNET, W.; ARMSTRONG, R. – Solvolytic Reactivities of Nortricycyl, Dehydronorbornyl and Norbornyl Halides. Possible Steric Requirements for Hyperconjugative Resonance. *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 3329-3333 (1950).

ROBERTS, J.D.; MAZUR, R.H. – Small-Ring Compounds. IV. Interconversion Reactions of Cyclobutyl, Cyclopropylcarbinyl and Allylcarbinyl Derivatives, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 2509-2520 (1951).

ROBERTS, J.D.; MAZUR, R.H. – Small-Ring Compounds. XXIII. The Nature of the Intermediate in Carbononium Ion Type Interconversion Reactions of Cyclobutyl, Cyclopropylcarbinyl and Allylcarbinyl Derivates, *J.Am.Chem.Soc.* **73**, 3542-3543 (1951).

ROBERTS, J.D.; LEE, C.C; SAUNDERS-JR, W.H. – Rearrangements in Carbonium Ion-Type Reactions of C<sup>14</sup>-Labeled Norbornyl Derivatives, *J.Am.Chem.Soc.* **76**, 4501-4510 (1954).

ROSENBAACH, N. – **A NATUREZA DAS ESPÉCIES ENVOLVIDAS NAS REAÇÕES CATALISADAS POR ZEÓLITAS.** 2006. Tese de Doutorado – Instituto de Química – Departamento de Química Orgânica. UFRJ.

## S

---

SAUER, J.; CLARK, L.A.; SIERKA, M. – Stable Mechanistically-Relevant Aromatic-Based Carbenium Ions in Zeolite Catalysts, *J.Am.Chem.Soc.* **125**, 2136-2141 (2003).

SAUER, J.; TUMA, C. – Protonated in Zeolites: tert-Butyl Cation or Alkoxide?, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 4769-4771 (2005).

SAUNDERS, M.; SIEHL, H.U. – Deuterium Isotope Effects on the Cyclobutyl I-Cyclopropylcarbinyl Cation, *J.Am.Chem.Soc.* **102**, 6868-6869 (1980).

SAUNDERS, M.; KATES, M.R. – Deuterium Isotope Effects on the Carbon-13 NMR Spectrum of the Bicyclo[2.2.1]heptyl Cation. Nonclassical Norbornyl Cation, *J.Am.Chem.Soc.* **102**, 6867-6868 (1980).

SAUNDERS, M.; VAZQUES, H.A.J. – Recent Study of Carbocations, *Chem. Rev.* **91**, 375-397 (1991).



SCHEPP, N.P.; MONK, W.; COZENS, F.L.; – Comparison of Activation Parameters for Ionization Reactions within Zeolites and in Aqueous Solution, *J.Am.Chem.Soc.* **126**, 1012-1013 (2004).

SEN, S.E.; SMITH, S.M.; SULLIVAN, K.A. – Organic Transformations using Zeolites and Zeotype Materials, *Tetrahedron*, **55**, 12657-12698 (1999).

SERVIS, K.L.; ROBERTS, J.D. – Internal-Return Rearrangement in Solvolysis of Cyclopropylcarbinyl Derivatives, *Tetrahedron Lett.* **15**, 1369-1372 (1967).

SHANNON, R.D; GARDNER, K.H.; STALEY, R.H.; – The Nature of Nonframework Aluminum Species during the Dehydration of H-Y. *J.Phys.Chem.* **89**, 4778-4788 (1995).

SIEHL, H.U. – The Chemistry of Cyclobutanes, Edited by Z. Rappoport and J.F. Kiehlman, John Wiley & Sons Ltda, 2005.

(a) SILVA, D.L.B. – **REATIVIDADE DE ALCANOS EM MEIOS SUPERÁCIDOS LÍQUIDOS E ZEÓLITAS**. 2003. Tese de Doutorado – Instituto de Química – Departamento de Química Orgânica. UFRJ.

(b) SILVA, K.A.; KOZHEVNIKOV, I.V.; GYSEVSKAYA, E.V. – Hydration and acetoxilation of camphene catalyzed by heteropoly acid. *J.Mol.Catal.A: Chem.* **192**, 129-134 (2003).

SMITH, W. – A DFT Study of the Camphene Hydrochloride Rearrangement, *J. Org. Chem.* **64**, 60-64 (1999).

STARAL, J.S.; YAVARI, I.; ROBERTS, J.D.; PRAKASH. G.K.S.; DONOVAN, D.J.; OLAH, G.A – Low-Temperature Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopic Investigation of  $C_4H_7^+$ . Evidence for an Equilibrium Involving the Nonclassical Bicyclobutonium Ion and the Bisected Cyclopropylcarbinyl Cation, *J.Am.Chem.Soc.* **100**, 8016-8018 (1978).

SZOSTAK, R. – Molecular Sieves. Principles of Synthesis and Identification, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.

## U

---

UZUNOVA, E.L.; MILOSCH, H. – Electronic Structure and Stability of Double Six-Membered Rings of Oxygen-Bridged Silicon and Aluminum Atoms Related to Cation Site Occupancy in FAU Zeolites: a DFT Study, J. Phys. Chem. B **108**, 6981-6987 (2004).

## V

---

VARMA, R.S. – Solvent-free Organic Syntheses, Green Chemistry 43-55 (1999).

VAUGHAN, D.E.W. – The Synthesis and Manufacture of Zeolites, Chemical Engineering Process, 25-31 (1988).

VOGEL, P. – Carbocation Chemistry, Elsevier Science, New York, 1985.

## X

---

XU, T.; BARICH, D.H.; GOGUEN, P.W.; SONG, W.; WANG, Z.; NICHOLAS, J.B.; HAW, J.F. – Synthesis of a Benzenium Ion in a Zeolite with Use of a Catalytic Flow Reactor, J. Am. Chem. Soc. **120**, 4025-4026 (1998).

## W

---

WALLING, C. – An Innocent Bystander Looks ant the 2-Norbornyl Cation, Acc. Chem. Res. **16**, 448-454 (1983).

WIEDEMANN, S.H.; KANG, D.H.; BERGMAN, R.G.; FRIEND, C.M. – Cyclopropylmethyl/Cyclobutyl Rearrangements on Surfaces: Evidence for Transient Cation Formation near O-Covered Mo(110), J. Am. Chem. Soc. **129**, 4666-4677 (2007).

WU, C.Y.; ROBERTSON, R.E. – Heat Capacity of Activation for the Hydrolysis of Cyclopropylcarbiny and Cyclobutil Chlorides in Water. J. Am. Chem. Soc. **88**, 2666-2668 (1966).

## 6 – Índices de Tabelas

<b>Tabela 1.1.1</b> – Classificação das zeólitas em função do número de oxigênios.....	13
<b>Tabela 2.1.1</b> – Caracterização química das zeólitas.....	43
<b>Tabela 3.1.1</b> – Razão entre os produtos de retorno interno em função meio.....	54
<b>Tabela 3.1.2</b> – Razão entre o ciclopropilcarbinila e o ciclobutila (CPL/CBL) obtidos da reação de substituição nucleofílica, em função do meio reacional.....	58
<b>Tabela 3.1.3</b> – Efeito do teor percentual de NaBr disperso na zeólita NaY sobre a distribuição entre os produtos de substituição nucleofílica na reação do cloreto de ciclopropilcarbinila.....	62
<b>Tabela 3.2.1</b> – Características das zeólitas e suas respectivas velocidades (k) de desidratação.....	90
<b>Tabela 3.2.2</b> – Efeito da estrutura do álcool sobre a constante de velocidade em função da estrutura da zeólita .....	99
<b>Tabela 3.2.3</b> – Seletividade dos produtos de eliminação na zeólita Beta.....	102
<b>Tabela 3.2.4</b> – Seletividade dos produtos de eliminação na zeólita USY.....	102
<b>Tabela 3.2.5</b> – Seletividade dos produtos de retorno interno da reação do brometo de ciclopropilcarbinila em zeólita NaY.....	115
<b>Tabela 3.2.6</b> – Seletividade dos produtos de retorno interno da reação do brometo de ciclobutila em zeólita NaY.....	124
<b>Tabela 3.2.7</b> – Seletividade dos produtos de retorno interno da reação do cloreto de ciclopropilcarbinila em zeólita NaY.....	124
<b>Tabela 3.2.8</b> – Reação com as zeólitas trocadas com: Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> e Cs <sup>+</sup> .....	128
<b>Tabela 3.2.9</b> – Seletividade dos produtos de retorno interno da reação do cloreto de ciclopropilcarbinila em zeólita HUSY.....	130
<b>Tabela 3.2.10</b> – Seletividade dos produtos de retorno interno da reação do cloreto de ciclopropilcarbinila em zeólita NaY.....	130
<b>Tabela 3.2.11</b> – Seletividade dos produtos de retorno interno da reação do cloreto de ciclopropilcarbinila em zeólita NaY/NaBr.....	137

<b>Tabela 3.2.12</b> – Seletividade dos produtos bromados da reação do cloreto de ciclopropilcarbinila em zeólita NaY/NaBr.....	139
<b>Tabela 3.2.13</b> – Seletividade dos produtos de retorno interno da reação do brometo de ciclopropilcarbinila em zeólita NaY/NaCl.....	141
<b>Tabela 3.2.14</b> – Seletividade dos produtos clorados da reação do brometo de ciclopropilcarbinila sobre a zeólita NaY/NaCl.....	143
<b>Tabela 3.2.15</b> – Seletividade dos produtos de retorno interno da reação do brometo de ciclobutila sobre a zeólita NaY/NaCl.....	146
<b>Tabela 3.2.16</b> – Seletividade dos produtos clorados da reação do brometo de ciclobutila em zeólita NaY/NaCl.....	147
<b>Tabela 3.2.17</b> – Resumo das constantes cinéticas determinadas.....	148

## 7 – Índices de Figuras

<b>Figura 1.1.1</b> – Comparação entre a zeólita Y e a zeólita Mordenita.....	11
<b>Figura 1.1.2</b> – Modelo de estruturação das zeólitas A, Sodalita e Faujasite.....	12
<b>Figura 1.1.3</b> – Classificação das zeólitas em função do tipo de canal.....	13
<b>Figura 1.1.4</b> – Representação dos sítios ácidos (a) de Brønsted e (b) de Lewis.....	14
<b>Figura 1.1.5</b> – Localização dos sítios de coordenação em zeólitas do tipo faujasitas.....	15
<b>Figura 1.1.6</b> – Representação da estrutura do alcóxido.....	17
<b>Figura 1.1.7</b> – Formação do alcóxido a partir do complexo $\pi$ .....	18
<b>Figura 1.1.8</b> – Formação do alcóxido a partir da reação de cloretos de alquila com a zeólita NaY.....	19
<b>Figura 1.1.9</b> – Modelo proposto para a protonação de olefina em zeólita.....	19
<b>Figura 1.1.10</b> – Modelo de ionização por clivagem heterolítica da ligação C-C na superfície da zeólita.....	20
<b>Figura 1.1.11</b> – Modelo finito em cálculos <i>ab initio</i> para representar a estrutura da zeólita .....	20
<b>Figura 1.1.12</b> – Modelo de zeólita utilizado no método híbrido.....	21
<b>Figura 1.1.13</b> – Estruturas de espécies carbocationicas observadas em zeólitas.....	22
<b>Figura 1.1.14</b> – Possibilidades reacionais de hidrocarbonetos na superfície das zeólitas.....	22
<b>Figura 1.2.1</b> – Reação do trifenilcarbinol em ácido sulfúrico concentrado.....	24
<b>Figura 1.2.2</b> - Reações de substituição ( $S_N1$ ) e eliminação (E1).....	25
<b>Figura 1.2.3</b> – Modelo do mecanismo para a reação de substituição $S_N2$ .....	25
<b>Figura 1.2.4</b> – Modelo do mecanismo para a reação de substituição $S_N1$ .....	26
<b>Figura 1.2.5</b> - Diferença estrutural dos carbocátions: íons carbênios e íons carbônios.....	27
<b>Figura 1.2.6</b> – Diferença entre os Carbocátions Clássicos e Não-Clássicos.....	28

