

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

A NATUREZA DAS ESPÉCIES ENVOLVIDAS NAS REAÇÕES
CATALISADAS POR ZEÓLITAS

Nilton Rosenbach Jr.

Orientador

Cláudio J. A. Mota

Rio de Janeiro

2007

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

**A NATUREZA DOS INTERMEDIÁRIOS ENVOLVIDOS NAS REAÇÕES
CATALISADAS POR ZEÓLITAS**

NILTON ROSENBACH JR.

Instituto de Química – Doutorado em Ciências

Prof. Orientador: Claudio J. A. Mota
Doutor em Ciências

Rio de Janeiro

2007

**A NATUREZA DOS INTERMEDIÁRIOS ENVOLVIDOS NAS REAÇÕES
CATALISADAS POR ZEÓLITAS**

NILTON ROSEMBACH JR.

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.)

Prof. _____
Ricardo Luiz Longo (D.Sc.)

Prof. _____
José Walkimar Carneiro (D.Sc.)

Prof. _____
Peter R. Seidl (D.Sc.)

Prof. _____
Rodrigo José Correa (D.Sc.)

Prof. _____ - Suplente
Juan Omar M. Herrera (D.Sc.)

Prof. _____ - Suplente
W. B. Kover (D.Sc.)

Rio de Janeiro
2007

Rosenbach Jr., Nilton.

A natureza dos intermediários envolvidos nas reações catalisadas por zeólitas.

Nilton Rosenbach Jr. Rio de Janeiro: UFRJ/IQ/DQO, 2007.

xi, 185 p.: il.

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

1. Catálise – Tese. 2. Zeólita

3. Carbocátion 4. Modelagem Molecular – Tese. I. Título. II. Tese (Doutorado-UFRJ/ IQ/DQO).

*Dedico este trabalho à Francisléia Vieira Vidal, de cujos encantos meu coração é cativo
e a cujo estímulo deve esta obra o seu termo;
e a minha doce e querida vovó Oníssia Brum Ramos (in memoriam).*

“Só sei que nada sei.”

Sócrates

RESUMO

ROSENBACH Jr., Nilton. **A Natureza dos Intermediários Envolvidos nas Reações Catalisadas por Zeólitas**. Orientador: Cláudio José de Araújo Mota. Rio de Janeiro: UFRJ/IQ; CAPES, 2006. Tese (Doutorado em Química Orgânica).

A natureza dos intermediários e dos mecanismos de reação associados aos processos catalisados por zeólitas foi caracterizada utilizando-se métodos teóricos (ONIOM) e modelos finitos (T_{30} e T_{48}) que representam a estrutura cristalina da zeólita Y. Pela primeira vez, os cátions $C_4H_7^+$ (biciclobutônio e metilciclopropila), $C_4H_9^+$ (*t*-butila), $C_6H_{11}^+$ (ciclo-hexila), $C_7H_{11}^+$ (norbornila), $C_{10}H_{15}^+$ (adamantila) e $C_4H_{11}^+$ (*c*-butônio) foram caracterizados como intermediários na superfície dessa zeólita. Os alcóxidos são cerca de 40 kcal.mol^{-1} mais estáveis que os carbocátions. Porém, na presença de espécies monoméricas como NaCl e NaBr, essa diferença é menor (cerca de 20 kcal.mol^{-1}). A estabilidade dos alcóxidos reflete o seu caráter covalente. Os efeitos estéricos não são tão importantes quanto em outras zeólitas. Os mecanismos concertado (S_N2) e iônico (S_N1) envolvem barreiras de energia equivalentes. Os efeitos do teor de alumínio, das espécies de alumínio extra-rede (EFAL) e do cátion de compensação sobre a força ácida de zeólitas Y também foram investigados utilizando-se métodos teóricos (ONIOM e DFT) e modelos finitos (T_{30} e T_6). As interações locais (ligação hidrogênio) são tão importantes quanto os efeitos eletrostáticos de longo alcance. O sinergismo entre sítios ácidos de Lewis (EFAL) e de Brønsted, responsável pela superacidez, não foi observado. O aumento da força ácida, observado apenas na presença da espécie $Al(OH)_2^+$, se deve mais a efeitos estruturais que ao sinergismo entre a EFAL e o sítio ácido de Brønsted. A termodinâmica dos processos de adsorção de amônia (NH_3) e de eteno (C_2H_4) em zeólita Y trocada com metais alcalinos e alcalino-terrosos depende da dureza do cátion de compensação.

ABSTRACT

ROSENBACH Jr., Nilton. **A Natureza dos Intermediários Envolvidos nas Reações Catalisadas por Zeólitas.** Orientador: Cláudio José de Araújo Mota. Rio de Janeiro: UFRJ/IQ; CAPES, 2006. Tese (Doutorado em Química Orgânica).

The nature of the intermediate and the reaction mechanisms involved in the process catalyzed by zeolites was characterized using theoretical methods (ONIOM) and clusters (T_{30} and T_{48}) which represent the crystalline structure of the Y zeolite. For the first time, the cations $C_4H_7^+$ (bicyclobutonium and methylcyclopropyl), $C_4H_9^+$ (*t*-butyl), $C_6H_{11}^+$ (cyclohexyl), $C_7H_{11}^+$ (norbornyl), $C_{10}H_{15}^+$ (adamantyl) and $C_4H_{11}^+$ (*c*-butonium) were characterized as intermediate on this zeolite surface. The alkoxide are about 40 kcal.mol⁻¹ more stable than carbocations. However, this difference is smaller (about 20 kcal.mol⁻¹) in the presence of monomeric species as NaCl and NaBr. The stability of alkoxides reflects its covalent character. The steric effects are not as important as in other zeolites. The concerted (S_N2) and ionic (S_N1) mechanisms involve equivalent barriers energy. The effects of the aluminum content, extra framework alumina (EFAL) species and compensating cation on the acid strength of the Y zeolite also were investigated using theoretical methods (ONIOM and DFT) and clusters (T_{30} and T_6). The local interactions (hydrogen bond) are as important as the long range electrostatic effects. The synergism between Lewis acid sites (EFAL) and Brønsted acid sites, responsible for the superacidity, was not observed. The increase of the acid strength observed only in the presence of $Al(OH)_2^+$ specie depends more of structural effects than of the synergism between EFAL and the Brønsted acid site. The adsorption energy of ammonia (NH_3) and eteno (C_2H_4) in alkaline and alkaline-earth metals exchange Y zeolite depends on the hardness of the compensating cation.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e irmãos que sempre me incentivaram nos momentos mais difíceis e, em especial, à minha doce e querida vovó Oníssia Brum Ramos. Vocês sempre estarão em meu coração. Obrigado por tudo!

Ao Prof. Claudio J. A. Mota, que muito contribuiu para minha formação científica, pelo apoio, incentivo, orientação e amizade.

Aos colegas de laboratório pelo apoio e amizade: Alex A. Pires, Marcelo Franco, Biank Gonçalves, Henrique C. Chagas, Leandro A. Noronha e tantos outros indispensáveis: Valter, Rogério, André, Clayton, Daniela... Obrigado por tudo!

Aos funcionários e professores do PXQ e do DQO/IQ/UFRJ, sempre dispostos a ajudar.

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

E por último, mas não em importância, à Francisléia Vieira Vidal, a quem pertence muitas das incontáveis horas dedicadas a este trabalho. Obrigado pelos momentos inesquecíveis vividos neste último ano de tese. Amo você!

NOMENCLATURA

CB	Ciclobutila
BCB	Biciclobutônio
DFT	Teoria do Funcional da Densidade (<i>Density Functional Theory</i>)
EFAL	Alumínio extra-rede (<i>Extra Framework Alumina</i>)
ET	Estado de Transição
HA	Homoalila
IV	Infravermelho
MCP	Metilciclopropila
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SAR	Razão SiO ₂ /Al ₂ O ₃ na célula unitária
SCF	Teoria do campo autoconsistente (<i>Self-consistent Field</i>)
TMS	Tetrametilsilano
TPD	Dessorção a temperatura programada (<i>Temperature Programmed desorption</i>)
USY	Zeólita Y ultra-estabilizada
UV	Ultravioleta
ZPE	Energia do ponto zero (<i>Zero Point Energy</i>)

ÍNDICE GERAL

<i>Resumo</i>	<i>vii</i>
<i>Abstract</i>	<i>viii</i>
<i>Agradecimentos</i>	<i>ix</i>
<i>Nomenclatura</i>	<i>x</i>
<i>Índice Geral</i>	<i>xi</i>
<i>Índice de Tabelas</i>	<i>xiv</i>
<i>Índice de Figuras</i>	<i>xviii</i>

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Introdução.....	1
-----------------	---

CAPÍTULO II

CONCEITOS FUNDAMENTAIS

2.1 – Zeólitas.....	4
2.1.1 – Características estruturais.....	5
2.1.2 – Zeólita Y.....	8
2.1.3 – Troca iônica.....	13
2.2 – Carbocátions.....	17

CAPÍTULO III

MÉTODOS E MODELOS

3.1 – Métodos.....	22
3.1.1 – Métodos <i>ab initio</i>	23
3.1.1.1 – Teoria de perturbação de Moller-Plesset.....	29
3.1.2 – Teoria do funcional da densidade (DFT).....	32
3.1.3 – Métodos híbridos QM-MM.....	35
3.1.4 – Oniom.....	38
3.1.5 – Propriedades termodinâmicas.....	40
3.2 – Modelos.....	42

CAPÍTULO IV

ACIDEZ EM ZEÓLITAS

4.1 – Introdução.....	44
4.2 – Energia de desprotonação.....	45
4.2.1 – Resultados e discussão.....	49
4.2.1.1 – Efeito do teor de alumínio.....	55
4.2.1.2 – Efeito das espécies de alumínio extra-rede.....	60
4.2.1.3 – Efeito da presença de cátions metálicos.....	70
4.3 – Adsorção de moléculas sonda.....	76
4.3.1 – Resultados e discussão.....	80
4.3.1.1 – Efeito das espécies de alumínio extra-rede.....	83
4.3.1.2 – Efeito do contra-íon (Modelo T ₃₀).....	86
4.3.1.3 – Efeito do contra-íon (Modelo T ₆).....	93
4.4 – Adsorção e reação de clorometano.....	97
4.4.1 – Resultados e discussão.....	99
4.5 – Conclusões.....	105

CAPÍTULO V

CARBOCÁTIONS EM ZEÓLITAS

5.1 – Introdução.....	107
5.2 – O sistema $C_4H_7^+$ (cátions biciclobutônio e metilciclopropila).....	115
5.2.1 – Resultados e discussão.....	118
5.2.1.1 – Deslocamento químico de ^{13}C	127
5.2.1.2 – Adsorção e reação de C_4H_7X	130
5.3 – O sistema $C_4H_9^+$ (cátion <i>t</i> -butila).....	138
5.3.1 – Resultados e discussão.....	141
5.3.1.1 – Análise vibracional.....	154
5.4 – O sistema $C_6H_{11}^+$ (cátion ciclo-hexila).....	157
5.4.1 – Resultados e discussão.....	157
5.5 – Sistemas $C_7H_{11}^+$ (cátion norbornila) e $C_{10}H_{15}^+$ (cátion adamantila).....	161
5.5.1 – Resultados e discussão.....	163
5.5.1.1 – Deslocamento químico de ^{13}C	167
5.6 – Íons carbônios (cátion <i>c</i> -butônio).....	168
5.6.1 – Resultados e discussão.....	170
5.7 – Conclusões.....	173

CAPÍTULO VI

REFERÊNCIAS

Referências.....	176
------------------	-----

ÍNDICE DE TABELAS

CAPÍTULO II

CONCEITOS FUNDAMENTAIS

Tabela 2.1	Classificação das zeólitas de acordo com o número de átomos de oxigênio por poro.....	7
-------------------	---	---

CAPÍTULO III

MODELOS E MÉTODOS

Tabela 3.1	Tipos mais comuns de base utilizadas em cálculos <i>ab initio</i>	27
-------------------	---	----

Tabela 3.2	Alguns funcionais utilizados em cálculos DFT.....	35
-------------------	---	----

CAPÍTULO IV

ACIDEZ EM ZEÓLITAS

Tabela 4.1	Estabilidade relativa dos sítios ácidos de Brønsted em zeólita Y.....	48
-------------------	---	----

Tabela 4.2	Frequências vibracionais correspondentes ao estiramento da ligação O-H.....	48
-------------------	---	----

Tabela 4.3	Parâmetros geométricos dos sítios ácidos de Brønsted determinados com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(<i>d,p</i>):MNDO).....	51
-------------------	---	----

Tabela 4.4	Estabilidade relativa dos sítios ácidos de Brønsted.....	52
-------------------	--	----

Tabela 4.5	Frequências* correspondentes ao estiramento da ligação O-H determinadas com o método ONIOM(DFT/6-31G(<i>d,p</i>):MNDO).....	53
-------------------	---	----

Tabela 4.6	Propriedades termoquímicas associadas à de desprotonação dos sítios ácidos de Brønsted em O ₁ e O ₃ (modelo T ₃₀) determinadas com o método ONIOM(DFT/6-31G(<i>d,p</i>):MNDO).....	55
-------------------	--	----

Tabela 4.7	Propriedades termoquímicas associadas à desprotonação dos sítios O ₁ e O ₃ ocupados simultaneamente determinadas com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31g(<i>d,p</i>):MNDO).....	59
Tabela 4.8	Propriedades termoquímicas associadas à desprotonação de sítios ácidos de Brønsted na presença de espécie de alumínio extra-rede determinadas com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31g(<i>d,p</i>):MNDO).....	69
Tabela 4.9	Propriedades termoquímicas associadas à desprotonação dos sítios O ₁ e O ₃ na presença de cátions metálicos determinadas com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31g(<i>d,p</i>):MNDO).....	73
Tabela 4.10	Propriedades termoquímicas associadas à desprotonação dos sítios O ₁ e O ₃ na presença de cátions metálicos determinadas com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31g(<i>d,p</i>):MNDO).....	75
Tabela 4.11	Entalpia de adsorção de NH ₃	78
Tabela 4.12	Propriedades termoquímicas* dos processos que envolvem a formação dos complexos de adsorção de NH ₃ em HT ₆ e HT ₃₀ neutro e iônico determinadas com o método B3LYP/6-31G(<i>d,p</i>).....	82
Tabela 4.13	Propriedades termoquímicas dos processos de adsorção de NH ₃ em H(O ₁)T ₃₀ na presença de Al(OH) ₂ ⁺ , AlOH ²⁺ e Al(OH) ₃ , determinadas com o método ONIOM(B3LYP/6-31G(<i>d,p</i>):MNDO).....	86
Tabela 4.14	Parâmetros geométricos do modelo MT ₃₀ e dos respectivos complexos de adsorção de NH ₃ e C ₂ H ₄ determinados com o método ONIOM(B3LYP/6-31g(<i>d,p</i>):MNDO).....	90
Tabela 4.15	Propriedades termoquímicas* correspondentes à adsorção de NH ₃ e C ₂ H ₄ em MT ₃₀ determinadas com o método ONIOM(B3LYP/6-31G(<i>d,p</i>):MNDO).....	91
Tabela 4.16	Razão entre a carga e o raio iônico de alguns cátions alcalinos e alcalino-terrosos.....	91
Tabela 4.17	Parâmetros geométricos do modelo MT ₆ e dos respectivos complexos de adsorção de NH ₃ e C ₂ H ₄ determinados com o método B3LYP/6-31G(<i>d,p</i>).....	94
Tabela 4.18	Propriedades termoquímicas correspondentes à adsorção de NH ₃ e C ₂ H ₄ em MT ₆ determinadas com o método B3LYP/6-31G(<i>d,p</i>).....	96
Tabela 4.19	Parâmetros geométricos das estruturas correspondentes ao complexo de adsorção, ET (formação do alcóxido) e métoxido adsorvidos em MT ₆ determinadas com o método B3LYP/6-31G(<i>d,p</i>).....	102