<b>Figura 1.2.7</b> - Representação do rearranjo de Wagner-Meerwein.....	29
<b>Figura 1.2.8</b> – Solvólise dos brosilato exo (a) e endo (b) norbornila.....	30
<b>Figura 1.2.9</b> – Disposição geométrica do grupo de saída em reação a ligação entre os carbonos C <sub>1</sub> e C <sub>6</sub> .....	30
<b>Figura 1.2.10</b> – Solvólise dos enantiômeros do brosilato de exo-norbornila.....	31
<b>Figura 1.2.11</b> – Estrutura do carbocátion de norbornila.....	31
<b>Figura 1.2.12</b> – Experimento do norbilina marcado com <sup>14</sup> C.....	32
<b>Figura 1.2.13</b> – Reação de interconversão entre os derivados estudados por Roberts em 1951.....	33
<b>Figura 1.2.14</b> – Estrutura do cátion triciclobutônio, proposta inicial de Roberts.....	33
<b>Figura 1.2.15</b> – Distribuição dos produtos obtidos a partir da solvólise de derivados de ciclopropilcarbinila, ciclobutila e alilcarbinila.....	34
<b>Figura 1.2.16</b> – Distribuição de <sup>14</sup> C nos produtos.....	34
<b>Figura 1.2.17</b> – Formação e reatividade do íon biciclobutônio (BCB).....	35
<b>Figura 1.2.18</b> – Estrutura fluxional do biciclobutônio.....	36
<b>Figura 1.2.19</b> – Equilíbrio entre as estruturas do C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> .....	36
<b>Figura 1.2.20</b> – Transformação do biciclobutônio através do ciclopropilcarbinila.....	38
<b>Figura 1.2.21</b> – Estrutura representativa do íon C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> .....	39
<b>Figura 1.2.22</b> – Formação dos compostos a partir do íon C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> .....	39
<b>Figura 1.2.23</b> – Interação dos carbocátions C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> com a zeólita Y.....	40
<b>Figura 3.1</b> – Resumo das reações estudadas; (a) reações sob fluxo, (b) determinações cinéticas.....	48
<b>Figura 3.1.1</b> – Reação estudada por Roberts em 1951 no meio homogêneo.....	49
<b>Figura 3.1.2</b> – Resumo das reações entre os compostos halogenados com a zeólita NaY em leito fixo.....	50

<b>Figura 3.1.3</b> – Reação radicalar do halogeneto de ciclopropilcarbinila.....	51
<b>Figura 3.1.4</b> – Interconversão entre os halogenetos de alquila através do par de íons íntimos.....	51
<b>Figura 3.1.5</b> – Estrutura do cátion biciclobutônio e seus locais para o ataque nucleofílico .....	52
<b>Figura 3.1.6</b> – Reação do cloreto de ciclopropilcarbinila (CPL) em ácido acético, formação dos produtos de retorno interno e de solvólise.....	53
<b>Figura 3.1.7</b> – Transformação do cloreto de ciclopropilcarbinila em seus produtos de retorno interno e de substituição nucleofílica através do par de íons íntimos.....	53
<b>Figura 3.1.8</b> – Reações dos cloretos de ciclopropilcarbinila e cloreto de ciclobutila sobre a zeólita NaY impregnada com brometo de sódio .....	56
<b>Figura 3.1.9</b> – Reação do brometo de ciclopropilcarbinila sobre a zeólita NaY impregnada com cloreto de sódio .....	56
<b>Figura 3.1.10</b> – Interconversão entre os halogenetos de alquila sobre a zeólita através do par de íons íntimos.....	57
<b>Figura 3.1.11</b> – Representação do sitio de Lewis na zeólita.....	60
<b>Figura 3.1.12</b> – Modelo de interações iônicas entre a zeólita NaY e o composto halogenado.....	61
<b>Figura 3.1.13</b> – Reação do cloreto de ciclopropilcarbinila (CPL) com a zeólita NaY impregnada com íon brometo, método alternativo de impregnação. ....	63
<b>Figura 3.1.14</b> – Modelo de dispersão dos íons no interior da zeólita.....	64
<b>Figura 3.1.15</b> – Reação entre o 2-bromo-2-metil-propano com o cloreto de ciclopropilcarbinila sobre a zeólita NaY e seus produtos.....	64
<b>Figura 3.1.16</b> – Reação do 2-bromo-2metil-propano com o cloreto de ciclopropilcarbinila em zeólita NaY e produtos de bromados.....	65
<b>Figura 3.1.17</b> – Reação do 2-bromo-2-metil-propano com o cloreto de ciclopropilcarbinila em zeólita NaY e produtos de retorno interno.....	66
<b>Figura 3.1.18</b> – Troca de halogênios entre compostos alifáticos na zeólita NaY a temperatura ambiente.....	67
<b>Figura 3.1.19</b> – Intermediários carbocatiônicos.....	67
<b>Figura 3.1.20</b> – Reação do 2-bromo-2-metil-propano e do 2-cloro-2-metil-propano em zeólita impregnada com agentes nucleofílicos.....	68



<b>Figura 3.1.21</b> – Estrutura do halogeneto de adamantano e seu carbocátion.....	69
<b>Figura 3.1.22</b> – Estrutura do cátion adamantila na superfície da zeólita Y (ROSENBACH, 2006).....	70
<b>Figura 3.1.23</b> – Reação do 1-cloro-adamantano sobre a zeólita NaY impregnada com 10% de NaSCN e seus produtos.....	71
<b>Figura 3.1.24</b> – Estruturas dos cátions terc-butila, adamantila e do biciclobutônio na superfície da zeólita NaY.....	72
<b>Figura 3.2.1</b> – Reações entre os halogenetos e os álcoois em zeólitas. A – brometo de ciclopropilcarbinila, B – brometo de ciclobutila, C – cloreto de ciclopropilcarbinila; D – isoborneol, E – 2-metil-2-pentanol,.....	73
<b>Figura 3.2.2</b> – Estrutura dos sítios ácidos na zeólita.....	74
<b>Figura 3.2.3</b> – Transformação do isoborneol a canfeno em meio ácido.....	77
<b>Figura 3.2.4</b> – Interação entre o cátion 2-bornila com a zeólita Y (ROSENBACH, 2006).....	78
<b>Figura 3.2.5</b> – Estrutura da zeólita HUSY.....	80
<b>Figura 3.2.6</b> – Reação do isoborneol sobre a zeólita HUSY.....	80
<b>Figura 3.2.7</b> – Percentuais reagidos do isoborneol e do canfeno sobre a Zeólita HUSY, a temperatura ambiente.....	81
<b>Figura 3.2.8</b> – Determinação através do método gráfico da constante cinética de desidratação do isoborneol na zeólita HUSY, a temperatura ambiente.....	82
<b>Figura 3.2.9</b> – Desidratação do Isoborneol em zeólita.....	83
<b>Figura 3.2.10</b> – Reação do oxigênio da zeólita com o alcóxido.....	83
<b>Figura 3.2.11</b> – Possibilidades de interação entre o bornila e a zeólita.....	84
<b>Figura 3.2.12</b> – Proposta de Mecanismo da reação entre o isoborneol e a zeólita ácida.....	85
<b>Figura 3.2.13</b> – Classificação das zeólitas conforme o tamanho de poro.....	86
<b>Figura 3.2.14</b> – Canais bidimensionais da zeólita ZSM-5.....	87
<b>Figura 3.2.15</b> – Estrutura da zeólita ZSM-5.....	88
<b>Figura 3.2.16</b> – Efeito da estrutura da zeólita sobre a velocidade de desidratação do isoborneol em função do tempo e a temperatura ambiente....	89
<b>Figura 3.2.17</b> – Estrutura da zeólita USY.....	92

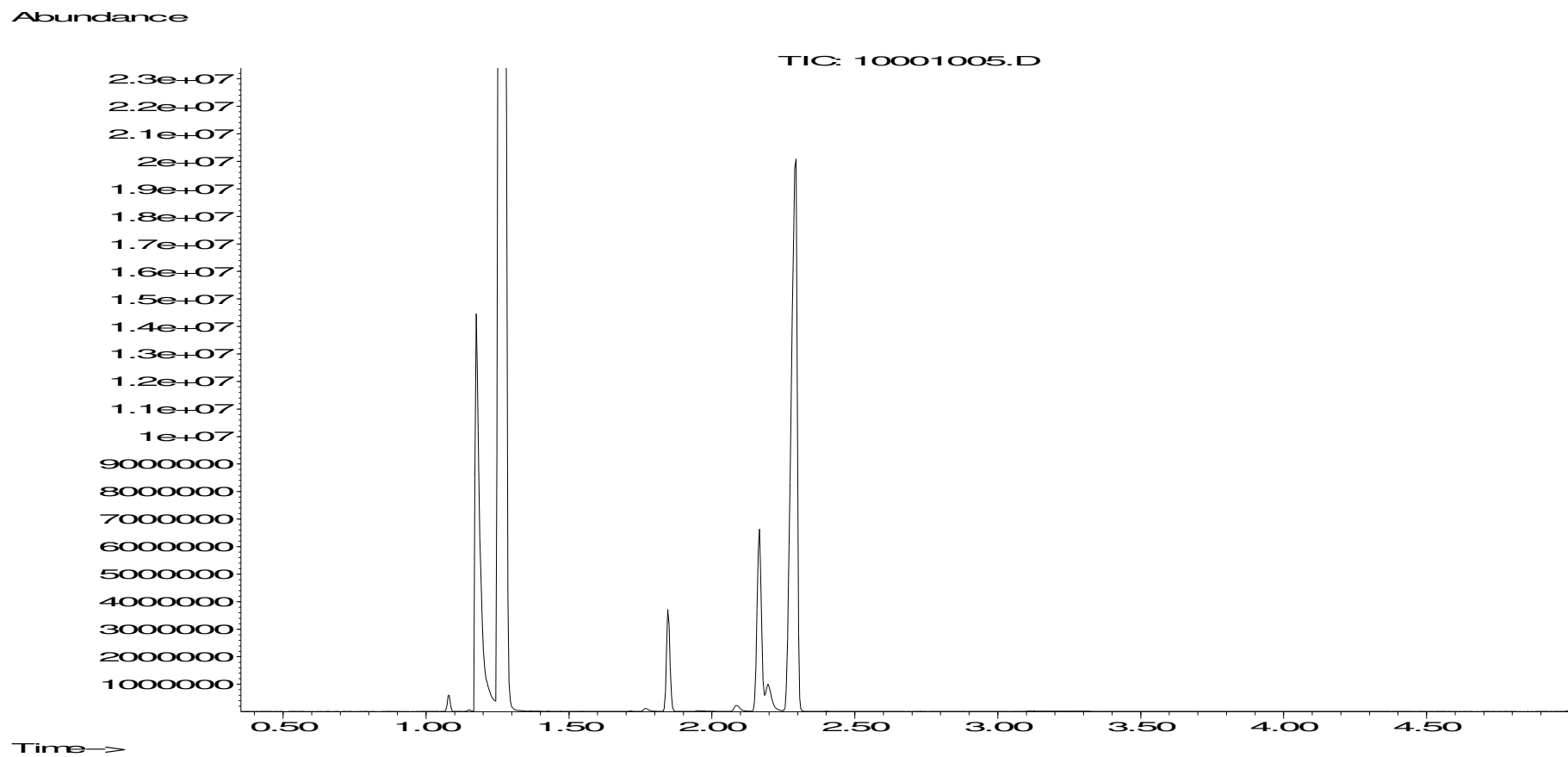
<b>Figura 3.2.18</b> – Oxigênios não equivalentes na estrutura da zeólita Y.....	92
<b>Figura 3.2.19</b> – Estrutura da zeólita mordenita.....	93
<b>Figura 3.2.20</b> – Localização dos átomos T e átomos de Oxigênio na Mordenita.....	94
<b>Figura 3.2.21</b> – Estrutura da zeólita beta.....	95
<b>Figura 3.2.22</b> – Comparação entre as supercavidades das zeólitas USY e beta.....	95
<b>Figura 3.2.23</b> – Estrutura do 2-metil-2-pentanol (A) e do Isoborneol (B).....	96
<b>Figura 3.2.24</b> – Reação entre o 2-metil-2-pentanol em zeólita acida e os produtos obtidos.....	97
<b>Figura 3.2.25</b> – Reação do 2-metil-2-pentanol nas zeólitas.....	97
<b>Figura 3.2.26</b> – Determinação gráfica da constante de velocidade.....	98
<b>Figura 3.2.27</b> – Comportamento dos produtos de eliminação na zeólita HUSY.....	99
<b>Figura 3.2.28</b> – Comportamento dos produtos de eliminação na zeólita Beta.....	100
<b>Figura 3.2.29</b> – Comportamento do 2-metil-1-penteno nas zeólitas.....	100
<b>Figura 3.2.30</b> – Comportamento do 2-metil-2-penteno nas zeólitas.....	101
<b>Figura 3.2.31</b> – Transformação do 2-metil-1-penteno em 2-metil-2-penteno e sua posterior reação de alquilação nas zeólitas.....	103
<b>Figura 3.2.32</b> – Reação de substituição nucleofílica do cloreto de adamantila sobre a zeólita NaY impregnada com tiocianato de sódio.....	109
<b>Figura 3.2.33</b> – Reação do cloreto de ciclopropilcarbinila em ácido acético.....	110
<b>Figura 3.2.34</b> – Formação dos produtos clorados e acetilados a partir do cloreto de ciclopropilcarbinila em ácido acético.....	110
<b>Figura 3.2.35</b> – Formação dos produtos através dos biciclobutônio em destaque as posições de ataque nucleofílico (CASANOVA, 2003).....	111
<b>Figura 3.2.36</b> – Reação do cloreto de ciclopropilcarbinila com cloreto de alumínio em função do sistema de solventes (OLAH, 1968).....	112
<b>Figura 3.2.37</b> – Reação do brometo de ciclopropilcarbinila em zeólita NaY.....	113
<b>Figura 3.2.38</b> – Consumo do brometo de ciclopropilcarbinila em zeólita NaY em destaque a determinação gráfica da constante de velocidade.....	113