Tabela 4.20	Propriedades termoquímicas correspondentes à adsorção e reação de clorometano em zeólitas trocadas com íons metálicos determinadas com o método B3LYP/6-31G(<i>d,p</i>).....	104
--------------------	--	-----

CAPÍTULO V

CARBOCÁTIONS EM ZEÓLITAS

Tabela 5.1	Estabilidade relativa das espécies $C_4H_7^+$ adsorvidas em T_{30} e T_{48} determinada com o método ONIOM(QM/6-31G(<i>d,p</i>):MNDO).....	125
Tabela 5.2	Estabilidade relativa dos álcoois C_4H_7OH em fase gasosa determinada com o método DFT/6-31G(<i>d,p</i>).....	127
Tabela 5.3	Deslocamentos químicos de ^{13}C dos cátions BCB e MCP adsorvidos em T_{30} e T_{48} determinados com o método GIAO/QM/6-31G(<i>d,p</i>).....	128
Tabela 5.4	Razão de equilíbrio e energia relativa das espécies $C_4H_7^+$ adsorvidas em T_{30} e T_{48} determinadas em função dos deslocamentos químicos de ^{13}C calculados com o método GIAO/DFT/6-31G(<i>d,p</i>).....	129
Tabela 5.5	Propriedades termoquímicas associadas à adsorção e reação de C_4H_7X em $NaH(O_3)T_{30}$ determinadas com o método ONIOM(DFT/6-31G(<i>d,p</i>):MNDO).....	134
Tabela 5.6	Estabilidade relativa das espécies $C_4H_7^+$ adsorvidas em $NaH(O_3)T_{30}$ na presença de NaCl e NaBr determinada com o método ONIOM(DFT/6-31G(<i>d,p</i>):MNDO).....	137
Tabela 5.7	Energias correspondentes à formação das espécies $C_4H_9^+$ a partir da adsorção de isobuteno em H-FER determinadas em PBE e condições de contorno periódicas.....	140
Tabela 5.8	Estabilidade relativa das espécies $C_4H_9^+$ adsorvidas em T_{30} e T_{48} determinada com o método ONIOM(QM/6-31G(<i>d,p</i>):MNDO).....	149
Tabela 5.9	Estabilidade relativa das espécies $C_4H_9^+$ adsorvidas em T_{36} (chabazita) determinada com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(<i>d,p</i>):MNDO).....	151
Tabela 5.10	Propriedades termoquímicas associadas à adsorção e reação de isobuteno em $H(O_1)T_{48}$ determinada com o método ONIOM(QM/6-31g(<i>d,p</i>):MNDO).....	152

Tabela 5.11	Estabilidade relativa das espécies $C_6H_{11}^+$ adsorvidas no modelo T_{48} determinada com o método ONIOM(DFT/6-31G(<i>d,p</i>):MNDO).....	161
Tabela 5.12	Estabilidade relativa das espécies $C_7H_{11}^+$ e $C_{10}H_{15}^+$ adsorvidas em T_{48} determinada com o método ONIOM(DFT/6-31G(<i>d,p</i>):MNDO).....	167
Tabela 5.13	Energias de ativação associadas à protonação de ligações C-C de alcanos determinadas por métodos teóricos e experimentais.....	169
Tabela 5.14	Propriedades termoquímicas associadas aos processos de adsorção e protonação de <i>n</i> -butano em $H(O_1)T_{48}$ determinadas com o método ONIOM(DFT/6-31G(<i>d,p</i>):MNDO).....	173

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO II

CONCEITOS FUNDAMENTAIS

Figura 2.1	Sítio ácido de Brønsted em zeólitas.....	4
Figura 2.2	Estruturas de algumas zeólitas.....	5
Figura 2.3	Seletividade geométrica: (a) reagentes (b) produtos (c) estado de transição.....	8
Figura 2.4	Zeólita Y.....	9
Figura 2.5	Dimensões da zeólita Y.....	9
Figura 2.6	Canais de 3 Å na zeólita Y.....	10
Figura 2.7	Canais de 7,4 Å na zeólita Y.....	10
Figura 2.8	Átomos de oxigênio cristalograficamente distintos da zeólita Y e seus respectivos sítios ácidos de Brønsted.....	11
Figura 2.9	Sítios de adsorção na zeólita Y.....	15
Figura 2.10	Espécies catiônicas de carbono.....	19

CAPÍTULO III

MODELOS E MÉTODOS

Figura 3.1	Modelos T ₃₀ e T ₆	43
-------------------	--	----

Figura 4.1	Sítio superácido em zeólitas.....	44
Figura 4.2	Estrutura do sítio ácido de Brønsted em O ₁ (modelo T ₃₀) determinada com o método ONION(PBE1PBE/6-31G(<i>d,p</i>):MNDO).....	49
Figura 4.3	Estrutura correspondente ao sítio ácido de Brønsted em O ₁ (modelo T ₄₈) determinada com o método ONION(PBE1PBE/6-31G(<i>d,p</i>):MNDO).....	50
Figura 4.4	Estrutura da base conjugada resultante da desprotonação de O ₁ , O ₃ ou O ₄ determinada com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(<i>d,p</i>):MNDO)....	54
Figura 4.5	Estruturas do (A) modelo T ₃₀ em que os sítios ácidos de Brønsted em O ₁ e O ₃ estão simultaneamente ocupados e das respectivas bases conjugadas após a desprotonação dos sítios em (B) O ₁ e (C) O ₃ , determinadas com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(<i>d,p</i>):MNDO).....	57
Figura 4.6	Estruturas do (D) modelo T ₃₀ , em que os sítios ácidos de Brønsted em O ₁ e O ₃ estão simultaneamente ocupados e das respectivas bases conjugadas após a desprotonação dos sítios em (E) O ₁ e (F) O ₃ , determinadas com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(<i>d,p</i>):MNDO).....	58
Figura 4.7	Estruturas do sítio ácido de Brønsted em O ₁ (G) na presença da espécie de alumínio extra-rede AlO ⁺ e da respectiva base conjugada (H) determinadas com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(<i>d,p</i>):MNDO).....	62
Figura 4.8	Estruturas dos sítios ácidos de Brønsted em O ₁ (I) e O ₃ (K) na presença da espécie de alumínio extra-rede Al(OH) ₂ ⁺ e da respectiva base conjugada (J) determinadas com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(<i>d,p</i>):MNDO).....	63
Figura 4.9	Estruturas dos sítios ácidos de Brønsted em O ₁ (L) e O ₃ (N) na presença da espécie de alumínio extra-rede Al(OH) ₂ ⁺ localizada no mesmo anel de quatro átomos T e da respectiva base conjugada (M) determinadas com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(<i>d,p</i>):MNDO).....	64
Figura 4.10	Estruturas dos sítios ácidos de Brønsted em O ₁ (O) e O ₃ (Q) na presença da espécie de alumínio extra-rede Al(OH) ₃ e da respectiva base conjugada (P) determinadas com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(<i>d,p</i>):MNDO).....	65

Figura 4.11	Estruturas do sítio ácido em O_3 na presença da espécie de alumínio extra-rede $Al(OH)_3$ ligada ao oxigênio O_1 (R) e da respectiva base conjugada (S) determinadas com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(<i>d,p</i>):MNDO).....	66
Figura 4.12	Estruturas do (T) sítio ácido em O_3 na presença da espécie de alumínio extra-rede $AlOH^{2+}$ (T) e da respectiva base conjugada (U), determinadas com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(<i>d,p</i>):MNDO).....	67
Figura 4.13	Estruturas (A) do sítio ácido de Brønsted em O_1 na presença do cátion Na^+ e (B) da respectiva base conjugada determinadas com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(<i>d,p</i>):MNDO).....	72
Figura 4.14	Estruturas (A) do sítio ácido de Brønsted em O_1 na presença do cátion Na^+ ocupando o mesmo anel de quatro átomos T e (B) da respectiva base conjugada determinadas com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(<i>d,p</i>):MNDO).....	74
Figura 4.15	Estruturas dos complexos de adsorção de NH_3 em HT_{30} (A) neutro e (B) iônico determinadas com o método ONIOM(B3LYP/6-31G(<i>d,p</i>):MNDO).....	80
Figura 4.16	Estruturas dos complexos de adsorção de NH_3 em HT_6 (A) neutro e (B) iônico determinadas com o método B3LYP/6-31G(<i>d,p</i>).....	81
Figura 4.17	Estrutura do complexo de adsorção de NH_3 em $H(O_1)T_{30}$ na presença da espécie de alumínio extra-rede $Al(OH)_2^+$, determinada com o método ONIOM(B3LYP/6-31G(<i>d,p</i>):MNDO).....	84
Figura 4.18	Estrutura do complexo de adsorção de NH_3 em T_{30} na presença da espécie de alumínio extra-rede $AlOH^{2+}$, determinada com o método ONIOM(B3LYP/6-31G(<i>d,p</i>):MNDO).....	84
Figura 4.19	Estrutura do complexo de adsorção de NH_3 em $H(O_1)T_{30}$ na presença da espécie de alumínio extra-rede $Al(OH)_3$, determinada com o método ONIOM(B3LYP/6-31G(<i>d,p</i>):MNDO).....	85
Figura 4.20	Estruturas dos modelos: (A) NaT_{30} e (B) MgT_{30} , determinadas com o método ONIOM(B3LYP/6-31G(<i>d,p</i>):MNDO).....	87
Figura 4.21	Estruturas dos complexos de adsorção de NH_3 em (A) NaT_{30} e (B) MgT_{30} , determinadas com o método ONIOM(B3LYP/6-31G(<i>d,p</i>):MNDO).....	88
Figura 4.22	Estruturas dos complexos de adsorção de C_2H_4 em (A) NaT_{30} e (B) MgT_{30} , determinadas com o método ONIOM(B3LYP/6-31G(<i>d,p</i>):MNDO).....	89

Figura 4.23	Dependência entre entalpia de adsorção de NH ₃ e C ₂ H ₄ em zeólitas trocadas com cátions metálicos e razão carga/raio iônico.....	92
Figura 4.24	E Estruturas dos complexos de adsorção de (A) NH ₃ e (B) C ₂ H ₄ em NaT ₆ determinadas com o método B3LYP/6-31G(d,p).....	93
Figura 4.25	Estruturas do (A) modelo NaT ₆ , (B) complexo de adsorção, (C) ET correspondente a formação do metóxido e (D) metóxido adsorvido determinadas com o método B3LYP/6-31G(d,p).....	100
Figura 4.26	Superfície de energia potencial correspondente à adsorção de clorometano em MT ₆	103

CAPÍTULO V

CARBOCÁTIONS EM ZEÓLITAS

Figura 5.1	Estrutura de um alcóxido (metóxido).....	108
Figura 5.2	Formação do alcóxido a partir do complexo π	108
Figura 5.3	Mecanismo protonação de olefina por zeólita protônica.....	109
Figura 5.4	Modelo HT ₃ utilizado em cálculos <i>ab initio</i>	110
Figura 5.5	Espécies carbocatiônicas que persistem em zeólitas.....	111
Figura 5.6	Ionização por clivagem heterolítica da ligação C-C (craqueamento direto).....	113
Figura 5.7	Troca isotópica H/D em zeólita.....	113
Figura 5.8	Esquema mecanístico de troca H/D em zeólitas.....	114
Figura 5.9	Ativação de alcanos por abstração de hidreto em sítios ácidos de Lewis de zeólitas desaluminizadas.....	114
Figura 5.10	Distribuição dos produtos obtidos a partir da solvólise de derivados de metilciclopropila, ciclobutila e homoalila.....	116
Figura 5.11	Estruturas dos cátions (A) metilciclopropila e (B) biciclobutônio determinadas em PBE1PBE/6-31G(d,p). Valores entre parênteses em MP2(FULL)/6-31G* e deslocamento químico de ¹³ C em IGLO//MP2(FULL)/6-31G*.....	117

- Figura 5.12** Estruturas dos carbocátions (A e B) biciclobutônio e (C) metilciclopropila adsorvidos em T_{30} determinadas com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(*d,p*):MNDO).....120
- Figura 5.13** Estruturas dos carbocátions (A e B) biciclobutônio e (C) metilciclopropila adsorvidos em T_{48} determinadas com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(*d,p*):MNDO).....121
- Figura 5.14** Estruturas dos alcóxidos (A) ciclobutila (transversal ao plano do ângulo Al-O-Si), (B) ciclobutila (paralelo ao plano do ângulo Al-O-Si), (C) homoalila e (D) metilciclopropila determinadas com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(*d,p*):MNDO).....123
- Figura 5.15** Estruturas dos alcóxidos (A) ciclobutila (transversal ao plano do ângulo Al-O-Si), (B) ciclobutila (paralelo ao plano do ângulo Al-O-Si), (C) homo-alila e (D) metilciclopropila determinadas com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(*d,p*):MNDO).....124
- Figura 5.16** Superfície de energia potencial correspondente à adsorção e reação de C_4H_7X em $NaH(O_3)T_{30}$ via S_N2 (à esquerda) e S_N1 (à direita).....131
- Figura 5.17** Estruturas do (A) modelo NaT_{30} , (B) cloreto de HA, (C) cátion BCB, (D) alcóxido HA adsorvidos em $NaH(O_3)T_{30}$ e (E) ET para formação do alcóxido $H\dot{A}$, determinadas com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31g(*d,p*):MNDO).....133
- Figura 5.18** Estruturas do isobuteno adsorvido em $H(O_1)-T_{30}$ nas conformações (B) paralela ao plano Al-O₁-Si e (C) transversal ao plano Al-O₁-Si determinadas com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(*d,p*):MNDO).....142
- Figura 5.19** Estruturas do (A) cátion *t*-butila e isobuteno adsorvido em O_1)modelo T_{48} nas conformações (B) paralela ao plano Al-O₁-Si e (C) transversal ao plano Al-O₁-Si determinadas com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(*d,p*):MNDO).....143
- Figura 5.20** Estruturas dos alcóxidos (A) *n*-butila, (B) *i*-butila, (C) *s*-butila e (D) *t*-butila adsorvidos em T_{30} determinadas com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(*d,p*):MNDO).....145
- Figura 5.21** Estruturas dos alcóxidos (A) *n*-butila, (B) *i*-butila, (C) *s*-butila e (D) *t*-butila adsorvidos em T_{48} determinadas com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(*d,p*):MNDO).....146
- Figura 5.22** Estruturas correspondentes aos alcóxidos (A) *n*-butila, (B) *i*-butila, (C) *s*-butila e (D) *t*-butila adsorvidos em T_{36} (chabazita) determinadas com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(*d,p*):MNDO).....150

- Figura 5.23** Espectro vibracional de isobuteno, cátion *t*-butila e das espécies $C_4H_9^+$ envolvidas na adsorção e reação de isobuteno em $H(O_1)T_{48}$ determinado com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31g(*d,p*):MNDO).....156
- Figura 5.24** Estrutura do cátion ciclo-hexila adsorvido em HT_{48} determinada com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(*d,p*):MNDO).....158
- Figura 5.25** Estruturas dos alcóxidos (A) ciclo-hexila e metil-ciclopentila (B) primário e (C) secundário e (D) terciário adsorvidos no átomo de oxigênio O_1 do modelo T_{48} determinadas com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(*d,p*):MNDO).....159
- Figura 5.26** Estrutura dos cátions (A) 2-norbornila (simetria C_5) e (B) 1-adamantila (simetria C_{3v}). Parâmetros geométricos determinados em PBE1PBE/6-31G(*d,p*) e em MP2(FULL)/6-31G(*d,p*) (entre parênteses). Os deslocamentos químicos de ^{13}C em GIAO//MP2/6-31G(*d,p*) (valores experimentais entre colchetes).....162
- Figura 5.27** Estrutura do cátion 2-norbornila adsorvido em T_{48} determinada com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(*d,p*):MNDO).....163
- Figura 5.28** Estrutura do cátion 1-adamantila adsorvido em T_{48} determinada com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(*d,p*):MNDO).....164
- Figura 5.29** Estrutura do alcóxido 2-norbornila adsorvido no átomo de oxigênio O_1 do modelo T_{48} determinada com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(*d,p*):MNDO).....165
- Figura 5.30** Estrutura do alcóxido 1-adamantila adsorvido no átomo de oxigênio O_1 do modelo T_{48} determinada com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(*d,p*):MNDO).....166
- Figura 5.31** Deslocamentos químicos de ^{13}C dos cátions (A) 2-norbornila e 1-adamantila adsorvidos em T_3 determinados com o método GIAO/PBE1PBE/6-31G(*d,p*) e referenciados por TMS (GIAO/B3LYP/6-31+G(2*d,p*)).....168
- Figura 5.32** Estrutura do estado de transição correspondente à protonação da ligação C-C de *n*-butano pelo modelo $H(O_1)T_{48}$ determinada com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(*d,p*):MNDO).....171
- Figura 5.33** Estrutura do cátion *c*-butônio adsorvido em T_{48} determinada com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(*d,p*):MNDO).....171
- Figura 5.34** Superfície de energia correspondente à adsorção e protonação de *n*-butano, mediada pelo íon *c*-butônio.....172

I

INTRODUÇÃO

As zeólitas são os principais catalisadores da indústria petroquímica. O mérito desses materiais se deve, em grande parte, à sua capacidade de catalisar diversas reações químicas importantes.

Sua hegemonia foi consolidada a partir da década de 60, quando as zeólitas substituíram as argilas naturais nos processos de craqueamento catalítico. Nesses processos, as frações pesadas do petróleo são convertidas em produtos mais leves, quando a cadeia hidrocarbônica de moléculas de elevado peso molecular (16 a 30 átomos de carbono) é quebrada e dá origem a moléculas menores, na faixa do GLP (3 a 4 átomos de carbono) e da gasolina (5 a 10 átomos de carbono). Ocorre também a formação de produtos, como hidrogênio, metano, etano, eteno (geralmente indesejáveis) e *coque* – utilizado na manutenção do equilíbrio térmico do processo (CORMA, 1997).

A natureza dos produtos foi o primeiro indício de que os processos catalisados por zeólitas envolvem mecanismos compatíveis com a química de carbocátions. Os primeiros estudos que associaram essas espécies aos mecanismos das reações catalisadas por sólidos ácidos ocorreram na década de 40. Desde então, essas espécies passaram a ser associadas às reações catalisadas por zeólitas (JACOBS, 1997).

Além disso, essa associação contribuiu também para a consolidação da hipótese que atribui às zeólitas propriedades superácidas. Conseqüentemente, os estudos sobre os mecanismos das reações catalisadas por zeólitas foram significativamente

influenciados pelos trabalhos desenvolvidos em meios superácidos líquidos. Porém, estudos mais recentes não sustentam as propriedades superácidas atribuídas às zeólitas (UMANSKY, 1990; HAW, 1994).

Por outro lado, a não observação de espécies carbocatiônicas como intermediários estáveis no interior dos poros e cavidades das zeólitas, através das técnicas espectroscópicas, tem lançado dúvidas sobre o seu envolvimento nos mecanismos das reações catalisadas por sólidos ácidos (HAW, 2002).

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.

Felizmente, parte dessa questão tem sido devidamente encaminhada, através de estudos que envolvem metodologias teóricas mais adequadas ao tratamento desses sistemas (SAUER, 2005; ROZANSKA, 2002; BORONAT, 2004). Porém, esses estudos não abordam todos os aspectos que envolvem o problema.

As questões mencionadas acima norteiam os objetivos deste trabalho, que, em síntese, procura compreender, a partir de uma perspectiva microscópica, os

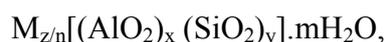
mecanismos através dos quais ocorre a formação das possíveis espécies envolvidas nas reações catalisadas por zeólitas, valendo-se de propriedades determinadas por métodos teóricos e devidamente respaldadas em valores experimentais disponíveis na literatura.

II

CONCEITOS FUNDAMENTAIS

2.1 – ZEÓLITAS

A rigor, o termo zeólitas se refere aos aluminossilicatos cristalinos, cuja fórmula genérica é expressa por:



em que, M representa um cátion (cátion de compensação ou contra-íon) de valência n, responsável pela neutralização da carga negativa proveniente da tetracoordenação do alumínio. Em geral, esse cátion é o sódio (Na^+), pois a síntese desses materiais ocorre em meio alcalino. Porém, o sódio pode ser substituído por outros cátions através da troca iônica. No caso das zeólitas ácidas, por exemplo, o sódio é substituído pelo próton (H^+), covalentemente ligado à estrutura (GIANNETO, 1990).

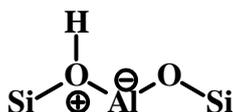


Figura 2.1 – Sítio ácido de Brønsted em zeólitas.

2.1.1 – CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS

A estrutura cristalina das zeólitas, permeada por poros e cavidades periodicamente distribuídos e de dimensões homogêneas, se baseia na associação de tetraedros de silício (SiO_4) e alumínio (AlO_4^-), conectados entre si pelos átomos de oxigênio (BRECK, 1974).

Essa associação dá origem às unidades básicas de construção, que, devidamente encaixadas, resultam nos mais diversos tipos de zeólitas, conforme ilustra a figura 2.2.

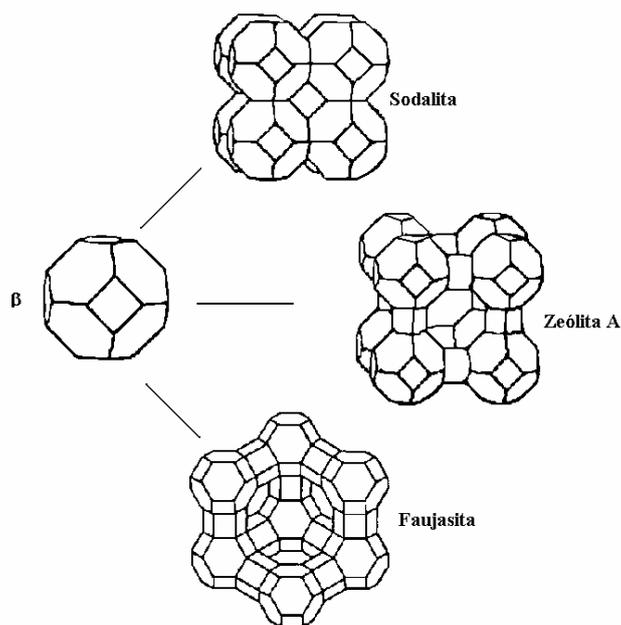


Figura 2.2 – Estruturas de algumas zeólitas.

Atualmente, existe um grande número de zeólitas (cerca de 40 naturais e 150 sintéticas), cujas aplicações são as mais diversas possíveis. As zeólitas são utilizadas, por exemplo, como adsorventes em processos de purificação e separação de gases,

agentes dessecante, aditivos em detergentes e solos, suplemento alimentar animal, etc., (RIBEIRO, 1984). Porém, esses materiais se destacam principalmente em catálise, onde são utilizados, por exemplo, em processos de craqueamento, hidrocraqueamento, hidroisomerização, produção de gasolina a partir do metanol, isomerização de xilenos, síntese de etilbenzeno, oxidação de hidrocarbonetos, química fina, etc., (CUSUMANO, 1992).

A eficiência das zeólitas em catálise se deve a algumas características peculiares. Esses materiais possuem:

- ❑ elevada área superficial e capacidade de adsorção (RIBEIRO, 1984);
- ❑ propriedades de adsorção que variam num amplo espectro; desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas (OLSON, 1980);
- ❑ estruturas que permitem a criação de sítios ativos ácidos, cuja força e concentração podem ser moduladas de acordo com a aplicação desejada (CORMA, 1992);
- ❑ canais e cavidades de dimensões moleculares que formam uma rede complexa responsável pelos diferentes tipos de seletividade (GIANNETO, 1990).

O diâmetro de poro de uma zeólita é determinado ou pelo número e arranjo espacial das unidades tetraédricas ou pelos átomos de oxigênio (usualmente omitidos nas representações das estruturas) que formam o poro. Os poros mais comuns apresentam 4, 5, 6, 7, 8, 10 e 12 átomos de oxigênio. Um poro formado por 12 tetraedros, ou seja, 12 átomos de oxigênio, por exemplo, apresenta um diâmetro entre 7

e 8 Å. A tabela 2.1 apresenta a classificação das zeólitas de acordo com o número de átomos de oxigênio por poro (CHEN, 1988):

Tabela 2.1 – Classificação das zeólitas de acordo com o número de átomos de oxigênio por poro.

Classificação do diâmetro do poro	Número de átomos de oxigênio por poro	Diâmetro máximo (Å)
Pequeno	6-8	4,3
Médio	10	6,3
Grande	12	7,5

As zeólitas que pertencem a uma mesma classe apresentam diferenças acentuadas em seu comportamento catalítico, uma vez que, em geral, sua estrutura tridimensional possui canais, formados pela interconexão do sistema de poros. Os canais podem ser formados pela interconexão unidimensional (canais 1D), bidimensional (canais 2D) ou tridimensional (canais 3D) dos poros. Essa característica estrutural controla a difusão das moléculas de reagentes e produtos no interior do poro, atribuindo às zeólitas as seguintes seletividades, ilustradas na figura 2.3 (GIANNETTO, 1990):

- Seletividade eletrostática → Possibilita a separação de substâncias que possuem polaridades diferentes. Por exemplo, oxigênio e nitrogênio podem ser separados pela zeólita, em função de suas polarizabilidades distintas.

- Seletividade geométrica → Substratos volumosos são incapazes de acessar o ambiente zeolítico, bem como produtos volumosos são incapazes de deixar o

interior dos poros. Do mesmo modo, estados de transição volumosos são incapazes de serem formados no interior dos poros da zeólita.

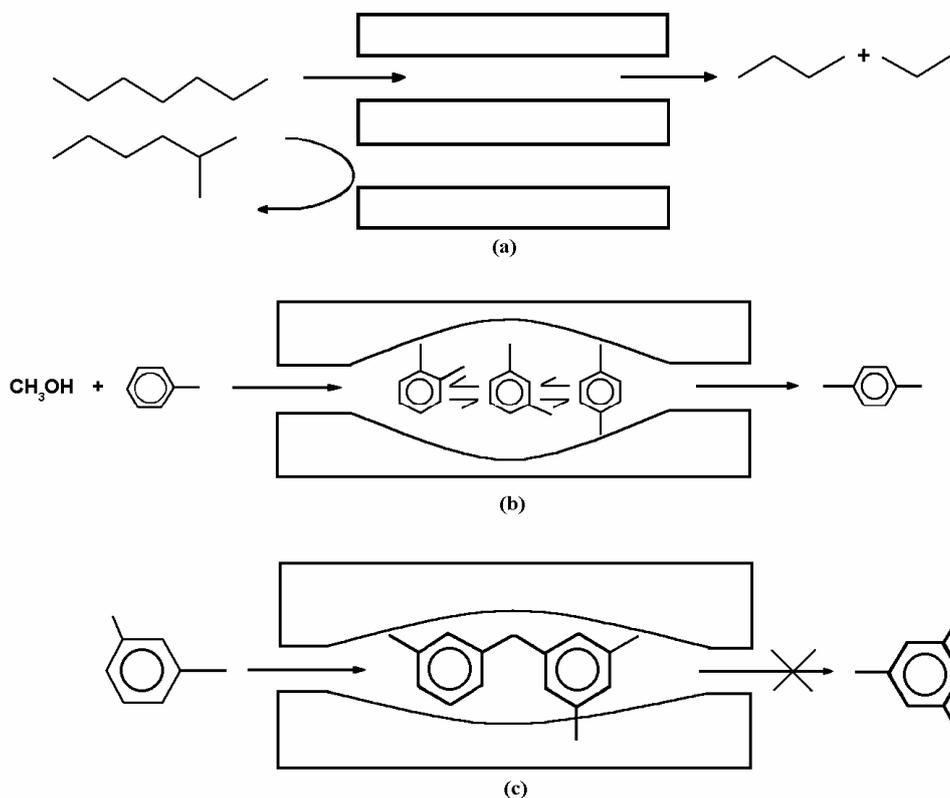


Figura 2.3 – Seletividade geométrica: (a) reagentes (b) produtos (c) estado de transição.

2.1.2 – ZEÓLITA Y

A zeólita do tipo Y apresenta uma estrutura tridimensional formada pela associação de octaedros truncados (sodalita), conectados entre si por meio de prismas hexagonais (D_6R – *double 6-member rings*).

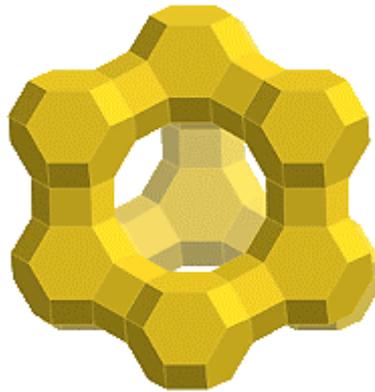


Figura 2.4 – Zeólita Y

O arranjo espacial das unidades sodalíticas confere à estrutura zeolítica uma abertura de poros da ordem de $7,4 \text{ \AA}$ e cavidades com diâmetro de até 13 \AA , usualmente conhecidas como supercavidades (Figura 2.5).

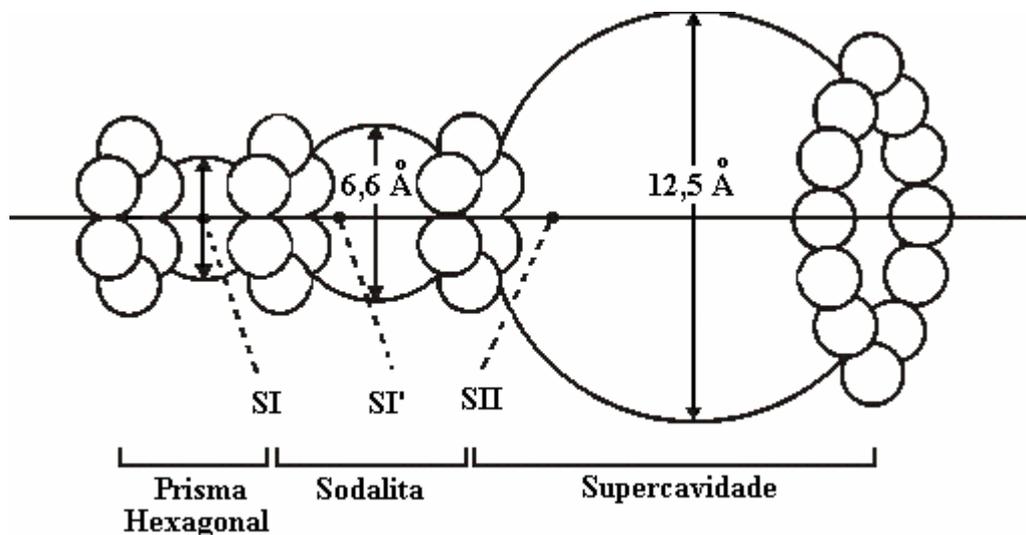


Figura 2.5 – Dimensões da zeólita Y.

Essa composição espacial peculiar é responsável por dois sistemas de canais tridimensionais interconectados entre si (Figuras 2.6 e 2.7).