<b>Figura 3.2.39</b> – Formação do brometo de ciclobutila e brometo de alilcarbinila da reação do brometo de ciclopropilcarbinila sobre a zeólita NaY.....	114
<b>Figura 3.2.40</b> – Explicação dos resultados de interconversão entre os brometos de alquila .....	115
<b>Figura 3.2.41</b> – Reação do brometo de ciclobutila em zeólita NaY.....	116
<b>Figura 3.2.42</b> – Comparação entre o consumo do brometo de ciclopropilcarbinila com o brometo de ciclobutila sobre a zeólita NaY.....	117
<b>Figura 3.2.43</b> – Formação do brometo de alilcarbinila na reação do brometo de ciclobutila em zeólita NaY.....	118
<b>Figura 3.2.44</b> – Formação do brometo de ciclopropilcarbinila na reação do brometo de ciclobutila em zeólita NaY.....	118
<b>Figura 3.2.45</b> – Reações dos halogenetos de alquila sobre a zeólita NaY.....	120
<b>Figura 3.2.46</b> – Efeito do grupo de saída sobre a reatividade do halogeneto de ciclopropilcarbinila sobre a zeólita NaY.....	120
<b>Figura 3.2.47</b> – Reação do cloreto de ciclopropilcarbinila em solução de 80% etanol a 97°C (CASERIO, 1960).....	121
<b>Figura 3.2.48</b> – Reação do cloreto de ciclopropilcarbinila em 80 % etanol (CASERIO, 1960). .....	122
<b>Figura 3.2.49</b> – Reação do cloreto de ciclopropilcarbinila em zeólita NaY.....	122
<b>Figura 3.2.50</b> – Tipos de intermediários presentes em solução.....	123
<b>Figura 3.2.51</b> – Representação do par de íons íntimos sobre a superfície da zeólita NaY.....	123
<b>Figura 3.2.52</b> – Interação do halogeneto de alquila com a superfície da zeólita.....	125
<b>Figura 3.2.53</b> – Efeito do cátion de compensação da zeólita sobre a reatividade do cloreto de ciclopropilcarbinila.....	127
<b>Figura 3.2.54</b> – Correlação entre a constante de velocidade com a razão carga raio dos cátions.....	128
<b>Figura 3.2.55</b> – Reação do cloreto de ciclopropilcarbinila sobre a zeólita HUSY.....	129
<b>Figura 3.2.56</b> – Deuteração da zeólita HUSY.....	131
<b>Figura 3.2.57</b> – Efeito cinético isotópico do cloreto de ciclopropilcarbinila em zeólita.....	131

<b>Figura 3.2.58</b> – Comparação entre a interação entre a zeólita HUSY e a DUSY na reação do cloreto de ciclopropilcarbinila.....	132
<b>Figura 3.2.59</b> – Distribuição energética entre os halogenetos de alquila estudados.....	133
<b>Figura 3.2.60</b> – Comparação entre a reatividade do cloreto de ciclopropilcarbinila em cloreto de ferro e cloreto de zinco e a zeólita NaY.....	134
<b>Figura 3.2.61</b> – Reação do cloreto de ciclopropilcarbinila na zeólita NaY/NaBr.....	135
<b>Figura 3.2.62</b> – Reação do cloreto de ciclopropilcarbinila sobre a zeólita NaY/NaBr e os produtos de retorno interno.....	136
<b>Figura 3.2.63</b> – Reação do cloreto de ciclopropilcarbinila sobre a zeólita NaY/NaBr destaque para os produtos de substituição nucleofílica.....	138
<b>Figura 3.2.64</b> – Reação do brometo de ciclopropilcarbinila sobre a zeólita NaY/NaCl em destaque os produtos obtidos.....	140
<b>Figura 3.2.65</b> – Reação do brometo de ciclopropilcarbinila sobre a zeólita NaY/NaCl destaque para a formação dos produtos de retorno interno.....	141
<b>Figura 3.2.66</b> – Reação do brometo de ciclopropilcarbinila sobre a zeólita NaY/NaCl destaque para a formação dos produtos clorados.....	142
<b>Figura 3.2.67</b> – Efeito do grupo de saída sobre a distribuição dos produtos de substituição nucleofílica.....	144
<b>Figura 3.2.68</b> – Reação entre o brometo de ciclobutila com zeólita NaY/NaCl.....	144
<b>Figura 3.2.69</b> – Reação do brometo de ciclobutila na zeólita NaY/NaCl e os produtos de retorno interno.....	145
<b>Figura 3.2.70</b> – Reação do brometo de ciclobutila sobre a zeólita NaY/NaCl em destaque os produtos da substituição nucleofílica.....	147
<b>Figura 3.2.71</b> – Possibilidades de reações entre os halogenetos de alquila sobre a superfície da zeólita.....	149
<b>Figura 3.3.1</b> – Algumas estruturas de carbocátions estáveis na superfície da zeólita. ....	150
<b>Figura 3.3.2</b> – Reação fotoquímica utilizada por Ortiz em 1999 para determinação da força iônica das zeólitas. ....	150

<b>Figura 3.3.3</b> – Modelo de dissolução de uma molécula polar.....	151
<b>Figura 3.3.4</b> – Localização dos centros EPA e EPD na estrutura da zeólita.....	152
<b>Figura 3.3.5</b> – Atuação dos centros EPA e EPD da estrutura da zeólita na ionização de uma molécula polar.....	152
<b>Figura 3.3.6</b> – Modelo de interação entre o halogênio (X) do hidrocarboneto com o centro EPA da zeólita.....	153
<b>Figura 3.3.7</b> – Correlação ente a constante de velocidade da reação do cloreto de ciclopropilcarbinila com a razão carga raio dos cátions metálicos.....	154
<b>Figura 4.1</b> – Interconversão entre os isômeros sobre a estrutura da zeólita..	155
<b>Figura 4.2</b> – Formação dos produtos de substituição nucleofílica sobre a estrutura da zeólita.....	155
<b>Figura 4.3</b> – Comparação entre a reação do brometo de ciclopropilcarbinila com o brometo de ciclobutila sobre a zeólita NaY.....	156
<b>Figura 4.4</b> – Reatividade em função do halogeneto sobre a zeólita NaY.....	156
<b>Figura 4.5</b> – Reação do cloreto de adamantila sobre a zeólita NaY impregnada com tiocianato de sódio.....	157
<b>Figura 4.6</b> – Efeito do cátion de compensação na reatividade do halogeneto.....	157
<b>Figura 4.7</b> – Efeito cinético isotópico do cloreto de ciclopropilcarbinila em zeólita.....	158
<b>Figura 4.8</b> – Modelo de estabilização de íons na superfície da zeólita.....	159
<b>Figura 4.9</b> – Localização dos centros EPA e EPD na zeólita NaY.....	159

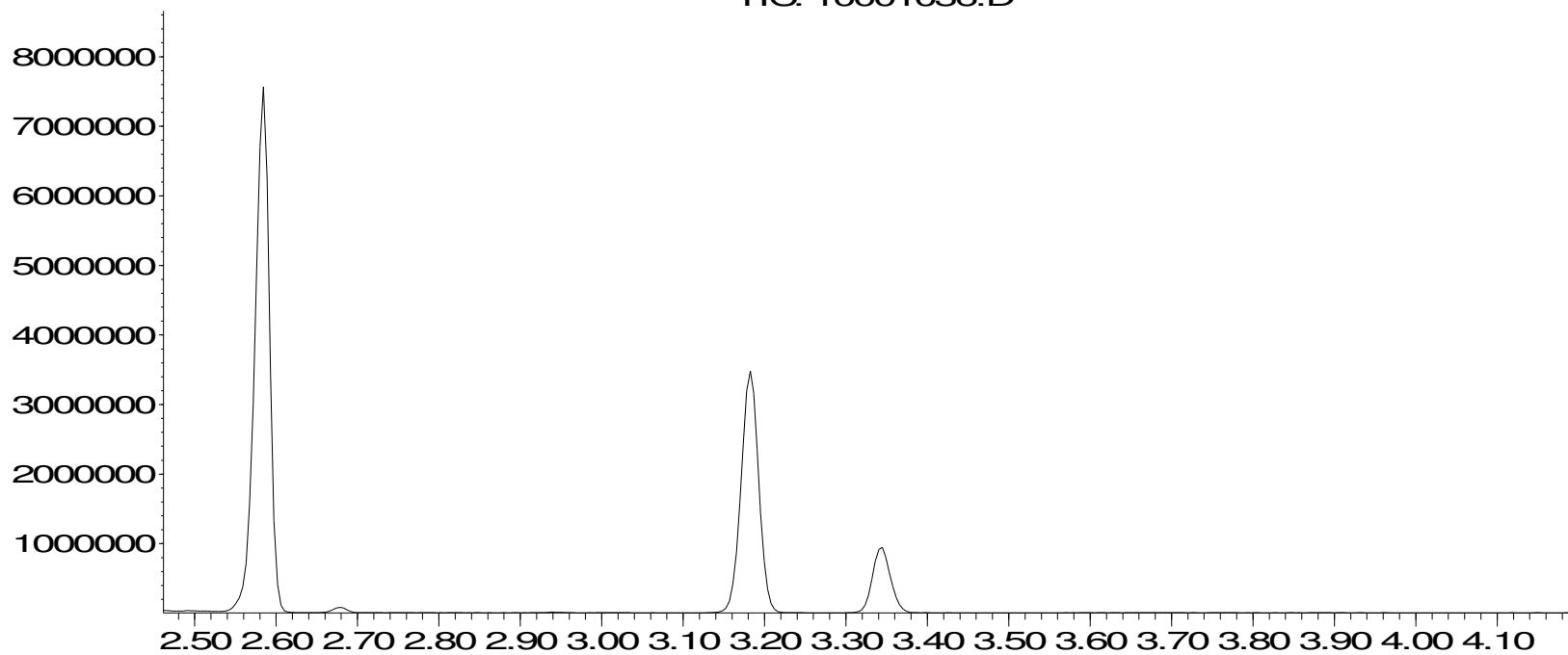
# 8 – Anexos



Anexo 1 – Perfil cromatográfico dos cloretos de alquilas.