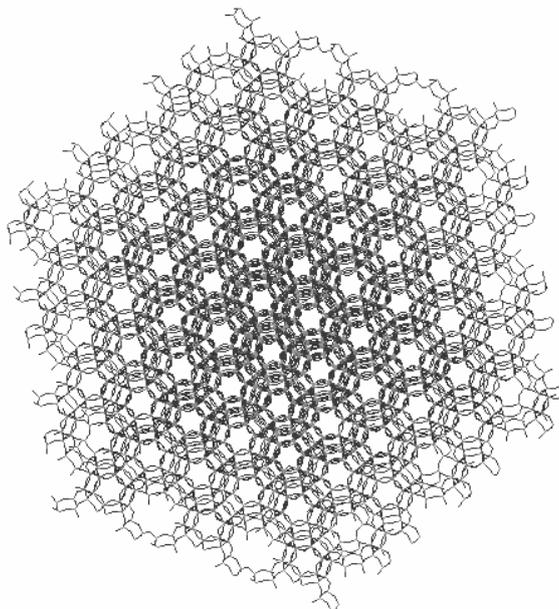


Figura 2.6 – Canais de 3 Å na zeólita Y.

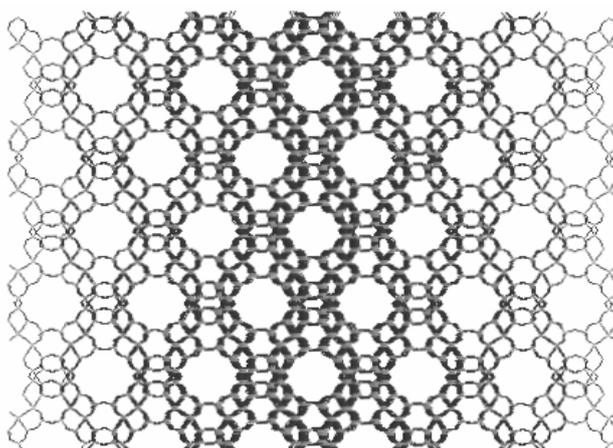


Figura 2.7 – Canais de 7,4 Å na zeólita Y.

A zeólita Y apresenta quatro átomos de oxigênio cristalograficamente distintos (Figura 2.8), que, na forma ácida, representam potencialmente quatro sítios ácidos diferentes.

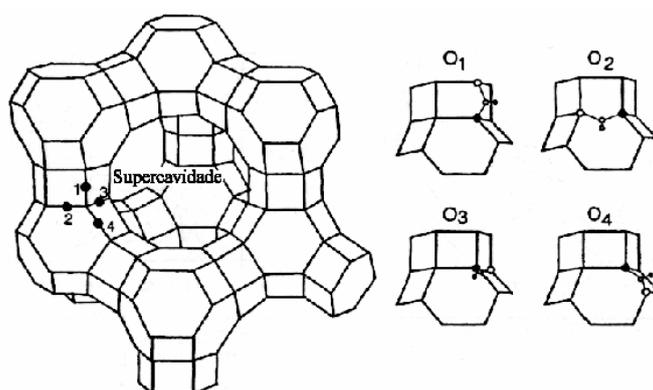


Figura 2.8 – Átomos de oxigênio cristalograficamente distintos da zeólita Y e seus respectivos sítios ácidos de Brønsted.

Estudos de difração de nêutrons e cálculos teóricos mostram que os sítios cujo ângulo Si-O(H)-Al se aproxima de 120° são mais estáveis. De acordo com esses estudos, os sítios localizados em O₁ e O₃ representam, praticamente, 100% da população de prótons em HY (em uma relação aproximada de 1:1). Considerando-se que o sítio ácido localizado em O₃ aponta para o interior da cavidade sodalítica, cujo acesso é restrito a poucas moléculas orgânicas, a atividade catalítica das zeólitas se limita, portanto, ao sítio localizado em O₁.

A zeólita Y é usualmente sintetizada na forma sódica (NaY) e razão molar sílica/alumina (SAR) da célula unitária entre 5 e 6 (RIBEIRO, 1984).

A estabilidade térmica da zeólita Y depende dessa razão (SAR) e do cátion de compensação. O aumento da SAR de rede, por exemplo, resulta em uma maior

estabilidade térmica; assim como na série dos metais alcalinos, o aumento do número atômico resulta também em uma maior estabilidade térmica (BARRER, 1985).

Zeólitas Y com SAR de rede superiores a 5,5 e 6 são preparadas indiretamente, pois o tempo de cristalização necessário à síntese é extremamente elevado, inviabilizando seu preparo direto.

Na prática, os métodos de remoção do alumínio estrutural (desaluminização) são:

- Desaluminização hidrotérmica → A zeólita Y trocada com íons amônio é submetida ao tratamento térmico em temperaturas da ordem de 550°C e 700°C, sob atmosfera de vapor d'água, perdendo parte do alumínio e aumentando a SAR de rede. Porém, as espécies de alumínio extraídas da rede permanecem no interior dos poros, formando o que se chama de alumínio extra-rede – *extra framework alumina* (EFAL). A natureza química dessas espécies não é totalmente conhecida. Acredita-se que haja formação de espécies catiônicas como AlOH_2^+ e espécies mais condensadas, semelhantes à alumina, formadas na superfície mais externa da zeólita pela migração de espécies monoméricas (SHANNON, 1985).

- Desaluminização por agente químicos → Esses métodos empregam agentes químicos como EDTA, acetilacetona, SiCl_4 e $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, por exemplo, para retirar o alumínio estrutural. Usualmente, emprega-se solução aquosa e temperaturas da ordem de 100°C. Uma exceção é o SiCl_4 , empregado em fase vapor e temperaturas da ordem de 300°C a 500°C. Na desaluminização com $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, ocorre a substituição isomórfica do alumínio estrutural pelo silício. As espécies de alumínio

extra-rede são solúveis em água e podem ser facilmente removidas. Dessa forma, é possível obter uma zeólita com SAR de rede mais alto e sem EFAL.

A zeólita Y desaluminizada apresenta estabilidade térmica maior que a zeólita Y inicial, sendo, pois, usualmente designada por zeólita Y ultra-estabilizada ou ultra-estável (USY).

2.1.3 – TROCA IÔNICA

A zeólita Y em sua forma sódica (NaY) é praticamente inativa como catalisador, em razão de sua baixa acidez. Porém, através da troca iônica é possível alterar essa e outras propriedades.

A substituição dos cátions Na^+ por outros íons metálicos (alcalinos, alcalinos terrosos, metais de transição e terras raras) ou não metálicos (amônio) é capaz de modificar significativamente as características físico-químicas (estabilidade, adsorção, seletividade, atividade, entre outras) desses materiais.

A forma ácida, por exemplo, é obtida indiretamente pela calcinação da zeólita NH_4Y , após substituição do cátion sódio (Na^+) pelo íon amônio (NH_4^+).



Esse procedimento se justifica pelo fato de que a estrutura zeolítica colapsa quando em contato com ácidos minerais. Assim, a síntese direta da forma ácida, por meio de troca iônica, não é possível.

Em relação à posição dos cátions de compensação em zeólita Y, a proposta mais aceita é aquela que designa quatro sítios, de acordo com o número de átomos de oxigênio cristalograficamente distintos, conforme mostra a figura 2.9 (GIANNETTO, 1989).

O sítio SI localiza-se no centro geométrico do prisma hexagonal. Os cátions que ocupam esse sítio apresentam usualmente uma geometria octaédrica, em razão da disposição dos átomos de oxigênio que formam o prisma hexagonal. Os sítios SI são altamente populados.

O sítio SI' localiza-se na base do prisma hexagonal, voltado para o interior da sodalita. Os cátions que ocupam esse sítio encontram-se tricoordenados aos átomos de oxigênio que formam a base do prisma hexagonal. Os sítios SI e SI' nunca são ocupados simultaneamente, em razão da forte repulsão eletrostática entre os íons.

O sítio SII localiza-se no centro da face de seis tetraedros do prisma hexagonal, voltado para a supercavidade. O sítio SII', por sua vez, encontra-se na mesma posição; porém, voltado para o interior da sodalita. Em ambos os casos, os cátions encontram-se tricoordenados aos átomos de oxigênios mais próximos. De forma análoga aos sítios SI e SI', a ocupação simultânea dos sítios SII e SII' não ocorre.

Alguns autores estabelecem ainda a existência de um quinto sítio, SIII, sobre a face do anel de quatro átomos T do prisma hexagonal, voltado para o interior da supercavidade (SMITH, 1976). Nesse sítio, os cátions também se encontram

tricoordenados aos átomos de oxigênios vizinhos e sua ocupação é usualmente observada quando a SAR de rede é baixa.

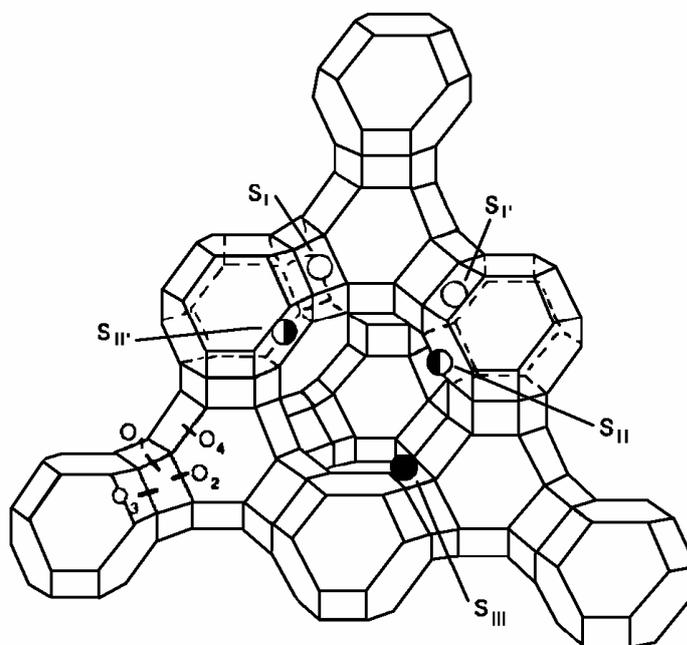


Figura 2.9 – Sítios de adsorção na zeólita Y.

A ocupação dos sítios considerados acima depende significativamente das condições experimentais de tratamento das zeólitas.

A troca dos cátions Na^+ pelos íons NH_4^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} e Ba^{2+} em zeólitas NaX e NaY foi estudada por Lai e colaboradores, a temperatura ambiente. Os autores observaram que apenas o íon K^+ é capaz de promover 100 % de troca dos cátions Na^+ . Os demais íons alcançaram teores de troca entre 63 e 82 % (LAI, 1976). Os autores mostraram ainda que, quanto maior a esfera de solvatação do íon em solução, maior sua dificuldade em atravessar o anel de seis átomos T da sodalita e alcançar seu interior. Porém, essa dificuldade foi superada pelo aquecimento a 220°C.

Estudos de difração de raios-x e RMN de ^{29}Si realizados por Gédeon e colaboradores mostram que Ag^+ possui grande mobilidade no interior de zeólitas X e Y. Os autores observaram que, possivelmente, a adsorção se dê, preferencialmente, nos sítios SII (GÉDEON, 1999).

Estudos realizados por Carl (CARL, 2000), Petunchi (PENTUNCHI, 1992) e Tao Sun (SUN, 1994) e colaboradores mostram que os íons Ag^+ ocupam os sítios SI e SII e um terço dos sítios SI' em zeólita AgY desidratada.

Estudos realizados por Lamberti em zeólitas X e Y mostram que os íons Cu^{2+} ocupam, preferencialmente, os sítios SII. Esse resultado foi confirmado por Carl e Larsen. Esses autores observaram ainda que os cátions Ag^+ e Cu^{2+} podem ser reduzidos por H_2 e oxidados na rede cristalina por O_2 , NO e NO_2 (LAMBERTI, 2000; CARL, 2000).

Estudos de RMN de ^{23}Na realizados por Lim e Grey mostram que a presença de clorofluorcarbonos em zeólita NaY resulta na mobilidade dos cátions Na^+ . Os íons se deslocam dos sítios SI' para a supercavidade em temperaturas próximas a 150°C ; porém, o mesmo não acontece na zeólita NaX (LIM, 2000).

Estudos de difração de raios-x realizados por Kirschhock e colaboradores mostram que, em zeólitas X e Y trocadas com Na^+ , K^+ , Rb^+ e Cs^+ , o sítio SII é ocupado por quase $2/3$ de todas as espécies. Os demais cátions ocupam os sítios SII e SIII (KIRSCHHOCK, 2000).

A posição e a mobilidade dos cátions em zeólitas podem ser investigadas também por meio de metodologias teóricas.

Estudos em nível *ab initio*, realizados por Sauer e colaboradores, utilizando sistemas moleculares de três a seis átomos T, mostram que, após a excitação eletrônica

dos íons Cu^{2+} (singleto para tripleto), ocorre o deslocamento do cátion na rede cristalina (SAUER, 2000).

Essa mesma metodologia foi utilizada por Vayssilov e colaboradores em estudos sobre a posição do cátion Na^+ em sistemas moleculares de seis átomos T. Os autores observaram que, em anéis de seis átomos T, a energia de adsorção do íon é cerca de $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ menor que aquela correspondente à adsorção do íon em anéis de quatro átomos T. Esse resultado pode explicar a preferência do cátion Na^+ pelos sítios SI' e SII. Os autores observaram ainda que a energia necessária para que os íons Na^+ atravessem o plano formado pelos átomos de uma das faces da sodalita é de aproximadamente $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. De acordo com os autores, essa diferença pode explicar a ausência do cátion Na^+ em SII' (VAYSSILOV, 1999).

2.2 – CARBOCÁTIONS

Todas as espécies catiônicas de compostos de carbono são denominadas carbocátions. Os trabalhos de Baeyer, Norris, Kehrman e Gomberg, no final do século 19 e início do século 20, foram pioneiros na caracterização dos primeiros carbocátions: íons triarilcarbênios.

A despeito desses trabalhos, os carbocátions só foram considerados intermediários de reações orgânicas por Hans Meerwein e Van Emster, na década de 20. Os autores concluíram que o rearranjo de Wagner envolvia um intermediário catiônico, ao observarem que a taxa de reação era sensível à constante dielétrica do solvente e

aumentava consideravelmente com a adição de SbCl_5 , SnCl_5 , FeCl_3 , AlCl_3 e SbCl_3 ou HCl seco.

Nessa mesma época, Ingold, Hughes, Whitmore, Bartlett, Nenitzescu, Winstein e outros consolidaram o conceito de intermediário carbocatiônico, a partir do estudo cinético, estereoquímico e dos produtos de reações unimoleculares de substituição nucleofílica e de eliminação (PRAKASH, 1997).

Entretanto, nesses casos, os carbocátions eram quase sempre considerados espécies instáveis e transientes (*short-lived*), pois não podiam ser observados diretamente em solução. Por muito tempo, a observação direta dessas espécies em fase condensada se restringiu aos sais de carbocátions fortemente estabilizados por ressonância, como o cátion trifenilmetila e seus derivados.

A caracterização dos primeiros carbocátions estáveis e persistentes (*long-lived*) ocorreu apenas na década de 60, quando George Olah passou a utilizar solventes fortemente ácidos (superácidos). Nesses meios, a baixa nucleofilicidade dos contra-íons (SbF_6^- , $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$, etc.) permite que os sais de espécies carbocatiônicas menos estáveis sejam isolados e devidamente caracterizados.

Atualmente o termo carbocátion designa tanto as espécies tricoordenadas ou “clássicas” (íons carbênios), que apresentam sexteto eletrônico, estrutura plana e hibridização sp^2 , quanto as espécies hipercoordenadas ou “não-clássicas” (íons carbônios), caracterizadas pelo octeto eletrônico e por ligações de 3 centros e 2 elétrons.

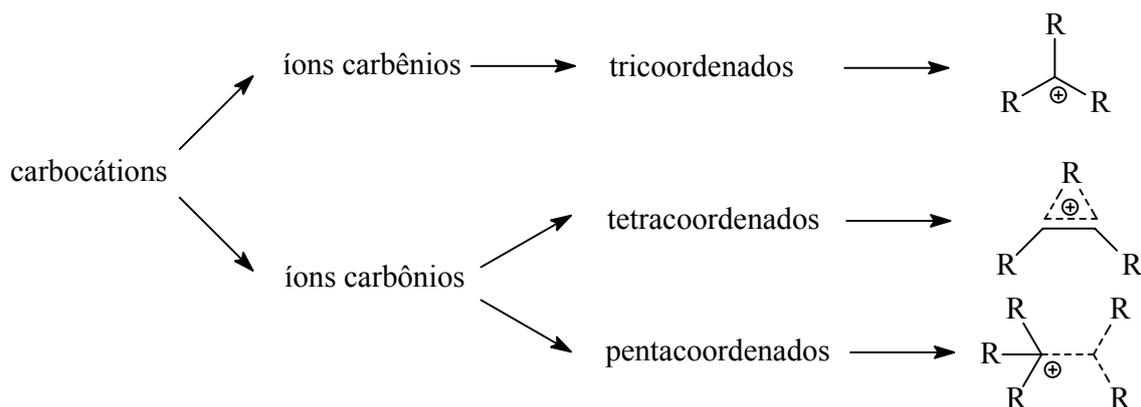


Figura 2.10 – Espécies catiónicas de carbono

Essas duas classes não são mutuamente exclusivas, mas constituem os limites de um “espectro carbocatiônico”, que inclui vários tipos e graus de deslocalização de carga.

Os íons carbênios são importantes em processos eletrofilicos que envolvem sistemas doadores de elétrons π ou n , enquanto os íons carbônios pentacoordenados são importantes em processos que envolvem sistemas doadores de elétrons σ (ligações C-H ou C-C). A capacidade de ligações simples doarem par de elétrons se deve a sua habilidade de formar ligações de três centros e dois elétrons ($3c-2e$).

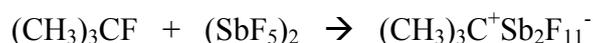
Não há uma diferença fundamental entre reações eletrofilicas de ligações π e σ , exceto que, no primeiro caso, a reação ocorre em condições mais brandas e envolve eletrófilos fracos, enquanto, no segundo caso, são necessários reagentes mais eletrofilicos e condições mais drásticas.

Inúmeras técnicas espectroscópicas são utilizadas na caracterização estrutural de carbocátions estáveis, em fase condensada (em solução ou no estado sólido). As técnicas mais comuns no estudo de carbocátions hipercordenados são

aquelas capazes de discriminar espécies deslocalizadas estáveis de sistemas capazes de rearranjos degenerados rápidos.

A ressonância magnética nuclear (RMN) é uma das ferramentas mais poderosas no estudo de espécies carbocatiônicas. Essa técnica possibilita a caracterização estrutural direta dos carbocátions através de deslocamentos químicos, constantes de acoplamento e do efeito da temperatura sobre o formato das linhas de absorção.

As primeiras observações de carbocátions estáveis em solução se restringiam à RMN de ^1H . Nesse caso, a blindagem dos prótons do íon carbênio é menor, se comparada à blindagem dos prótons no fluoreto de alquila de partida. Além disso, não ocorre acoplamento H-F.



A RMN de ^{13}C se mostrou uma técnica mais útil, pois possibilita a observação direta do centro catiônico. Assim, os deslocamentos químicos e as constantes de acoplamento podem ser correlacionados à geometria e à hibridização do carbocátion em questão.

Se for suficientemente rápido, o rearranjo degenerado de carbocátions pode ser caracterizado pelo efeito da temperatura sobre o espectro de RMN. Em taxas de troca lentas, os sinais do intercâmbio nuclear apresentam absorções distintas. Se a taxa de troca é gradualmente elevada pelo aumento da temperatura, os sinais inicialmente se alargam e eventualmente se sobrepõem.

Além da caracterização de espécies carbocatiônicas por meio da ressonância magnética nuclear, há na literatura trabalhos que utilizam outras técnicas espectroscópicas nas regiões do infravermelho e do ultravioleta, assim como espectroscopia Raman, dentre outras.

Recentemente, os métodos teóricos se tornaram extremamente úteis na caracterização de espécies carbocatiônicas, pois o aumento da capacidade computacional e o desenvolvimento de abordagens teóricas mais sofisticadas permitem que a geometria dos vários carbocátions isoméricos seja discriminada com suficiente precisão.

III

MÉTODOS E MODELOS

3.1 - MÉTODOS

Atualmente, os métodos teóricos, impulsionados pelo advento das ferramentas computacionais, se destacam no estudo das propriedades estruturais, vibracionais e termodinâmicas dos mais variados sistemas moleculares.

Em geral, os métodos teóricos podem ser agrupados em quatro níveis de complexidade: mecânica molecular, semi-empírico, *ab initio* e híbridos.

O menos complexo deles descreve a estrutura molecular em termos de modelos mecânicos, sendo que os átomos são tratados como pequenas massas conectadas por molas, que representam as interações entre esses átomos. Embora, essa abordagem permita uma análise quantitativa das propriedades (energia, momento de dipolo, etc.) dos sistemas moleculares, os resultados obtidos não são satisfatórios em estudos que envolvem reações químicas, uma vez que o tratamento não considera os elétrons presentes nas moléculas. Por outro lado, a mecânica molecular tem se mostrado útil na análise conformacional de sistemas relativamente grandes, como proteínas e macromoléculas.

Os métodos semi-empíricos, por sua vez, descrevem as estruturas moleculares como sistemas formados por elétrons e núcleos. Baseados na abordagem quântica de Schrödinger, que demanda operações matemáticas extremamente

complexas, esses métodos estabelecem uma série de aproximações e utilizam parâmetros empíricos – obtidos por meio de técnicas espectroscópicas ou determinados por métodos *ab initio* – na descrição dos sistemas eletrônicos. Essas aproximações reduzem efetivamente a complexidade dos cálculos e possibilitam o estudo de estruturas moleculares maiores, que não poderiam ser tratadas por métodos *ab initio*. Dentre os métodos semi-empíricos mais utilizados destacam-se: AM1, MNDO, PM3, ZINDO.

O método MNDO (*modified neglect of diatomic overlap*), desenvolvido por Dewar e colaboradores, foi parametrizado de modo que a entalpia de formação padrão ($\Delta H_{f,298}^\circ$), geometria, momento dipolar, energia de ionização de compostos contendo H, C, Al, Si, O, N, F, etc., fosse reproduzida (DEWAR, 1977). Os erros absolutos médios desse método são de 9 kcal.mol⁻¹ em se tratando do calor de formação, 3° em ângulo de ligação, 0,025 Å em comprimento de ligação, 0,35 D em momento de dipolo e 0,5 eV em potencial de ionização (NANDA, 1980).

3.1.1 – MÉTODOS *ab initio*

O estudo das propriedades de sistemas moleculares em nível *ab initio* baseia-se na descrição de uma partícula por meio de sua função de onda, obtida a partir da equação introduzida em 1926 por Erwin Schrödinger.

$$\left(\frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V \right) \Psi(\vec{r}, t) = \frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad [3.1]$$

Nessa equação m representa a massa da partícula, h a constante de Plank, V o potencial onde a partícula se move e Ψ a função de onda, cujo produto $\Psi\Psi^*$ ($|\Psi|^2$) é interpretado, segundo Born, como a densidade de probabilidade e $|\Psi|^2 dx dy dz$ como a probabilidade de se encontrar a partícula num dado volume infinitesimal.

Se o potencial V independe do tempo t , Ψ , após uma separação de variáveis, reduz-se ao produto de uma função espacial por uma função de tempo $\Psi(r,t)=\psi(r)\tau(t)$, onde $\psi(r)$ representa estados estacionários da partícula.

Substituindo-se $\Psi(r,t)$ pelo produto de funções na equação 3.1, obtém-se a equação de Schrödinger independente do tempo:

$$H\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \quad [3.2]$$

onde E representa a energia da partícula e H o operador Hamiltoniano, dado por:

$$H = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V \quad [3.3]$$

Na descrição de sistemas moleculares, H inclui dois termos que correspondem à energia cinética de todas as partículas que compõe a molécula e à energia potencial resultante das interações coulômbicas entre cada par dessas partículas.

$$H \equiv K + V, \quad [3.4]$$

onde K é dado por:

$$K = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2} \sum_k \frac{1}{m_k} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \right) = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2} \sum_k \frac{\nabla_k^2}{m_k} \quad [3.5]$$

e V por:

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[- \sum_i^N \sum_I^M \left(\frac{Z_I e^2}{\Delta r_{iI}} \right) + \sum_i^N \sum_{i>j}^N \left(\frac{e^2}{\Delta r_{ij}} \right) + \sum_I^M \sum_{I>J}^M \left(\frac{Z_I Z_J e^2}{\Delta r_{IJ}} \right) \right] \quad [3.6]$$

O primeiro termo de V corresponde às interações atrativas elétron-núcleo, enquanto o segundo e terceiro termo correspondem respectivamente às interações repulsivas elétron-elétron e núcleo-núcleo.

O Hamiltoniano completo de uma estrutura molecular qualquer é dado por:

$$H = K^{electr}(\vec{r}) + K^{nucl}(\vec{R}) + V^{electr-nucl}(\vec{R}, \vec{r}) + V^{electr-electr}(\vec{r}) + V^{nucl-nucl}(\vec{R}) \quad [3.7]$$

O termo associado à energia cinética dos núcleos pode ser negligenciado, utilizando-se a aproximação de Born-Oppenheimer, que separa o movimento de núcleos e elétrons, em razão da diferença de massa – os núcleos são pelo menos 1800 vezes mais pesados que os elétrons (átomo de hidrogênio). Conseqüentemente, a estrutura molecular reduz-se ao movimento dos elétrons no campo potencial dos núcleos fixos no espaço.

A despeito dessa simplificação, existem poucos problemas para os quais a equação de Schrödinger apresenta uma solução analítica. Essa limitação matemática é resultado das interações intereletrônicas presentes em sistemas com mais de um elétron.

Todavia, é possível contorná-la de diversos modos; os quais constituem os diferentes métodos *ab initio* existentes.

Por exemplo, as interações elétron-elétron foram consideradas em termos de densidade eletrônica média. Nessa abordagem, conhecida como teoria do campo autoconsistente (SCF, *self consistent field*), supõe-se que o potencial sobre cada elétron é causado pelo núcleo e pela densidade eletrônica média dos demais elétrons.

No tratamento quântico de estruturas moleculares, a teoria do campo autoconsistente de Hartree-Fock-Roothaan é a mais utilizada. Nessa teoria, decompõem-se a função de onda multieletrônica e multinuclear, ψ , em termos de funções de ondas espaciais monoelétrônicas e multicêntricas (ϕ_1, ϕ_2, \dots), denominadas orbitais.

$$\psi(\{\vec{r}_i\}) = \phi_1(\vec{r}_1) \cdot \phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_N(\vec{r}_N) \quad [3.8]$$

Todavia, essa decomposição drástica mostra-se inadequada, pois a função de onda resultante é simétrica e não incorpora o spin eletrônico.

O problema pode ser contornado escrevendo-se a função de onda como um determinante (determinante de Slater), cuja diagonal principal representa o produto de spin-orbitais; ou seja, funções de onda que incorporam o spin eletrônico.

$$\Phi = \Psi_{\text{espacial}} * \Psi_{\text{spin}} \quad [3.9]$$

Na prática, os orbitais moleculares são decompostos linearmente em funções de base gaussianas, que simplificam significativamente os cálculos moleculares.

Existem diversas funções de base ou, simplesmente, bases, escolhidas em função do tamanho, do sistema molecular ou da propriedade estudada. Algumas das funções de base utilizadas em cálculos *ab initio* estão relacionadas na tabela 3.1 (DAVIDSON, 1986).

Tabela 3.1 – Tipos mais comuns de base utilizadas em cálculos *ab initio*.

Base	Tipo de base	Modo de descrição dos orbitais atômicos
STO-3G	mínima	1 função de base com 3 primitivas gaussianas por orbital
3-21G	duplo zeta “split valence”	<u>caroço</u> : 1 função de base com 3 primitivas gaussianas <u>valência</u> : 2 funções de base, uma com 3 primitivas gaussianas e outra com apenas 1
4-31G	duplo zeta “split valence”	<u>caroço</u> : 1 função de base com 4 primitivas gaussianas <u>valência</u> : 2 funções de base, uma com 3 primitivas gaussianas e outra com apenas 1
6-31G	duplo zeta “split valence”	<u>caroço</u> : 1 função de base com 6 primitivas gaussianas <u>valência</u> : 2 funções de base, uma com 3 primitivas gaussianas e outra com apenas 1
6-31++G(<i>d,p</i>)	duplo zeta “split valence”	6-31G com funções difusas e com polarização
6-31G(3 <i>df</i> ,3 <i>pd</i>)	duplo zeta “split valence”	6-31G com polarização incluindo funções três grupos de funções d e um f para átomos pesados e 3 grupos de funções p e uma d para átomos de hidrogênio.
DZ(P)	duplo zeta	2 funções de base por orbital (+ funções polarização)
TZ(P)	triplo zeta	3 funções de base por orbital (+ funções polarização)

Na descrição de estruturas moleculares com pouca rigidez como, por exemplo, complexos π , ou de interações do tipo dipolo-dipolo e ligação hidrogênio, é importante permitir que as nuvens eletrônicas dos átomos envolvidos sejam capazes de sofrer distorções. Nesse caso, é necessário adicionar funções com momento angular

superior aos normalmente utilizados; por exemplo, descrever o átomo de hidrogênio com orbitais s e p e o átomo de carbono com orbitais s , p e d .

Do mesmo modo, no tratamento de estados excitados e ânions são necessários orbitais mais “difusos” na descrição dos elétrons mais afastados do núcleo. Nesse caso, deve-se incluir funções de base de mesmo momento angular, porém com expoentes menores que resultam em gaussianas com maior extensão radial (FORESMAN, 1996).

A maior parte dos cálculos realizados neste trabalho utilizou a base 6-31G(d,p), que descreve, respectivamente, o átomo de hidrogênio e os demais átomos com orbitais p e d , além daqueles já incluídos na base 6-31G.

A descrição dos elétrons de átomos pesados (número atômico elevado) exige um número grande de funções de base, além dos efeitos relativísticos que se tornam importantes. Por essa razão, há um aumento expressivo da complexidade e do custo computacional associados aos cálculos de sistemas moleculares que incluem átomos pesados.

Por outro lado, sabe-se que os elétrons das camadas eletrônicas internas de átomos pesados, conhecidos como elétrons de caroço, não representam perturbações expressivas ao sistema molecular. Assim, é possível reduzir o tamanho dos cálculos, considerando-se apenas os elétrons da camada de valência.

Em um átomo K , que apresenta número atômico Z_K e N_K^C elétrons de caroço, o número total de elétrons de valência é dado por: $z_K = Z_K - N_K^C$. A interação de um elétron com os núcleos e os N_K^C elétrons de caroço pode ser calculada substituindo-se o componente monoelétrônico do hamiltoniano pela expressão:

$$H^{PS}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_K \frac{Z_K}{r_{iK}} + \sum W_K^{PS}(r_{iK}) \quad [3.10]$$

O termo W_K^{PS} corresponde ao operador que representa a interação de um elétron de valência com os elétrons de caroço. Esse operador é conhecido como pseudopotencial ou potencial efetivo dos elétrons de caroço. O pseudopotencial depende de parâmetros determinados para cada átomo, de modo que os resultados de um cálculo Hartree-Fock, levando-se em conta todos os elétrons, sejam reproduzidos da melhor forma possível.

Alguns dos sistemas moleculares estudados neste trabalho envolvem átomos pesados como Ag e Cu. Nesses casos, os elétrons de caroço foram descritos pelo pseudopotencial LANL2DZ e os elétrons de valência pela função de base 6-31G(*d,p*) (DUNNING, 1976).