Abundance

TIC: 10001036.D

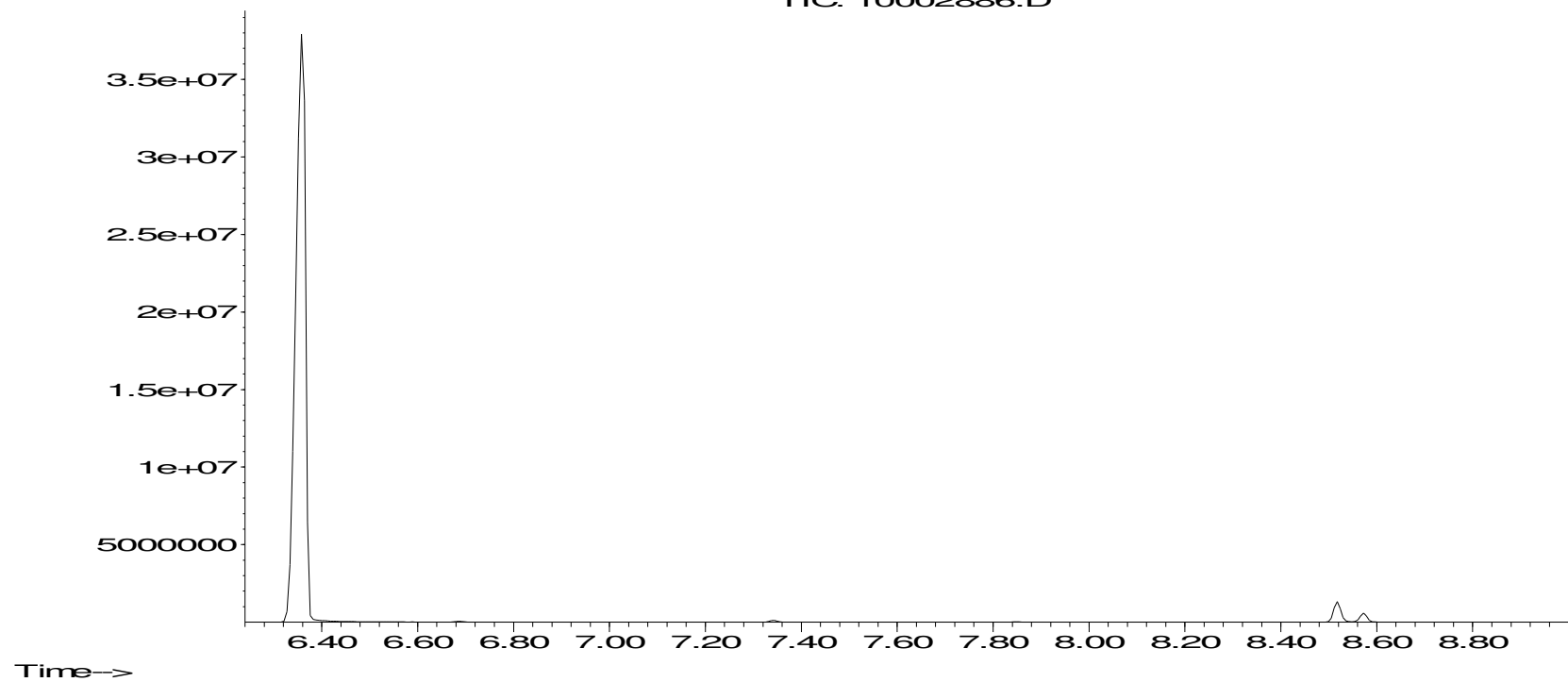


Time-->

Anexo 2 – Perfil cromatográfico dos brometos de alquilas.

Abundance

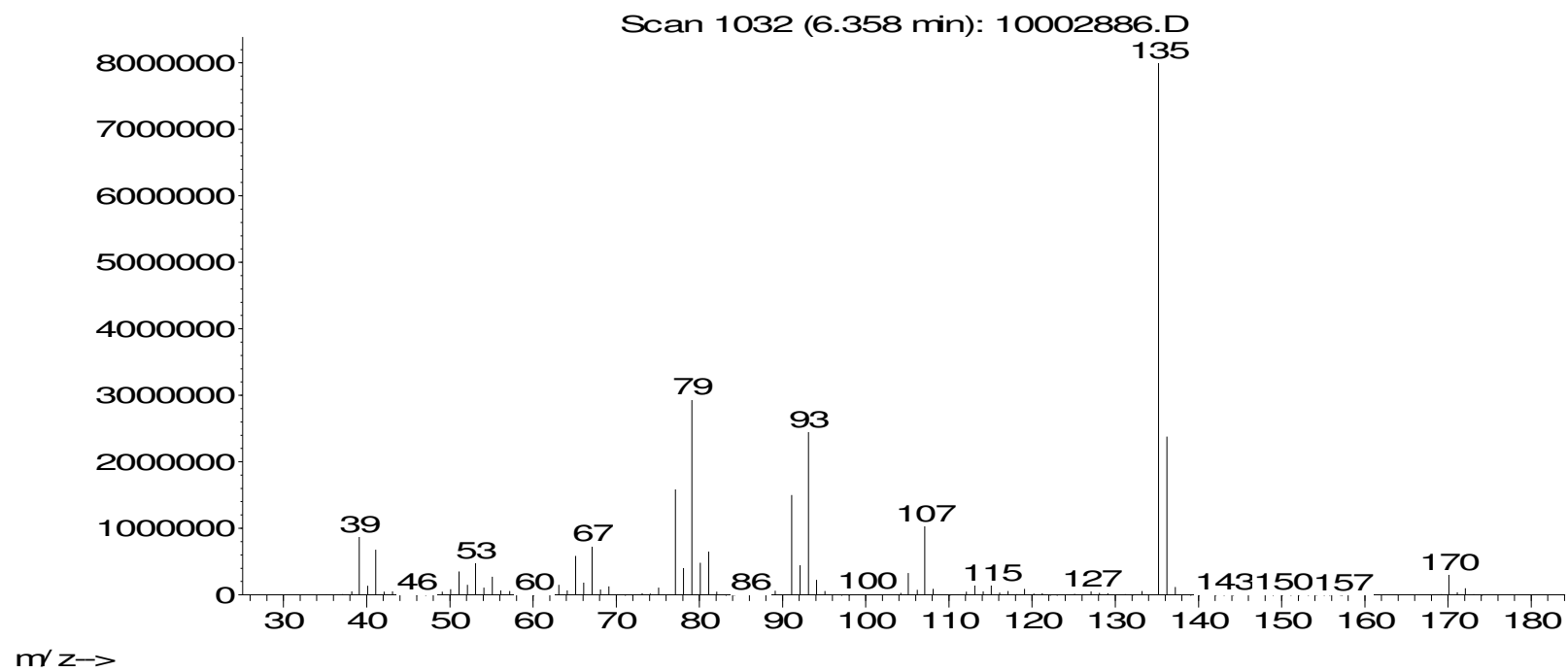
TIC: 10002886.D



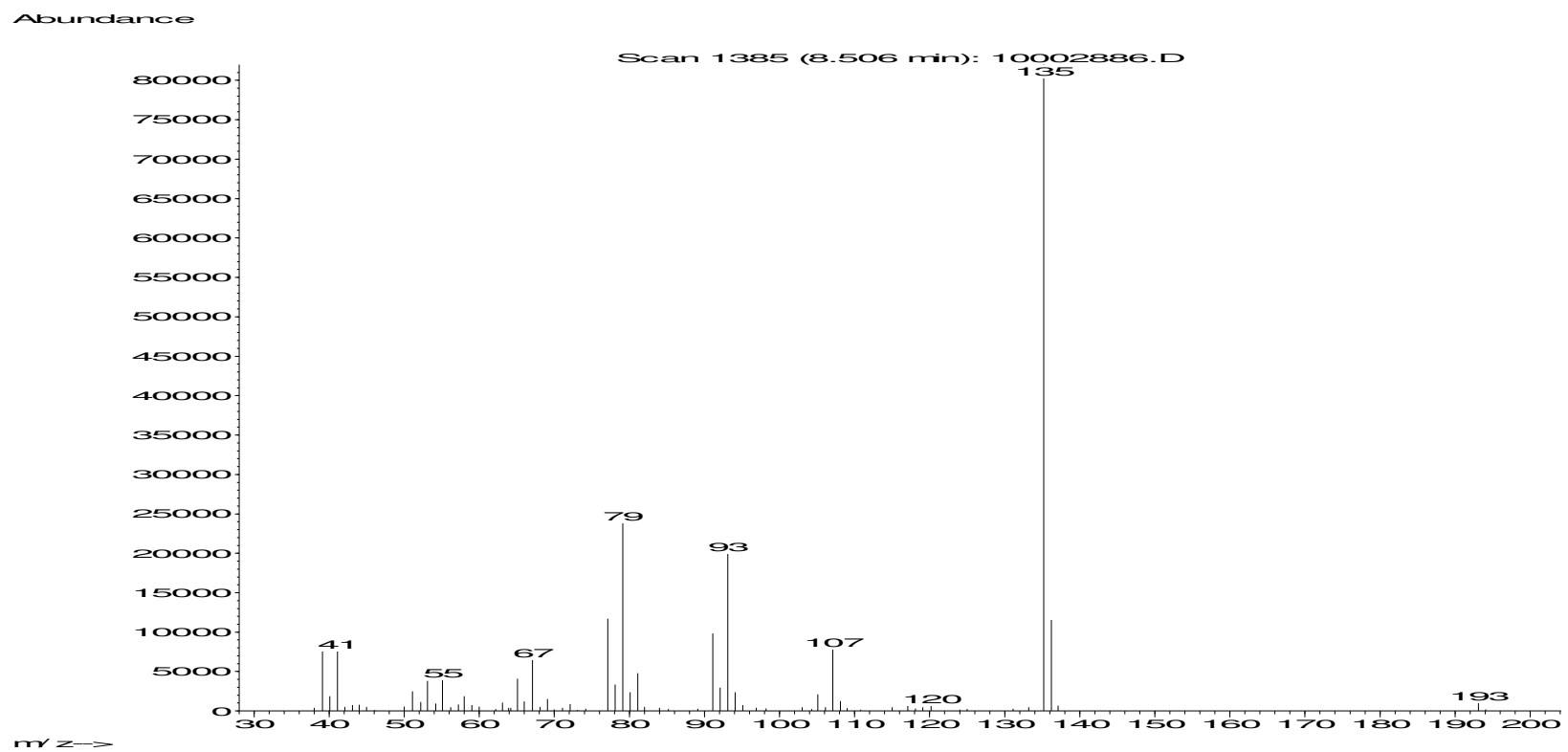
**Anexo 3** – Cromatograma da reação do 1-cloro-adamantano em zeolita NaY impregnada com NaSCN.