3.1.1.1 – TEORIA DE PERTURBAÇÃO DE MOLLER-PLESSET

A teoria do campo autoconsistente desenvolvida por Hartree, Fock e Roothaan não considera as interações intereletrônicas instantâneas. Conseqüentemente, em termos absolutos, a energia total geralmente apresenta erros da ordem de 0,5% (LEVINE, 1991).

Apesar do grande avanço proporcionado por essa abordagem, foram desenvolvidos outros métodos teóricos que recuperam a parcela de energia relativa às interações intereletrônicas diretas, isto é, os efeitos de correlação eletrônica; entre os

quais se destacam: interação de configurações (CI), multiconfiguracional (MCSCF, *multiconfigurational self-consistent field*), teoria de perturbação de Møller-Plesset (MP2, MP3, MP4, etc.) e *Coupled-Cluster* (CC).

A teoria de perturbação de Møller-Plesset adiciona, qualitativamente, excitações de ordem superiores à função de onda Hartree-Fock como uma correção não iterativa. Essa teoria se baseia na divisão do hamiltoniano em duas partes.

$$H = H_0 + \lambda V, \quad [3.11]$$

em que, H_0 representa o hamiltoniano não perturbado e V uma perturbação (nesse caso, a repulsão eletrônica: $V=1/r_{12}$) aplicada ao H_0 e modulada por λ . Por hipótese, o termo perturbacional não deve ser significativo em relação ao H_0 . Desse modo, a função e a energia podem ser expressa como uma série de potências de V , utilizando-se o parâmetro λ :

$$\Psi = \Psi_0 + \lambda\Psi^{(1)} + \lambda^2\Psi^{(2)} + \lambda^3\Psi^{(3)} + \dots \quad [3.12]$$

$$E = E_0 + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots \quad [3.13]$$

Substituindo-se os termos Ψ e E na equação de Schrödinger independente do tempo, obtêm-se:

$$(H_0 + \lambda V)(\Psi_0 + \lambda\Psi^{(1)} + \lambda^2\Psi^{(2)} + \dots) = (E_0 + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots)(\Psi_0 + \lambda\Psi^{(1)} + \lambda^2\Psi^{(2)} + \dots) \quad [3.14]$$

A partir dessa equação é possível obter uma série de relações, que representam, sucessivamente, as ordens da perturbação:

$$\lambda^0 \quad (H_0 - E^{(0)})\Psi^{(0)} = 0 \quad [3.15]$$

$$\lambda^1 \quad (H_0 - E^{(0)})\Psi^{(1)} = (E^{(1)} - V)\Psi^{(0)} \quad [3.16]$$

$$\lambda^2 \quad (H_0 - E^{(0)})\Psi^{(2)} = (E^{(1)} - V)\Psi^{(1)} + E^{(2)}\Psi^{(0)} \quad [3.17]$$

Em se tratando da teoria de perturbação de Møller-Plesset, H_0 é definido como a soma dos operadores de Fock.

$$H_0 = \sum_i \hat{F}^i \quad [3.18]$$

É possível mostrar que a energia Hartree-Fock (E^{HF}) é dada por:

$$E^{\text{HF}} = E^{(0)} + E^{(1)}, \quad [3.19]$$

uma vez que $H_0 + \lambda V$ representa o hamiltoniano completo de Hartree-Fock.

A energia pode ser truncada em qualquer ordem, de modo que parte da correlação eletrônica seja recuperada. As correções relativas à correlação eletrônica são obtidas a partir da segunda ordem, uma vez que o método Hartree-Fock leva em conta correções de primeira ordem. Por isso, os métodos são denominados MP2 (correções de segunda ordem), MP3 (correções de terceira ordem), MP4 (correções de quarta ordem), etc. A correção de segunda ordem é dada por:

$$E^{(2)} = -\sum_i \frac{|\langle \Psi^{(0)} | V | \Psi_i \rangle|^2}{E_i - E^{(0)}} \quad [3.20]$$

Deve-se ressaltar que os efeitos associados à perturbação devem ser recuperados em ordens de correções baixas. Caso contrário, a hipótese, segundo a qual a perturbação λV deve ser pequena em relação ao H_0 , não é apropriada, assim como as correções de energia.

3.1.2 – TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT)

Uma alternativa aos métodos baseados na aproximação de Hartree-Fock fundamenta-se na teoria do funcional da densidade (DFT, *Density Functional Theory*). Essa abordagem, sugerida originalmente por Thomas, Fermi e Dirac, baseia-se no fato de que as propriedades de um sistema eletrônico qualquer no estado fundamental são determinadas pela densidade eletrônica (ρ). Por exemplo, a energia de um sistema eletrônico qualquer em seu estado fundamental é um funcional de ρ . A prova formal de que esse funcional existe, e é único para um dado estado fundamental, foi dada somente em 1964 por Hohenberg e Kohn (HOHENBERG, 1964).

Essa abordagem é fundamentalmente distinta daquela desenvolvida por Hartree-Fock, pois substitui a função de onda multi-eletrônica pela densidade eletrônica como quantidade física fundamental. Sua popularização, nos últimos anos, se deve ao fato de que ela trata a correlação eletrônica com baixo custo computacional, possibilitando o estudo de sistemas moleculares maiores.

Embora a demonstração formal desenvolvida por Hohenberg e Kohn não estabeleça a forma analítica do funcional de densidade eletrônica para um sistema eletrônico qualquer, é possível obtê-lo em termos de orbitais monoelétrônicos e multicêntricos semelhantes aos estabelecidos por Hartree-Fock-Rootham, em sua teoria do campo autoconsistente, e reduzir o termo relativo à energia associada a correlação eletrônica a um funcional (E^{XC}) que depende de ρ .

Na prática existem diversas aproximações para o funcional E^{XC} , desenvolvidos em termos de integrais que envolvem apenas densidades de spins e seus gradientes.

$$E^{XC} = \frac{1}{2} \int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d\tau \quad [3.21]$$

O funcional E_{XC} é usualmente dividido em dois termos, também funcionais da densidade eletrônica, denominados termo de troca (E^X , interações de elétrons de mesmo *spin*) e de correlação (E^C , *spins* misturados).

$$E^{XC} = E^X + E^C \quad [3.22]$$

Os termos E^X e E^C são estabelecidos a partir da parametrização de expressões analíticas, de dados experimentais termodinâmicos ou métodos teóricos mais precisos. Esses funcionais podem ser de dois tipos: funcionais locais (LDA, *local density approximation*), que dependem apenas de ρ ; ou não locais (GGA, *generalized gradient approximation*), se forem função de ρ e de seu gradiente $\nabla\rho$.

Além dos funcionais baseados nas aproximações LDA e GGA, existem ainda os funcionais híbridos, obtidos a partir da “mistura” de funcionais de troca e de correlação. A tabela 2.3 relaciona alguns funcionais comuns em cálculos DFT. O funcional híbrido mais comum é o B3LYP, em que o termo de troca é dado pelo funcional de Becke e o termo de correlação não local é dado pelo funcional de Lee, Yang e Parr (BECKE, 1988; LEE, 1988).

O êxito dos métodos DFT no tratamento de sistemas moleculares depende significativamente do funcional utilizado na descrição dos termos de troca e de correlação. Alguns resultados obtidos utilizando-se funcionais baseados na aproximação LDA não são satisfatórios, pois superestimam a energia de correlação e de troca de alguns átomos. Por outro lado, os funcionais que utilizam aproximações não locais (GGA) são mais eficientes na descrição desses sistemas (ZIEGLER, 1991).

Uma desvantagem importante associada aos métodos DFT se deve à não inclusão de interações dispersivas (forças de London ou de van der Waals). Essas interações resultam dos dipolos instantâneos que surgem durante as flutuações de densidade eletrônica. O dipolo instantâneo pode induzir um dipolo em um átomo vizinho, provocando um efeito indutivo atraente.

Alguns funcionais populares como BLYP e B3LYP, por exemplo, geralmente subestimam a energia de interações dispersivas em relação aos resultados experimentais ou teóricos (MP2 e CC). Porém, alguns funcionais não locais, como PW91 (Perdew-Wang), PB (aproximação de Becke e expressão de Perdew para a correlação) e PBE (funcional meta-GGA de Perdew, Burke e Ernzerhof), apresentam resultados mais satisfatórios na descrição dessas interações (PERDEW, 1996).

Tabela 3.2 - Alguns funcionais utilizados em cálculos DFT.

Funcional	Natureza	Expressão do Funcional
LSDA (X _a)	troca, local	$E_{LDA}^X = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3} d\tau$
Becke 88	troca, não local	$E_{Becke88}^X = E_{LDA}^X - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} x^2}{(1 + 6\gamma \sinh^{-1} x)} d\tau$ $x = \rho^{-4/3} \cdot \nabla \rho \quad \therefore \quad g = 0.0042 \text{ hartree}$
Perdew/Wang 1991	correlação, local	$E_{PW91}^C = \int \rho \varepsilon_c(r_s(\rho(\vec{r})), \xi) d\tau$ $r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{1/3} \quad \therefore \quad \xi = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta}$

3.1.3 – MÉTODOS HÍBRIDOS QM-MM

Apesar dos avanços alcançados nas últimas décadas, a descrição teórica de sistemas químicos complexos ainda constitui um desafio. Em razão do elevado custo computacional, os métodos teóricos mais sofisticados (*ab initio* e DFT) se restringem à descrição de reações e processos eletrônicos que envolvem apenas moléculas pequenas.

Por outro lado, os processos mais comuns em sistemas biológicos e catalíticos envolvem centenas ou até mesmo milhares de átomos. Nesse caso, o tratamento clássico também não se aplica, pois os campos de força desenvolvidos em Mecânica Molecular são incapazes de descrever fenômenos que envolvem a formação ou a quebra de ligações químicas.

Uma alternativa é reduzir o sistema químico, substituindo-lhe as partes pouco importantes por grupos menores, de modo que os métodos teóricos mais sofisticados possam ser aplicados. Em alguns casos, porém, o sistema como um todo é importante na descrição dos processos locais. Em reações catalisadas por enzimas ou sólidos ácidos, por exemplo, todo o complexo catalítico é responsável pelo arranjo adequado do sítio ativo; além disso, pode haver alterações conformacionais importantes durante a reação, e que não são consideradas em modelos representativos do complexo catalítico. Em face dessas questões, os sistemas biológicos e catalíticos não podem ser descritos pelos métodos relacionados anteriormente.

O desenvolvimento de ferramentas teóricas capazes de descrever tais sistemas tem avançado significativamente nos últimos anos. Os métodos híbridos constituem uma abordagem bastante promissora. Em geral, essa abordagem integra métodos teóricos mais sofisticados (*ab initio* ou DFT) e métodos teóricos mais simples (mecânica molecular ou semi-empírico) no tratamento de sistemas moleculares complexos. Usualmente, os átomos circunscritos ao sítio ativo são descritos por métodos mais simples, enquanto os métodos *ab initio* e DFT são reservados aos átomos diretamente envolvidos no processo químico.

No esquema híbrido QM-MM (*Quantum Mechanics-Molecular Mechanics*), os átomos diretamente envolvidos nos processos químicos são descritos pela mecânica quântica (QM), enquanto os demais átomos são descritos classicamente (MM). A energia total do sistema é dada por:

$$E_{TOTAL} = E_{MM} + E_{QM} + E_{QM/MM} \quad [3.23]$$

Os dois primeiros termos são determinados pelos procedimentos estabelecidos, respectivamente, na abordagem clássica (Mecânica Molecular) e quântica (*ab initio* ou DFT). O terceiro termo representa as interações entre os átomos que compõe as duas regiões.

O tratamento clássico decompõe as interações não específicas nos componentes eletrostático e de curto alcance (forças de van der Waals). Esse mesmo esquema é aplicado às interações não específicas entre as duas regiões. O operador Hamiltoniano completo que descreve essas interações é dado por:

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_o} \left[\sum_i^N \sum_I^M \left(\frac{Z_I e^2}{\Delta r_{iI}} \right) + \sum_i^N \sum_{i>j}^N \left(\frac{e^2}{\Delta r_{ij}} \right) + \sum_I^M \sum_{I>J}^M \left(\frac{Z_I Z_J e^2}{\Delta r_{IJ}} \right) \right] \quad [3.24]$$

em que as constantes C12 e C6 representam parâmetros de Lennard-Jones, cujo potencial descreve as interações de van der Waals.

Os principais problemas dessa abordagem se restringem ao tratamento dado às interações entre essas duas regiões.

As interações eletrostáticas podem ser incluídas, de acordo com Bakowies and Thiel, de três modos distintos: inclusão mecânica, eletrostática e polarizada. Na primeira descrição, as interações entre as duas regiões são omitidas ou tratadas classicamente pelo modelo de carga pontual. Na inclusão eletrostática, a região tratada classicamente é incorporada pelo operador Hamiltoniano, que descreve a região descrita pela mecânica quântica, como uma distribuição de carga externa. Na terceira descrição,

a polaridade da região tratada classicamente é responsável pela distribuição de carga na outra região (BAKOWIES, 1996).

A escolha dos parâmetros de Lennard-Jones que descrevem as interações de van der Waals entre os átomos que compõem as duas regiões não é consensual. Alguns autores recomendam um escalonamento dos parâmetros tradicionais, conforme o caso.

Outra questão importante se refere à escolha dos átomos que definem a fronteira entre as duas regiões (*link atoms*). Nesse caso, a escolha não pode redundar em espécies com propriedades químicas distintas do sistema original. Outro aspecto importante é a escolha das partes que serão descritas pela mecânica clássica ou quântica.

3.1.4 – ONIOM

O método ONIOM constitui outra alternativa bastante promissora. Essa abordagem, desenvolvida por Morokuma e colaboradores, inclui uma divisão em multicamadas ou *layers*, que permite a utilização de níveis teóricos distintos na descrição de diferentes partes do sistema químico. Em geral, os átomos que compõem o *high-layer* (camada alta) são descritos por métodos *ab initio* ou DFT, os átomos que compõem o *medium-layer* (camada média) são descritos por métodos semi-empíricos e os átomos que compõem o *low-layer* (camada baixa) são descritos por campos de força (MOROKUMA, 1995).

Essa abordagem incorpora gradientes e derivadas segundas analíticas, que possibilitam o cálculo de propriedades como frequências vibracionais. Desse modo, é

possível determinar a estrutura de espécies intermediárias e transientes (estados de transição).

Em um cálculo envolvendo duas camadas (*two layer*), por exemplo, a energia total do sistema é dada por três cálculos independentes:

$$E_{TOTAL}^{ONIOM(HIGH:LOW)} = E_{model}^{high} + E_{real}^{low} - E_{model}^{low} \quad [3.25]$$

A energia do sistema como um todo (E_{real}) é determinada apenas no nível baixo (*low*), enquanto a energia do modelo (E_{model}), constituído pelos átomos que fazem parte da região descrita pelo nível alto (*high*) e pelos átomos utilizados na supressão de possíveis valências livres na fronteira entre as duas regiões (*link atoms*), é determinada tanto por métodos quânticos (QM) quanto por métodos clássicos (MM). A posição dos átomos que suprimem as valências livres na fronteira entre as duas regiões do sistema é definida em termo das posições dos átomos no sistema real.

O gradiente de energia é dado por:

$$\frac{\partial E^{ONIOM}}{\partial q} = \frac{\partial E_{model}^{high}}{d\partial} J + \frac{\partial E_{real}^{low}}{\partial q} - \frac{\partial E_{model}^{low}}{\partial q} J, \quad [3.26]$$

em que J é o jacobiano que converte as coordenadas do modelo para as coordenadas do sistema real, possibilitando a otimização e cálculos de frequências vibracionais.

A maior parte dos cálculos realizados neste trabalho envolveu o método ONIOM disponível no programa Gaussian 98 (FRISCH *et al.*, 2001). Nesses casos, o

sistema molecular foi dividido em duas camadas ou *layers*, de modo que os átomos que fazem parte da camada alta (*high layer*) foram descritos por métodos quânticos (DFT e MP2) e os átomos que fazem parte da camada baixa (*low layer*) foram descritos pelo método semiempírico MNDO.

3.1.5 – PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

As propriedades termodinâmicas de um gás ideal dependem de sua energia interna (U), das frequências vibracionais e da geometria de equilíbrio.

U é determinado durante os cálculos de energia ou de *otimização* de geometria; as vibrações, porém, são ignoradas. Nesse caso, os valores calculados correspondem apenas à energia interna (U) do sistema molecular, considerando-se os núcleos fixos, em razão da aproximação de Born-Oppenheimer. Porém, os núcleos permanecem em movimento, mesmo a zero Kelvin (zero absoluto). Nessa temperatura, a energia correspondente ao primeiro nível vibracional do sistema molecular, usualmente conhecida como energia do ponto zero (ZPE, *zero-point energy*), é dada por:

$$E_{vib}(0K) = ZPE = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\alpha} h \nu_i \quad [3.27]$$

em que $i = 1, 2, \dots, \alpha$ -ésimo modo normal de vibração e ν_i são as frequências associadas aos modos vibracionais. Considerando-se a energia do ponto zero, a energia do sistema molecular é dada por:

$$E_{\text{elctr}}(0) = U + \text{ZPE} \quad [3.28]$$

Em uma temperatura específica, a energia interna do sistema molecular é dada por:

$$E(T) = E_{\text{elctr}}(0) + E_{\text{vib}}(T) + E_{\text{rot}}(T) + E_{\text{transl}}(T), \quad [3.29]$$

enquanto a entalpia é dada por:

$$H(T) = E(T) + pV, \quad [3.30]$$

Nessa expressão, o termo pV se refere ao trabalho de expansão realizado pelo sistema. Se considerarmos a aproximação de gás ideal ($pV = nRT$):

$$H(T) = E(T) + nRT \quad [3.31]$$

A entropia do sistema, por sua vez, é dada por:

$$S(T) = S_{\text{elctr}}(0) + S_{\text{vib}}(T) + S_{\text{rot}}(T) + S_{\text{transl}}(T) \quad [3.32]$$

A partir dos valores de $H(T)$ e $S(T)$, pode-se determinar a energia de Gibbs, visto que:

$$\Delta G(T) = \Delta H(T) - T \cdot \Delta S(T), \quad [3.33]$$

e a constante de equilíbrio, uma vez que:

$$K_{eq}(T) = \exp(-\Delta G^\circ/RT) \quad [3.34]$$

Essas equações foram utilizadas nos cálculos das energias associadas aos diversos processos estudados neste trabalho a partir de dados obtidos pelo programa Gaussian 98 (FRISCH, 2001).

3.2 – MODELOS

A maior parte dos cálculos realizados neste trabalho envolveu dois sistemas moleculares distintos: os modelos T₃₀ e T₄₈ (T representa um átomo de silício ou alumínio), mostrados na figura 3.1. Ambos foram destacados da estrutura original da zeólita Y (disponível no catálogo da *international zeolite association*: www.isa-online.org), substituindo-se as valências livres por átomos de hidrogênio, de modo que o modelo T₃₀ é formado por 102 átomos (Si₃₀O₄₈H₂₄) e corresponde a uma unidade sodalítica acoplada a um prisma hexagonal, enquanto o modelo T₄₈ é formado por 168 átomos (Si₄₈O₇₂H₄₈) e corresponde à supercavidade da zeólita Y. Antes de qualquer cálculo, a geometria de ambos os modelos foi completamente otimizada em nível semi-empírico, utilizando-se o método MNDO.

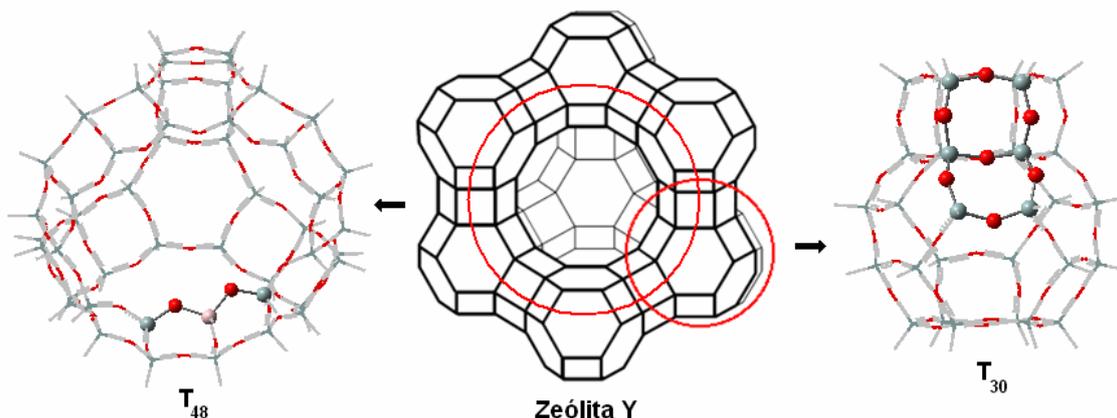


Figura 3.1 – Modelos T_{30} e T_{48} .

Em se tratando dos cálculos que envolveram métodos híbridos (ONIOM), os modelos T_{30} e T_{48} foram divididos em duas camadas ou *layers*. A camada alta (*high layer*) do modelo T_{30} (em destaque na figura 3.1), formada por dois anéis de quatro átomos T acoplados, corresponde ao sítio de adsorção SIII da zeólita Y. A camada alta do modelo T_{48} (em destaque na figura 3.1) é formada três átomos T. Em geral, os átomos da camada alta de ambos os modelos foram descritos por métodos quânticos (DFT e MP2), enquanto os demais (camada baixa ou *low layer*) foram descritos pelo método semi-empírico MNDO.

Alguns cálculos envolveram sistemas moleculares menores: os modelos T_3 e T_6 . Ambos foram obtidos a partir dos modelos T_{30} (T_6) e T_{48} (T_3), destacando-se os átomos que fazem parte da camada alta e substituindo-se as valências livres por hidrogênio (Si) ou grupos hidroxila (Al).

Deve-se ressaltar que, durante os cálculos de otimização, nenhuma restrição foi imposta à geometria dos sistemas moleculares considerados neste trabalho. Além disso, foram utilizados em todos os cálculos os algoritmos, métodos e critérios de convergência *default* disponíveis no programa Gaussian 98 (Frisch, 2001).

IV

ACIDEZ EM ZEÓLITAS

4.1 – INTRODUÇÃO

A atividade catalítica das zeólitas é atribuída aos sítios ácidos, distribuídos aleatoriamente em sua superfície. Em geral, esses materiais não apresentam um único tipo de acidez, uma vez que em sua superfície pode haver tanto sítios ácidos de Brønsted quanto de Lewis. Alguns autores consideram, ainda, a existência de sítios superácidos, quando ocorre um sinergismo entre os sítios ácidos de Brønsted e de Lewis, conforme ilustra a figura 4.1 (CORMA, 1990).

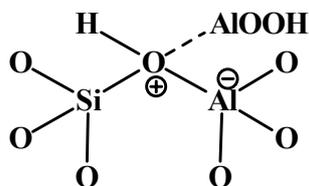


Figura 4.1 – Sítio superácido em zeólitas.

Deve-se considerar ainda que a força dos sítios ácidos varia na superfície do catalisador e depende de inúmeros fatores. A SAR de rede, a presença de EFAL, a temperatura de pré-tratamento, o teor residual de sódio, etc., influenciam significativamente a acidez e, conseqüentemente, a atividade catalítica desses materiais.

A determinação da acidez de sólidos constitui um dos principais problemas da catálise heterogênea. As técnicas mais utilizadas na caracterização da acidez de

zeólitas se baseiam na adsorção de moléculas sonda. A interação dessas moléculas com os sítios ácidos é monitorada espectroscopicamente (IV e RMN), e sua intensidade é tomada como medida da força ácida, e, em muitos casos, como medida da atividade catalítica.

Entretanto, nem sempre é possível estabelecer uma correlação entre força ácida e atividade catalítica; ou seja, acidez elevada não representa, necessariamente, um desempenho catalítico da mesma magnitude. Além disso, não há um consenso na literatura sobre as técnicas de caracterização da acidez de sólidos ácidos.

Neste trabalho, a acidez de zeólitas se torna uma questão fundamental, na medida em que a estabilidade de espécies eletrofílicas, entre as quais se incluem os carbocátions, depende significativamente da acidez do meio. Além disso, a caracterização da acidez de Brønsted e de Lewis constitui uma forma de validação dos modelos e métodos teóricos utilizados, tendo-se em vista seu o objetivo principal: o estudo das espécies envolvidas nas reações catalisadas por zeólitas. Por outro lado, a caracterização da acidez de Brønsted e de Lewis e dos efeitos atribuídos à presença de EFAL e de cátions metálicos é importante na compreensão dos mecanismos associados à acidez de sólidos e, em particular, de zeólitas.

4.2 – ENERGIA DE DESPROTONAÇÃO

A acidez de Brønsted de moléculas em fase gasosa é usualmente definida em termos da energia necessária à remoção do próton (DE, em inglês *deprotonation*

energy). Os valores de DE são determinados pela quantificação das espécies envolvidas no equilíbrio da reação de desprotonação e por estimativas de entropia.



Com base nessa definição, é possível estabelecer uma correlação entre a energia de desprotonação e a estabilidade relativa do sítio ácido (HA) e de sua respectiva base conjugada (A⁻).

Os métodos experimentais freqüentemente utilizados na caracterização da acidez de moléculas em fase gasosa não podem ser aplicados aos sólidos ácidos. Além disso, as metodologias que se baseiam na adsorção de moléculas sondas são controversas, e os resultados dependem do procedimento experimental, das moléculas utilizadas e da referência da escala de acidez. Em face dessas limitações, a caracterização da acidez de sólidos ainda se constitui um desafio.

Embora tenham se tornado rotina na caracterização da acidez de moléculas em fase gasosa nas últimas décadas, os métodos teóricos mais sofisticados ainda se limitam aos sólidos cujas estruturas cristalinas podem ser substituídas por um modelo finito restrito ao sítio catalítico. Ainda que tenha contribuído de modo expressivo para o conhecimento da acidez de zeólitas, essa simplificação não é capaz de discriminar a acidez de sítios ácidos de Brønsted em ambientes cristalográficos distintos, pois não considera as restrições impostas pela estrutura cristalina e as interações de longo alcance do sólido.

Essas limitações podem ser contornadas pela inclusão de condições de contorno periódicas ao modelo finito, de modo que as dimensões do sistema molecular

sejam reduzidas às de uma cela unitária do cristal, que se repete indefinidamente. Porém, em se tratando de zeólitas, a extensão da cela unitária e a ausência de simetria que se verifica nas proximidades dos sítios ácidos de Brønsted restringem os cálculos àquelas estruturas que apresentam poucos átomos por cela unitária. Em geral, a aplicação dessa abordagem àquelas zeólitas que apresentam dimensões de cela unitária equivalentes às da zeólita ZSM-5, por exemplo, ainda não é computacionalmente exequível.

Os métodos híbridos constituem uma alternativa bastante promissora, pois, além incluírem os efeitos supracitados, possibilitam que abordagens teóricas mais sofisticadas sejam utilizadas na descrição dos átomos que fazem parte do sítio ácido de Brønsted. De acordo com trabalhos recentes, os resultados que se baseiam nesses métodos, além de satisfatórios, são equivalentes àqueles determinados experimentalmente (SILLAR, 2004).

Em se tratando da zeólita Y, os resultados mostram que a estabilidade relativa dos quatro sítios ácidos de Brønsted depende do nível teórico utilizado na descrição do sistema molecular. Em geral, os métodos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) apresentam resultados satisfatórios, conforme mostra a tabela 4.1 (DELLEY, 1999). Com efeito, os sítios ácidos de Brønsted em O_1 e O_3 são os mais estáveis, sendo, por essa razão, os sítios efetivamente ocupados, conforme atestam estudos experimentais de difração de nêutrons (JIRAK, 1980).

Tabela 4.1 – Estabilidade relativa dos sítios ácidos de Brønsted em zeólita Y*.

Método	O₁	O₂	O₃	O₄
Empirical shell model potential	0	3,5	-1,3	4,4
Ab initio shell model potential	0	2,2	-2,1	4,6
DFT shell model potential	0	1,4	-2,7	3,3
Embedded cluster	0	6,9	1,1	5,4
Periodic DFT/VWN//DNP/DFT/VWN/DNP	0	2,6	0,8	2,1
Periodic DFT/GGA/DNP//DFT/VWN/DNP	0	2,3	1,2	1,9
Fração ocupada (experimental)	0,23	0	0,34	0

* Valores em kcal.mol⁻¹.

As frequências associadas ao estiramento da ligação OH podem ser determinadas a partir da análise vibracional das estruturas *otimizadas* e, de acordo com a tabela 4.2, os valores são equivalentes àqueles determinados experimentalmente (DELLEY, 1999).

Tabela 4.2 – Frequências vibracionais* correspondentes ao estiramento da ligação O-H.

Nível Teórico	O₁	O₂	O₃	O₄
Empirical shell model potential	3772	3702	3736	3751
DFT shell model potential	3723	3602	3644	3673
Embedded cluster	4003	3897	3872	3989
DFT/VWN/DNP	3731	3645	3606	3706
Experimental	3787	-	3707	-

* Valores em cm⁻¹.

4.2.1 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

As figuras 4.2 e 4.3 mostram as estruturas do sítio ácido de Brønsted em O_1 correspondentes, respectivamente, aos modelos T_{30} e T_{48} determinadas com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(*d,p*):MNDO). A tabela 4.3 relaciona os parâmetros geométricos explicitados nessas figuras e aqueles correspondentes aos sítios ácidos de Brønsted em O_3 e O_4 determinados com o mesmo método.

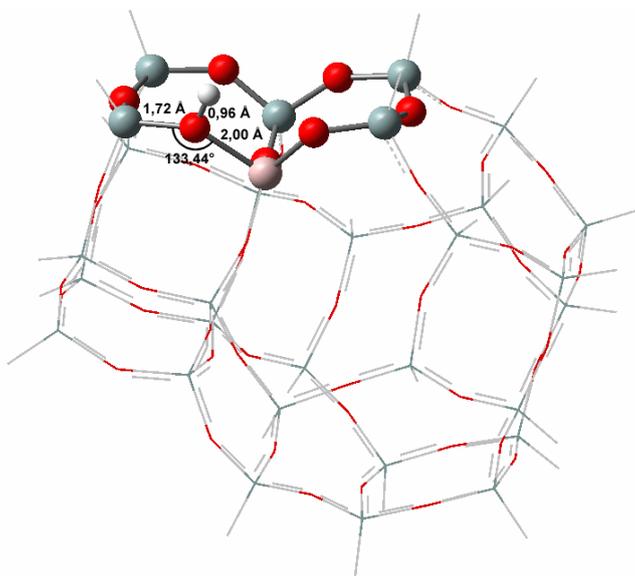


Figura 4.2 – Estrutura do sítio ácido de Brønsted em O_1 (modelo T_{30}) determinada com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(*d,p*):MNDO).