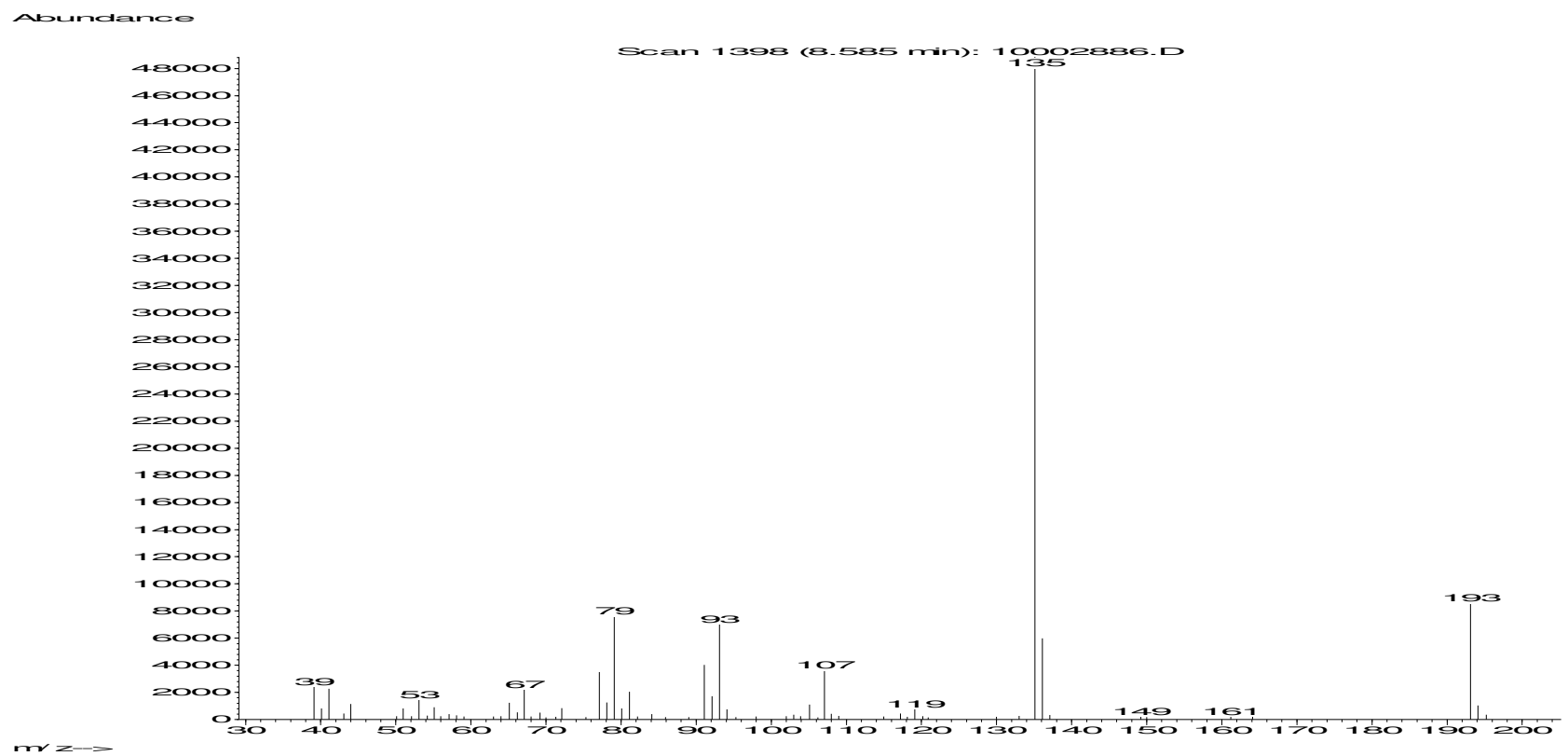
Abundance



Anexo 4 – Espectro de massas do pico em 6,4 min referente à reação do 1-cloro-adamantano.



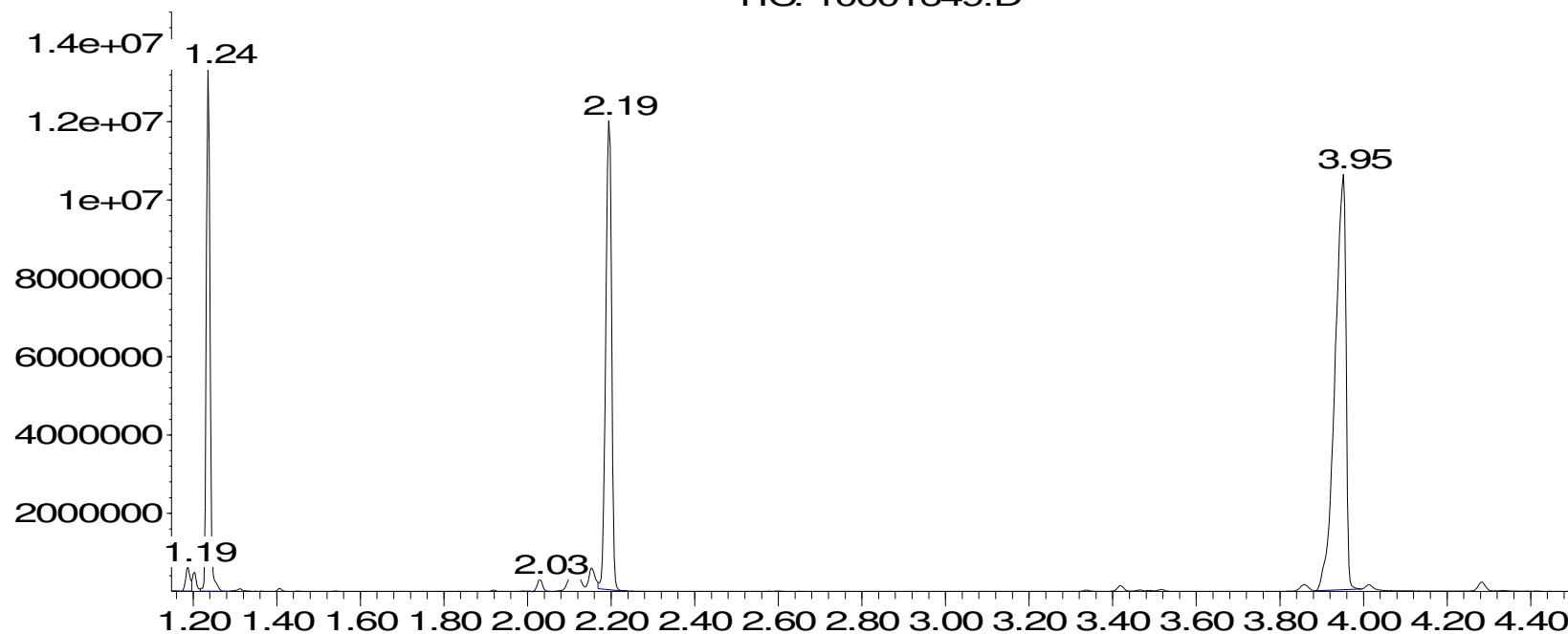
**Anexo 5** – Espectro de massas do pico em 8,5min referente à reação do 1-cloro-adamantano.



**Anexo 6** – Espectro de massas do pico em 8,6min referente à reação do 1-cloro-adamantano.

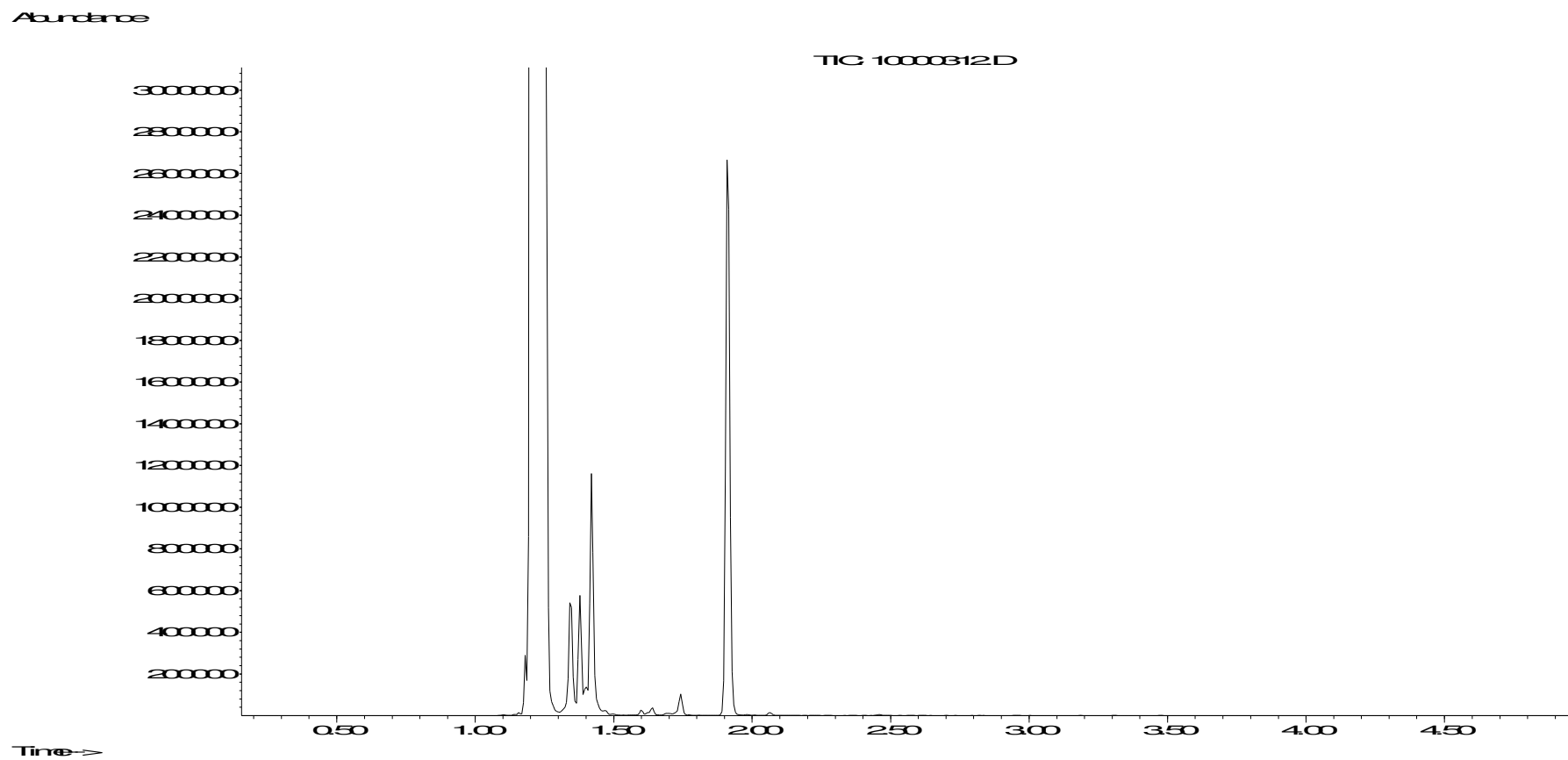
Abundance

TIC: 10001649.D



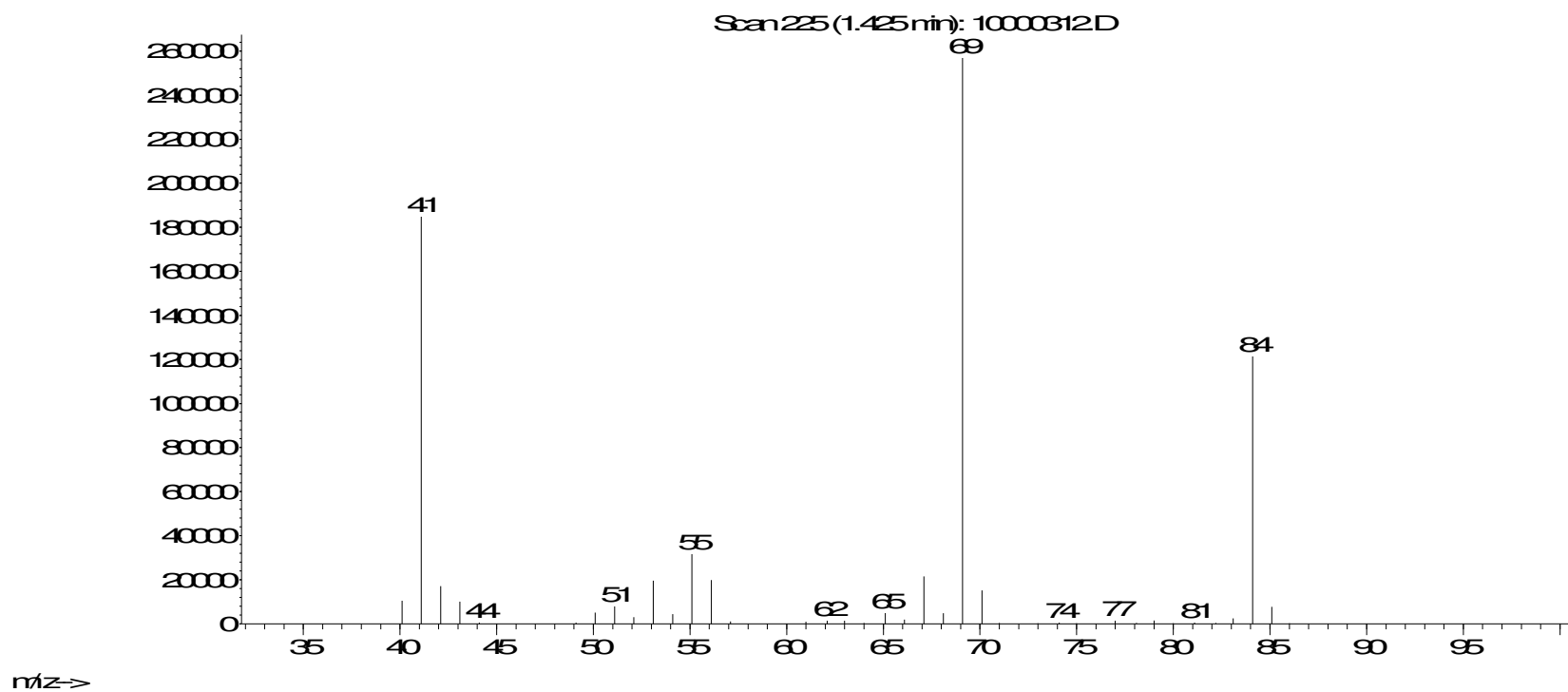
Time-->

Anexo 7 – Cromatograma da reação do isoborneol em zeólita.



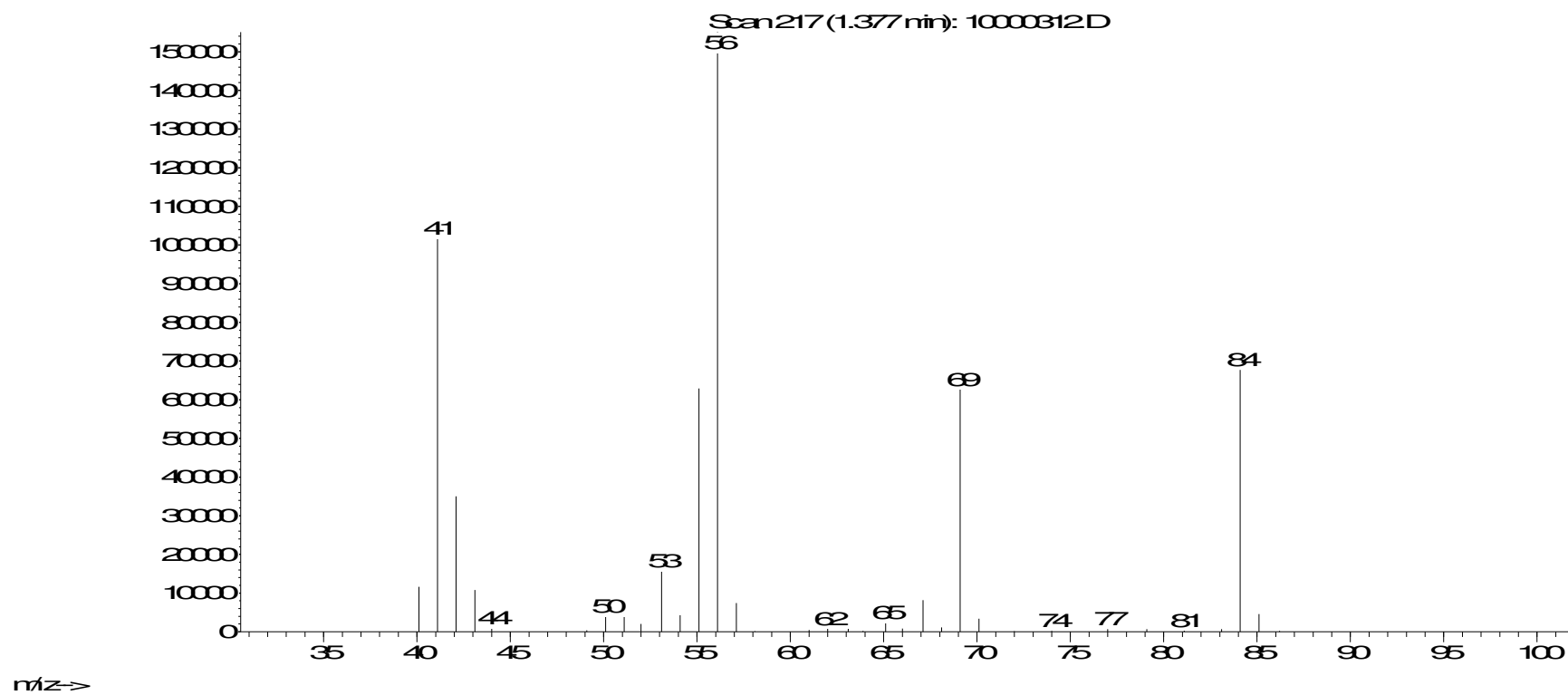
**Anexo 8** – Cromatograma da reação do 2-metil-2-pentanol em zeolita.

Abundance



Anexo 9 – Espectro de massas do pico em 1,5min referente à reação do 2-metil-2-pentanol em zeolita.

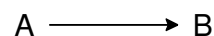
Abundance



Anexo 10 – Espectro de massas do pico em 1,4min referente à reação do 2-metil-2-pentanol em zeolita.

### Anexo 11 – Lei cinética de primeira ordem

Nesse caso estamos considerando que a reação segue a lei de primeira ordem, ou seja, depende apenas da concentração do reagente inicial:



a = concentração inicial do reagente.

x = variação da concentração de A em função do tempo.

a - x = concentração de A em função do tempo.

Logo a velocidade da reação é dada por:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

A equação diferencial de velocidade,  $-d[A]/dt = k_v[A]$ , pode ser escrita como:

$$\frac{dx}{dt} = k_v(a-x) \quad \text{ou} \quad \frac{dx}{a-x} = k_v dt$$

Integrando a equação acima temos

$$-\ln(a-x) = k_v t + \text{constante}$$

Obtemos o valor da constante de velocidade ( $k_v$ ) através do coeficiente angular do gráfico entre  $-\ln(a-x)$  pelo tempo de reação (t).



## ***9 – Publicações Científicas***

Trabalho publicado no livro: ***Recent Developments in Carbocation and Onium Ion Chemistry***, Editor *Kenneth K. Laali*, ACS Symposium Series 965, American Chemical Society, Washington, Capítulo 13, pag. 254, 2007.

### **Carbocations on Surfaces**

#### **Fomation of Bicyclobutonium Cation from Ionization of Cyclopropylcarbinyll Chloride Over NaY Zeolite**

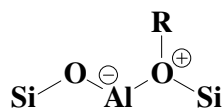
**Marcelo Franco, Nilton Rosenbach Jr., W. Bruce Kover, Claudio J. A. Mota\***

**Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Cidade Universitária CT Bloco A, 21949-900, Rio de Janeiro, Brazil**

Cyclopropylcarbinyll chloride rearranges to cyclobutyl and allylcarbinyll chlorides over NaY zeolite at room temperature. This result is consistent with ionization of the cyclopropylcarbinyll chloride and formation of bicyclobutonium ion, followed by internal return of the halide. Using a NaY zeolite impreganated with NaBr, besides the rearranged chlorides, it was also observed formation of cyclopropylcarbinyll bromide, cyclobutyl bromide and allylcarbinyll bromide, supporting the formation of the bicylobutonium cation over the zeolite surface. The distribution was different from solution, favoring formation of the allylcarbinyll, instead of cyclopropylcarbinyll bromide. Calculations showed that bicyclobutonium is a minimum over the zeolite structure. The results support the idea of zeolites as solid solvents, permitting ionization and solvation of ionic species.

## Introduction

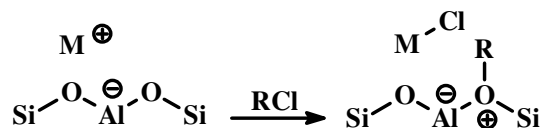
Zeolites are the main catalyst in the petrochemical industry. The importance of these aluminosilicates is due to their capacity to promote many important reactions. By analogy with superacid media (1), carbocations are believed to be key intermediates in these reactions. However, simple carbocationic species are seldom observed on the zeolite surface as persistent intermediates within the time scale of spectroscopic techniques. Indeed, only some conjugated cyclic carbocations are observed as long living species, but covalent intermediates, named alkoxides or oxonium ions (scheme 1), where the organic moiety is bonded to the zeolite structure, are usually thermodynamically more stable than free carbocations (2-4).



*Scheme 1: Structure of alkoxide (oxonium ions) over the zeolite surface.*

Many studies suggest that alkoxides should be the real intermediates in hydrocarbon reactions over zeolite, whereas carbocations should be just transition states (5). Equilibrium between the alkoxide and the carbocation, although suggested in some cases, has never been experimentally or theoretically proved, but recent calculations indicated that the *tert*-butyl carbenium ion is an intermediate on some specific zeolite structures (6,7).

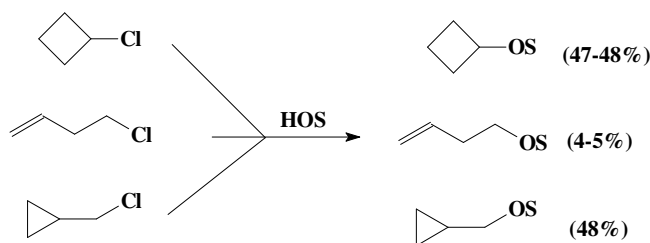
We have recently shown that metal-exchanged zeolites give rise to carbocationic reactions, through the interactions with alkyl halide (8). The metal cation acts as Lewis acid sites, coordinating with the alkylhalide to form a metal-halide species and an alkoxide bonded to the zeolite structure, which acts as an adsorbed carbocation (scheme 2). We were able to show that they can catalyze Friedel-Crafts reactions (9) and isobutane/2-butene alkylation (10), with a superior performance than a protonic zeolite catalyst.



*Scheme 2: Reaction of an alkylchloride with a metal-exchanged zeolite. Formation of alkoxides.*

Nevertheless, the discussion whether the intermediates involved in the reactions of hydrocarbons over zeolite surface is the alkoxide or the carbocation could not be answered with these previous studies.

The rearrangement of the cyclopropylcarbanyl chloride in solution is well known in the literature (11). In polar solvents three products, arisen from the nucleophilic substitution of the solvent to the chloride, are usually observed. This chemistry can be explained by the formation of the bicyclobutonium cation ( $C_4H_7^+$ ), which behaves as a tridentated ion, generating the three products shown in scheme 3.



**Scheme 3** - Product distribution from solvolysis of cyclopropylcarbanyl, cyclobutyl and allylcarbanyl derivatives.

The  $^{13}C$  NMR spectrum of the  $C_4H_7^+$  cation in superacid solution shows a single peak for the three methylene carbons (12). This equivalence can be explained by a *nonclassical* single symmetric (three-fold) structure. However, studies on the solvolysis of labeled cyclopropylcarbanyl derivatives suggest a degenerate equilibrium among carbocations with lower symmetry, instead of the three-fold specie (13). A small temperature dependence of the  $^{13}C$  chemical shifts suggests the presence of two carbocations, one of them in small amounts but still in equilibrium with the major species (13). This conclusion was supported by isotope perturbation experiments performed by Saunders and Siehl (14). The *classical* cyclopropylcarbanyl cation and the *nonclassical* bicyclobutonium cation were considered the most likely to participate in this equilibrium.

On the other hand, many theoretical methods have been employed in the elucidation of the  $C_4H_7^+$  potential energy surface, in gas phase (15,16) and solution (17). High-level *ab initio* calculations suggest that, in gas phase, there are three  $C_4H_7^+$  structures as minimum in the energy surface (14). These calculations show the bicyclobutonium and cyclopropylcarbanyl as the most stable structures.

There are no report of studies of this rearrangement on the zeolite surface. Therefore, we believe that it could give some clues to the alkoxide/carbocation equilibrium. In this work we show experimental and theoretical results on the rearrangement of the cyclopropylcarbanyl

chloride over NaY zeolite, aiming at demonstrating the equilibrium between the carbocation and the alkoxide.

## Experimental and Theoretical Methods

### Experimental part

The rearrangement reactions were studied on NaY (Si/Al = 2.6 and surface area of 704 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). To assess the product distribution, a sample of the NaY impregnated with NaBr was prepared by soaking NaY zeolite with an aqueous solution of NaBr and evaporating the water in a rotary evaporator.

The reaction was carried out in a glass unit with a straight reactor (fixed bed) at room temperature and pressure. About 200 mg of the zeolite was initially pretreated at 300 °C (2.5 °C.min<sup>-1</sup>), under flowing N<sub>2</sub> (40 mL.min<sup>-1</sup>). The reactor was cooled to room temperature and 0.5 mL of cyclopropylcarbonyl chloride (Aldrich) was injected in the N<sub>2</sub> flow, with the use of a syringe. The products were collected at the reactor outlet, using a trap immersed in ice bath. The products were separated by a gas chromatograph (Agilent Instruments) equipped with a HP1 capillary column (crosslinked 100% dimethylpolysiloxane, nonpolar, 30 m x 0.32 mm x 0.25 μm film thickness) and characterized by MS analysis, using a 5973-Network spectrometer (Agilent Instruments) with a ionization voltage of 70 eV, coupled with the CG instrument.

### Theoretical Methods

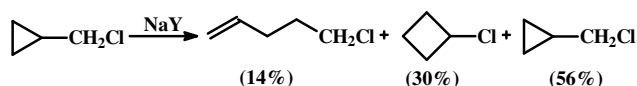
The theoretical studies were carried out with use of the ONIOM scheme developed by Morokuma and collaborators (18). This approach can be of great utility because it allows the study of large molecular system, and thus the study of a particular zeolite structure. In this work we have used a molecular system with 161 atoms (AlSi<sub>45</sub>O<sub>69</sub>H<sub>46</sub>), representing the supercell of the zeolite Y. The crystalline structure of the zeolite Y is formed by association of aluminum and silicon tetrahedrons, linked by oxygen atoms. The free valences of border aluminum and silicon atoms were saturated with hydrogen atoms, to avoid dangling bonds. The calculations were performed using the ONIOM method available in GAUSSIAN 98 package (19). The molecular system was divided in two layers (Figures 1 to 5). The atoms of the active site of the zeolite Y and the organic moiety (high layer) were treated by the B3LYP functional with 6-31++G(*d*, *p*) orbital basis set, whereas the other atoms (low layer) were treated by the semiempirical MNDO method. Among the possible intermediates (minima on the potential energy surface), we have calculated: carbocations (bicyclobutonium and cyclopropylcarbonyl) and alkoxides (cyclobutyl, cyclopropylcarbonyl and allylcarbonyl). The geometry of all species were fully optimized, and characterized as minima on the potential energy surface by the absence of imaginary frequencies, after vibrational analysis of the optimized geometries. Zero-

point energies (ZPE) and thermal correction were calculated at the same level. Relative energies were computed and refer to enthalpy differences at 298.15K and 1 atm.

## Results and Discussions

### Rearrangement of the cyclopropylcarbinyl chloride

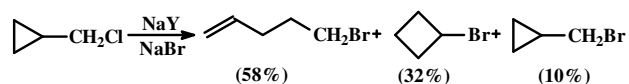
When passing a gaseous flow of cyclopropylcarbinyl chloride over NaY zeolite at room temperature, we observed formation of cyclobutyl chloride and allylcarbinyl chloride (scheme 4), as well as cyclopropylcarbinyl chloride (product and unreacted starting material). These data are consistent with formation of the  $C_4H_7^+$  cation with internal return of the chloride ion.



**Scheme 4:** Product distribution from reaction of cyclopropylcarbinyl chloride on NaY.

To check this possibility and to exclude any possible concerted rearrangement we used a NaY zeolite impregnated with NaBr, to see if we could observe substitution of the bromide in the organic moiety. After the reaction, besides the chloride products, we also observed the alkylbromides (scheme 5). An interesting point is the relative distribution of the bromides, favoring the allylcarbinyl bromide instead of the cyclic bromides, as found in solution.

These results are consistent with ionization of the cyclopropylcarbinyl chloride on the zeolite, with formation of the  $C_4H_7^+$  cation. Attack of the chloride ion (internal return) might then occur at the three possible positions, giving the rearranged alkyl chlorides. This hypothesis was supported by the data with impregnation of the NaBr on the NaY zeolite. The observation of the three alkylbromides is consistent with a mechanism involving ionization and attack of the external bromide nucleophile.



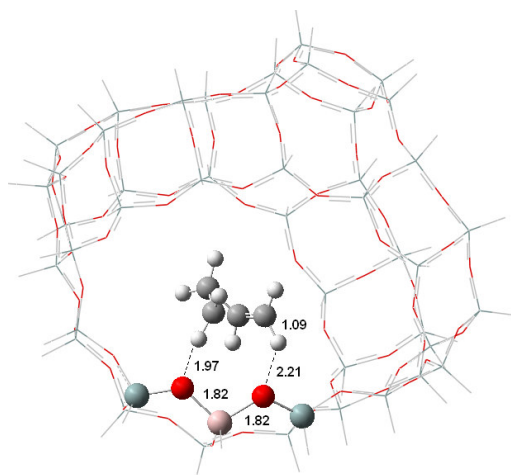
**Scheme 5:** Product distribution from reaction of cyclopropylcarbinyl chloride on NaY impregnated with 15% of NaBr.

### Theoretical calculations

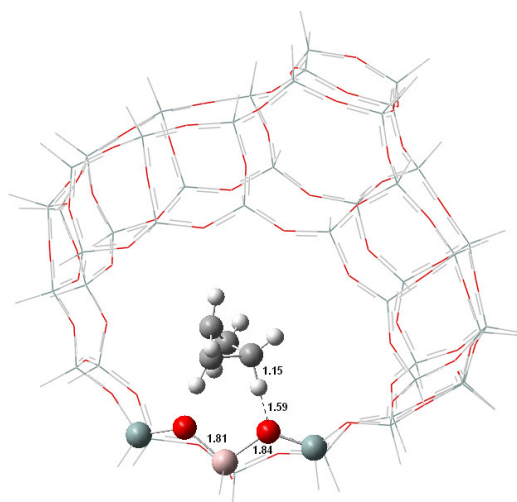
Figures 1 and 2 show the calculated structure of methylcyclopropyl and bicyclobutonium carbocations, respectively, whereas figures 3 to 5 show the calculated structure of allylcarbinyl, cyclobutyl and cyclopropylcarbinyl alkoxides on the zeolite surface. Analysis of the geometries shows that the carbocations are located on the active site, near the aluminum atom. This

preferential location is due to the neutralization of the negative charge, resulting from the tetracoordination of the aluminum atom in the crystalline structure of the zeolite Y. One can see in figure 2 that the bicyclobutonium ion is stabilized by hydrogen bonding with the zeolite structure, as the C-H...O distance is considerably shorter (1.59 Å) than the same distance in the cyclopropylcarbiny system (2.21 Å). This interaction is responsible for the stretching of the C-H bond (1.15 Å) of the bicyclobutonium relative to the cyclopropylcarbiny cation (1.09 Å). It can also be seen that the Al-O bond of the zeolite framework is slightly larger (1.84 Å) in the case of the bicyclobutonium than in the cyclopropylcarbiny system (1.82 Å), also supporting the hydrogen bonding with the zeolite structure.

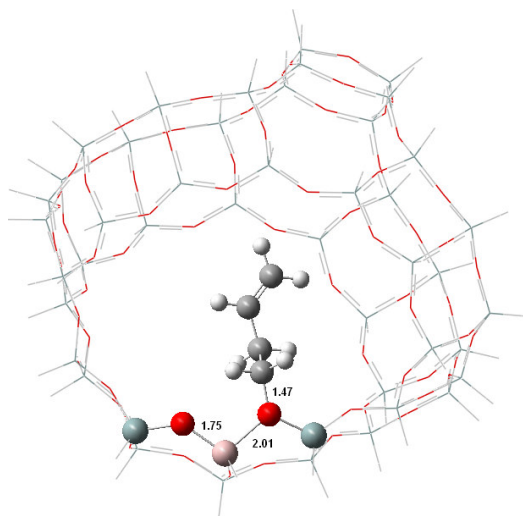
The alkoxides are linked to oxygen atom near the aluminum atom, forming a covalent bond. It is interesting to note that the Al-O bond length is considerably stretched, in the range of 2.00 to 2.04 Å, in the alkoxides compared with the carbocations. This reflects the tricoordination of the oxygen atom, forming the covalent bond with the alkyl group.



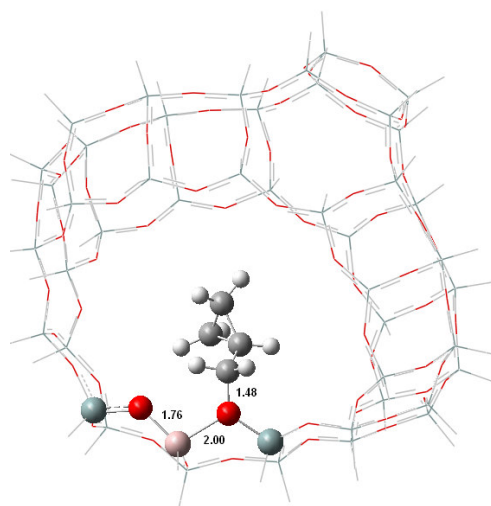
**Figure 1:** Calculated structure of the cyclopropylcarbiny carbocation over zeolite Y surface, at B3LYP/6-31++G(d,p):MNDO.



**Figure 2:** *Calculated structure of the bicyclobutonium carbocation over zeolite Y surface at B3LYP/6-31++G(d,p):MND0.*

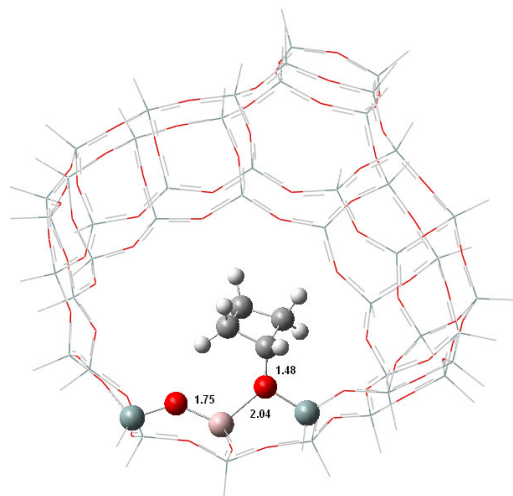


**Figure 3:** Calculated structure of the allylcarbinyl alkoxide, at B3LYP/6-31++G(d,p):MNDO.



**Figure 4:** Calculated structure of the cyclopropylcarbinyl alkoxide, at B3LYP/6-31++G(d,p):MNDO.





**Figure 5:** Calculated structure of the cyclobutyl alkoxide, at B3LYP/6-31++G(d,p):MNDO.

Table 1 shows the relative energy for all minima calculated in this study. One can see that the bicyclobutonium and the cyclopropylcarbinyl ions are minima in the potential energy surface. However, they are higher in energy than the alkoxides. The bicyclobutonium is  $3.0 \text{ kcal.mol}^{-1}$  lower in energy than the cyclopropylcarbinyl ion, as observed in previous calculations (15). This difference on the zeolite surface might be understood in terms of hydrogen bonding. In fact, hydrogen bonding plays a key role in the adsorption process on zeolite surface, as we suggested elsewhere (20).

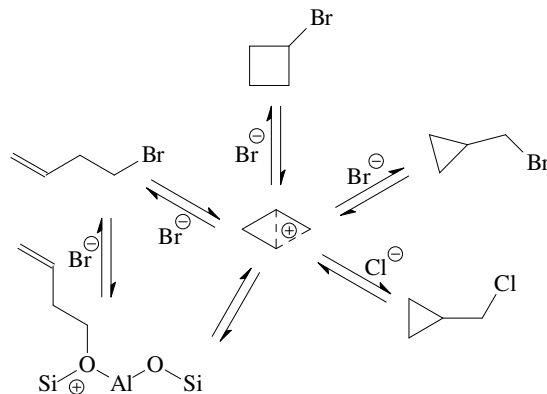
**Table 1:** Relative energy of the calculated alkoxides and carbocations, at B3LYP/6-31++G(d,p):MNDO.

<i>Species</i>	<i>Relative Energy</i> ( <i>kcal.mol<sup>-1</sup></i> )
Allylcarbinyl alkoxide	0.0
Cyclopropylcarbinyl alkoxide	4.5
Allylcarbinyl alkoxide	4.7
Bicyclobutonium cation	36.2
Cyclopropylcarbinyl cation	39.2

The three alkoxides are more stable than the carbocations, with the allylcarbinyl alkoxide lying  $4.5$  and  $4.7 \text{ kcal.mol}^{-1}$  lower in energy than cyclobutyl and cyclopropylcarbinyl alkoxides, respectively. This result is in agreement with the thermodynamic stability of the respective chlorides.

The experimental and theoretical results indicated that the bicyclobutonium cation ( $C_4H_7^+$ ) is an intermediate on the zeolite surface. The equilibrium between the carbocation and the alkoxide might be inferred from the alkylbromide distribution. It has been kinetically shown that the allylcarbiny bromide is formed in higher percentage than cyclobutyl and cyclopropylcarbiny bromides over NaY impregnated with NaBr, contrary to what is found in solution, where the cyclic products are formed in larger amounts. The distribution in solution reflects the kinetics of attack of the nucleophile on the bicyclobutonium, as shown by theoretical calculations (17). Formation of allylcarbiny derivatives are normally preferred under thermodynamical control. To check this possibility we performed experiments with varying flow rate of the carrier gas, but no significant difference in isomer distribution was found, indicating that the distribution over NaY zeolite better reflects the kinetics of the reaction, rather than thermodynamic control. Thus, we suggest that upon ionization the bicyclobutonium might be in equilibrium with the alkoxides. It is possible that the allylcarbiny bromide might be formed either through the interaction of the  $C_4H_7^+$  ion with the bromide ion or through the interaction of the respective alkoxide with the bromide inside the zeolite cavity ( $S_N2$  type mechanism), explaining its higher distribution on the zeolite surface. The other two alkoxides are not prone to undergo  $S_N2$  attack, as they would have more sterically demanding transition states than allylcarbiny alkoxide, nor lead to stable isolated products. This mechanistic proposal is illustrated in scheme 6.

However, this hypothesis does not explain the higher distribution of the cyclobutyl bromide compared with cyclopropylcarbiny bromide, since it would be expected a distribution near 1:1, if nucleophilic attack to the bicyclobutonium occurs in the same way as in solution. The different distribution, favoring the cyclobutyl bromide, may suggest that the bromide ion is not uniformly dispersed on the zeolite cavity, preferentially occupying certain positions on the zeolite surface, where it can better attack the bicyclobutonium at one of the three positions.



**Scheme 6:** Possible mechanistic scheme for cyclopropylcarbinyl chloride rearrangement over NaY/NaBr zeolite.

To check this possibility we performed experiments with different concentrations of NaBr in the NaY zeolite. Table 2 present the results. It can be seen that upon increasing the amount of NaBr impregnated on NaY, there is preference to formation of the cyclobutyl bromide over allylcarbinyl bromide, indicating that the relative position between the bromide ions and bicyclobutonium governs the product distribution. Hence, zeolites may act as solid solvent, favoring ionization of alkyl halides and nucleophilic substitution reactions. Different from liquid solvents, where solvation is mostly uniform, the zeolite surface seems to provide asymmetric solvation of the cations, leading to product distribution that is different from solution.

**Table 2:** Effect of NaBr impregnated on NaY on the distribution of alkyl bromides formed upon ionization of cyclopropylcarbinyl chloride

<i>NaBr impregnated</i>	<i>Allylcarbinyl bromide</i>	<i>Cyclobutyl bromide</i>	<i>Cyclopropylcarbinyl bromide</i>
5	70	20	10
10	63	28	9
15	58	32	10

The concept of zeolite as solid solvent has already been proposed in the literature (21), to account for the ability of zeolites to concentrate the reactants inside their cavities, in terms of partition coefficient, by favoring closer average approximation of the reactants. However, the

concept as a solvent to promote ionization and solvation of ionic species seems to arise from the present results, and might be explored in other reaction systems.

## Conclusions

Rearrangement of the cyclopropylcarbinyl chloride does occur over NaY zeolite, indicating the formation of the bicyclobutonium cation. Theoretical calculations show that the bicyclobutonium is an intermediate on the zeolite surface and might be in equilibrium with the alkoxides.

Calculations showed that allylcarbinyl alkoxide is the most stable specie lying 4.5 and 4.7 kcal.mol<sup>-1</sup> below the cyclobutyl and cyclopropylcarbinyl alkoxides, respectively. The bicyclobutonium and cyclopropylcarbinyl ion are 36.2 and 39.2 kcal.mol<sup>-1</sup> higher in energy than the alkoxides.

The results of cyclopropylcarbinyl chloride rearrangement over NaY impregnated with NaBr suggests an equilibrium between the bicyclobutonium cation and the alkoxides, explaining the preferred formation of the allylcarbinyl bromide in the rearranged products. It also suggests that zeolites may act as solid solvents, providing asymmetric solvation for the ions inside the cavities.

## Acknowledgements

The authors thank CAPES, CNPq and FAPERJ for financial support.

## References

1. Olah, G. A.; Prakash, G. K. S.; Sommer, J. *Superacids*; Wiley-Inter-science: New York, NY, 1995.
2. Haw, J. F.; Richardson, B. R.; Oshiro, I. S.; Lazo, N. D.; Speed, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2052.
3. Geobaldo, F.; Spoto, G.; Bordiga, S.; Lamberti, C.; Zecchina, A.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, 26, 1243.
4. Aronson, M. T.; Gorte, R. J.; Farneth, W. E.; White, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 840.
5. (a) Kazansky, V. B. *Catal. Today*, **1999**, 51, 419. (b) Kazansky V. B.; Senchenya, I. N. *J. Molec. Catal.* **1992**, 74, 257.
6. Tuma C.; Sauer, J. *Angew. Chem. Inter. Ed.* **2005**, 44, 4769.
7. Boronat, M.; Viruela P. M.; Corma, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3300.
8. Corrêa; R. J.; Mota, C. J. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 4268.
9. Bidart, A. M. F.; Borges, A. P. S.; Nogueira, L.; Lachter, E. R.; Mota, C. J. A. *Catal. Lett.* **2001**, 75, 155.

10. Rosenbach Jr. N.; Mota, C. J. A. *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, 16, 691.
11. Roberts, J. D.; Mazur, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 2509.
12. Olah, G. A.; Kelly, D. P.; Jeuell, C. J.; Porter, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 93, 2544.
13. Starat, J. S.; Roberts, J. D.; Prakash, G. K. S.; Donovan, D. J.; Olah, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 8016.
14. Saunders, M.; Siehl, H. U. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 102, 6868.
15. Saunders, M.; Laidig, M.; Wiberg, K. E.; Schleyer, P. v. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7652.
16. Koch, W.; Liu, B.; Defrees, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7225.
17. Casanova, J.; Kent IV, D. R., Goddard III, W. A.; and Roberts, J. D. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2003**, 100, 15.
18. Dapprich, S.; Komáromi, I.; Byun, K. S.; Morokuma, K.; Frisch, M. J. *J. Molec. Struct. (THEOCHEM)* **1999**, 1, 461.
19. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, Jr., J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G. B.; Stefanov, B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98*, Revision A.7, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
20. Mota, C. J. A.; Bhering, D. L.; Rosenbach Jr., N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3050.
21. (a) Derouane, E. G. *J. Molec. Catal. A: General* **1998**, 134, 29. (b) Derouane, E. G.; Crehan, G.; Dillon, C. J.; Bethell, D.; He, H.; Abd-Hamid, S. B. D. *J. Catal.* **2000**, 194, 410.

Trabalho publicado no Journal American Chemical Society

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)