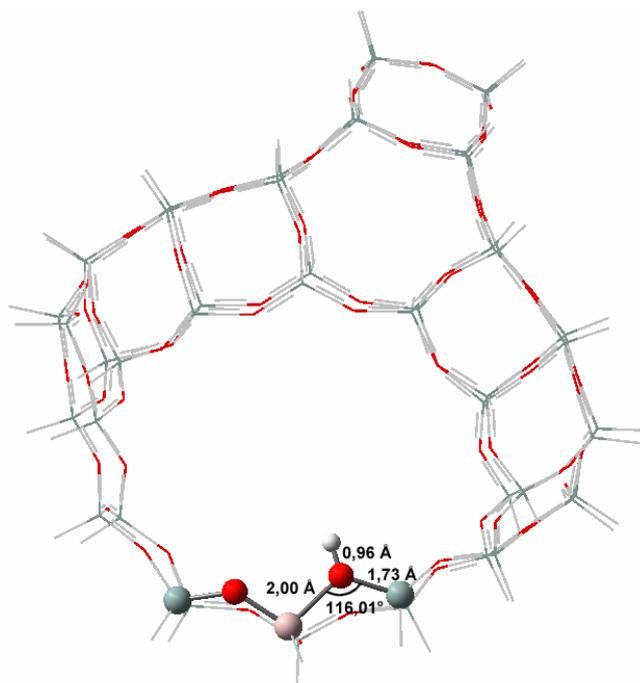


Figura 4.3 – Estrutura correspondente ao sítio ácido de Brønsted em O_1 (modelo T_{48}) determinada com o método ONION(PBE1PBE/6-31G(*d,p*):MNDO).

De acordo com os valores relacionados na tabela 4.3, os parâmetros geométricos são equivalentes entre os modelos; com exceção do ângulo Al-O(H)-Si, que, em se tratando do agregado T_{48} , é menor. Esse resultado pode ser explicado pelo fato de que, nesse caso, o átomo de Al que faz parte da região descrita por métodos quânticos (*high layer* ou camada alta) não esteja completamente inserido na rede cristalina (tetracoordenado) como no agregado T_{30} , mas saturado com hidrogênio; o que confere maior flexibilidade à estrutura.

Tabela 4.3 – Parâmetros geométricos dos sítios ácidos de Brønsted determinados com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(*d,p*):MND0).

Parâmetro		O ₁	O ₃	O ₄
T ₃₀	O-H	0,96 Å	0,96 Å	0,96 Å
	Si-O(H)	1,72 Å	1,71 Å	1,72 Å
	Al-O(H)	2,00 Å	1,98 Å	1,95 Å
	< Al-O(H)-Si	133,44°	134,67°	132,68°
T ₄₈	O-H	0,96 Å	-	0,97 Å
	Si-O(H)	1,73 Å	-	1,71 Å
	Al-O(H)	2,00 Å	-	1,99 Å
	< Al-O(H)-Si	116,01°	-	122,34°

A estabilidade relativa dos sítios ácidos de Brønsted é apresentada na tabela 4.4. Os valores foram determinados com o método ONIOM(DFT/6-31G(*d,p*):MND0), utilizando-se os funcionais B3LYP e PBE1PBE. Os resultados mostrados nessa tabela concordam com estudos prévios presentes na literatura, pois, em se tratando do modelo T₃₀, o sítio ácido de Brønsted em O₃ é o mais estável, seguido por O₁ e O₄.

De acordo com a literatura, os sítios ácidos de Brønsted mais estáveis são aqueles cujos ângulos Al-O(H)-Si se aproximam de 120° (KRAMER, 1995). Porém, essa hipótese não é confirmada pelos resultados apresentados na tabela 4.3, uma vez que, em se tratando do agregado T₃₀, os ângulos Al-O(H)-Si correspondentes aos sítios estáveis se afastam de 120°.

Comparando-se os sítios ácidos comuns aos agregados T₃₀ e T₄₈ (Tabela 4.4), observa-se que a estabilidade relativa desses sítios é equivalente. O fato dos ângulos Al-O(H)-Si não concordarem entre si parece não afetar a estabilidade relativa.

Tabela 4.4 – Estabilidade relativa* dos sítios ácidos de Brønsted determinada com o método ONIOM(DFT/6-31G(d,p):MNDO).

Sítio	T ₃₀		T ₄₈	
	B3LYP	PBE1PBE	B3LYP	PBE1PBE
O ₁	0,0	0,0	0,0	0,0
O ₂	-	-	-	-
O ₃	-2,4	-2,4	-	-
O ₄	2,5	2,4	2,7	2,6

* Valores em kcal.mol⁻¹ se referem à entalpia determinada a 25°C e 1 atm de pressão.

As frequências associadas ao estiramento da ligação OH estão relacionadas na tabela 4.5. Os valores escalonados (multiplicados por 0,96) são análogos àqueles determinados experimentalmente; porém, relativamente maiores, uma vez que os termos anarmônicos são negligenciados.

Tabela 4.5 – Freqüências* correspondentes ao estiramento da ligação O-H determinadas com o método ONIOM(DFT/6-31G(*d,p*):MNDO).

Sítio	T ₃₀		T ₄₈	
	B3LYP	PBE1PBE	B3LYP	PBE1PBE
O ₁	3822 (3669)	3876 (3721)	3835 (3682)	3892 (3736)
O ₂	-	-	-	-
O ₃	3780 (3629)	3837 (3684)	-	-
O ₄	3803 (3651)	3855 (3701)	3826 (3673)	3882 (3727)

*Valores em cm⁻¹ (os valores entre parêntese em cm⁻¹ foram escalonados; ou seja, multiplicados por 0,96).

A energia de desprotonação é inversamente proporcional à estabilidade relativa; ou seja, o sítio ácido de Brønsted em O₄, considerando-se a zeólita Y, apresenta a menor energia de desprotonação e, conseqüentemente, maior acidez. Porém, deve-se considerar que, na prática, esse sítio não é ocupado e, portanto, não apresenta, normalmente, qualquer atividade catalítica.

Em ambos os modelos, a desprotonação dos sítios ácidos de Brønsted resulta na mesma base conjugada. A figura 4.4 mostra a estrutura correspondente à base conjugada resultante da desprotonação do modelo T₃₀, determinada com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(*d,p*):MNDO). Comparando-se as geometrias correspondentes aos sítios ácidos e a base conjugada, observa-se que o ângulo Al-O-Si se torna menos agudo e os comprimentos das ligações Al-O e Si-O diminuem, na medida em que o sistema molecular o relaxa, após a desprotonação.

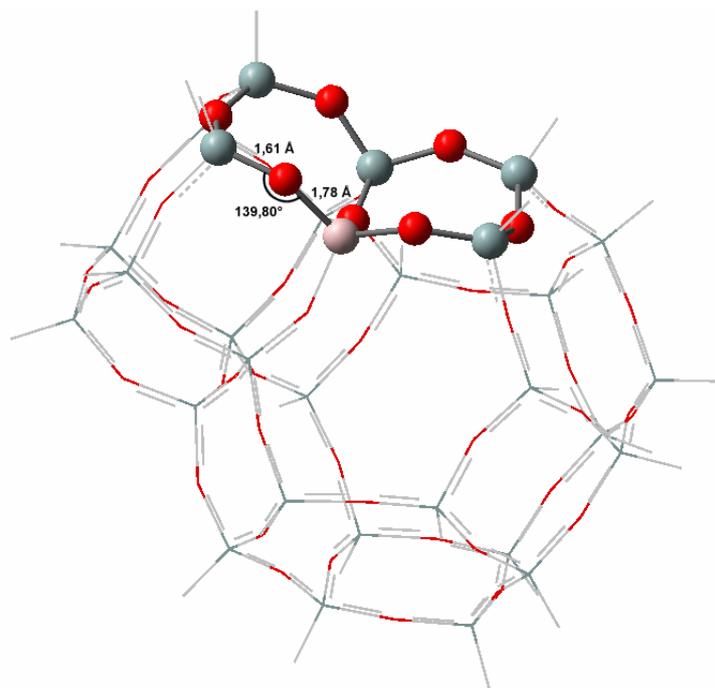


Figura 4.4 – Estrutura da base conjugada resultante da desprotonação de O₁, O₃ ou O₄ determinada com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(*d,p*):MNDO).

As energias de desprotonação correspondentes aos sítios ácidos de Brønsted efetivamente ocupados do modelo T₃₀ (O₁ e O₃) são apresentadas na tabela 4.6. De acordo com os valores relacionados nessa tabela, a acidez do próton em O₁ é maior, pois sua entalpia de desprotonação é menor.

Em termos absolutos, os valores não são análogos àqueles determinados por Sauer e colaboradores, utilizando métodos híbridos (QM-Pot). De acordo com os autores, a energia de desprotonação dos sítios ácidos mais fortes, considerando-se zeólitas de diferentes estruturas, varia de 280 (HY) a 287 (HZSM-5) kcal.mol⁻¹ (SAUER, 1998). Porém, em termos relativos, os resultados são equivalentes àqueles determinados experimentalmente, visto que o sítio ácido de Brønsted em O₁ é efetivamente o mais ácido.

Comparando-se os funcionais B3LYP e PBE1PBE, utilizados na descrição dos átomos que fazem parte da camada alta (*high layer*), não se observa diferenças significativas. Em geral, os valores obtidos pelo funcional B3LYP são ligeiramente maiores que aqueles obtidos pelo funcional PBE1PBE.

Tabela 4.6 – Propriedades termoquímicas* associadas à de desprotonação dos sítios ácidos de Brønsted em O₁ e O₃ (modelo T₃₀) determinadas com o método ONIOM(DFT/6-31G(*d,p*):MND0).

Sítio	ΔH (kcal.mol ⁻¹)		ΔS (cal.mol ⁻¹ K ⁻¹)		ΔG (kcal.mol ⁻¹)	
	B3LYP	PBE1PBE	B3LYP	PBE1PBE	B3LYP	PBE1PBE
O ₁	307,0	306,5	25,8	24,8	299,3	299,1
O ₃	309,4	308,9	25,7	25,8	301,7	301,2

* Os valores foram determinados a 25°C e 1 atm de pressão.

4.2.1.1 – EFEITO DO TEOR DE ALUMÍNIO

O agregado T₃₀ possibilita o estudo do efeito do teor de alumínio sobre a acidez de zeólitas, baseando-se na entalpia de desprotonação.

De acordo com a literatura, os sítios ácidos de Brønsted isolados são efetivamente aqueles que apresentam maior acidez; ou seja, a redução do teor de alumínio (zeólitas com SAR elevadas) resulta no aumento da força ácida. De acordo com Barthomeuf e colaboradores, zeólitas deficientes em Al (menos de 35 átomos de Al por célula unitária) apresentam somente sítios ácidos fortes (BARTHOMEUF, 1987).

Os estudos mostram ainda que a energia de desprotonação aumenta, ou seja, a acidez decresce quando o número de átomos de alumínio adjacentes ao sítio ácido de

Brønsted considerado aumenta. Porém, os átomos de Al mais distantes não influenciam expressivamente a força ácida.

Considerando-se a possibilidade de ocupação concomitante dos sítios ácidos de Brønsted em O_1 e O_3 , conforme mostram as figuras 4.5 e 4.6, é possível determinar as respectivas entalpias de desprotonação, tendo-se em vista a avaliação do efeito do teor de alumínio, de acordo com as duas situações indicadas; ou seja, os átomos de alumínio em posições adjacentes (Figura 4.5) e afastadas (Figura 4.6).

De acordo com os parâmetros geométricos explicitados nessas figuras, determinados com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31g(d,p):MND0), a desprotonação resulta no aumento do ângulo Al-O(H)-Si e na redução das distâncias das ligações Al-O e Si-O. Porém, comparando-se as bases conjugadas correspondentes à desprotonação dos sítios ácidos em O_1 , Figuras 4.5 (B) e 4.6 (E), e O_3 , Figuras 4.5 (C) e 4.6 (F), é possível observar que, apenas no primeiro caso, ocorre a formação de uma ligação hidrogênio entre o átomo de oxigênio O_3 e o segundo sítio ácido.

Considerando-se as bases conjugadas em que ocorre a formação da ligação hidrogênio entre os átomos de oxigênio O_3 , observa-se que estiramento da ligação O_3 -H é maior quando os átomos de alumínio se encontram em posições adjacentes. Em posições mais afastadas, esse estiramento é relativamente menor, indicando que a interação, nesse caso, é menos intensa.

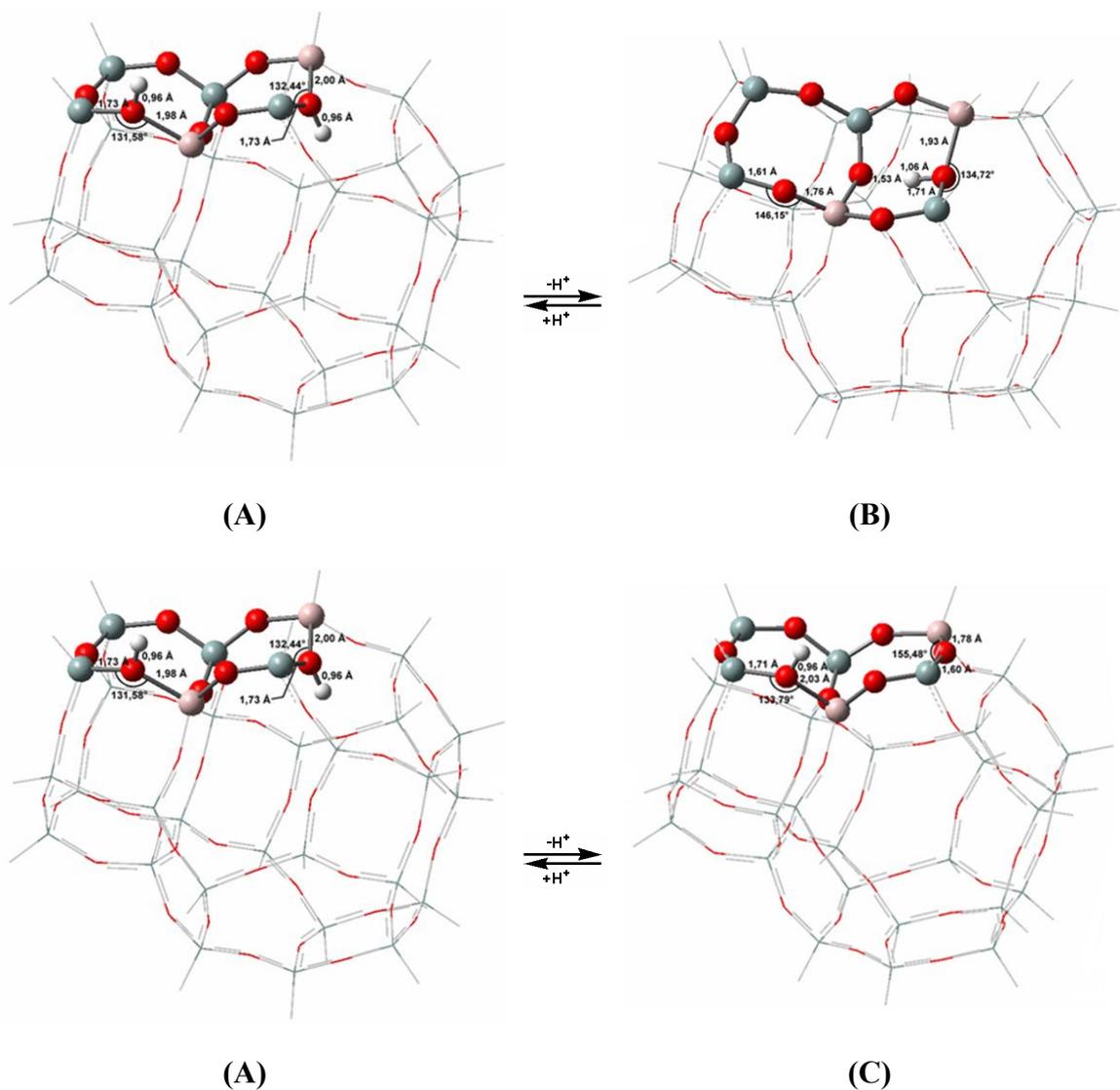


Figura 4.5 – Estruturas do (A) modelo T₃₀ em que os sítios ácidos de Brønsted em O₁ e O₃ estão simultaneamente ocupados e das respectivas bases conjugadas após a desprotonação dos sítios em (B) O₁ e (C) O₃, determinadas com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(d,p):MNDO).

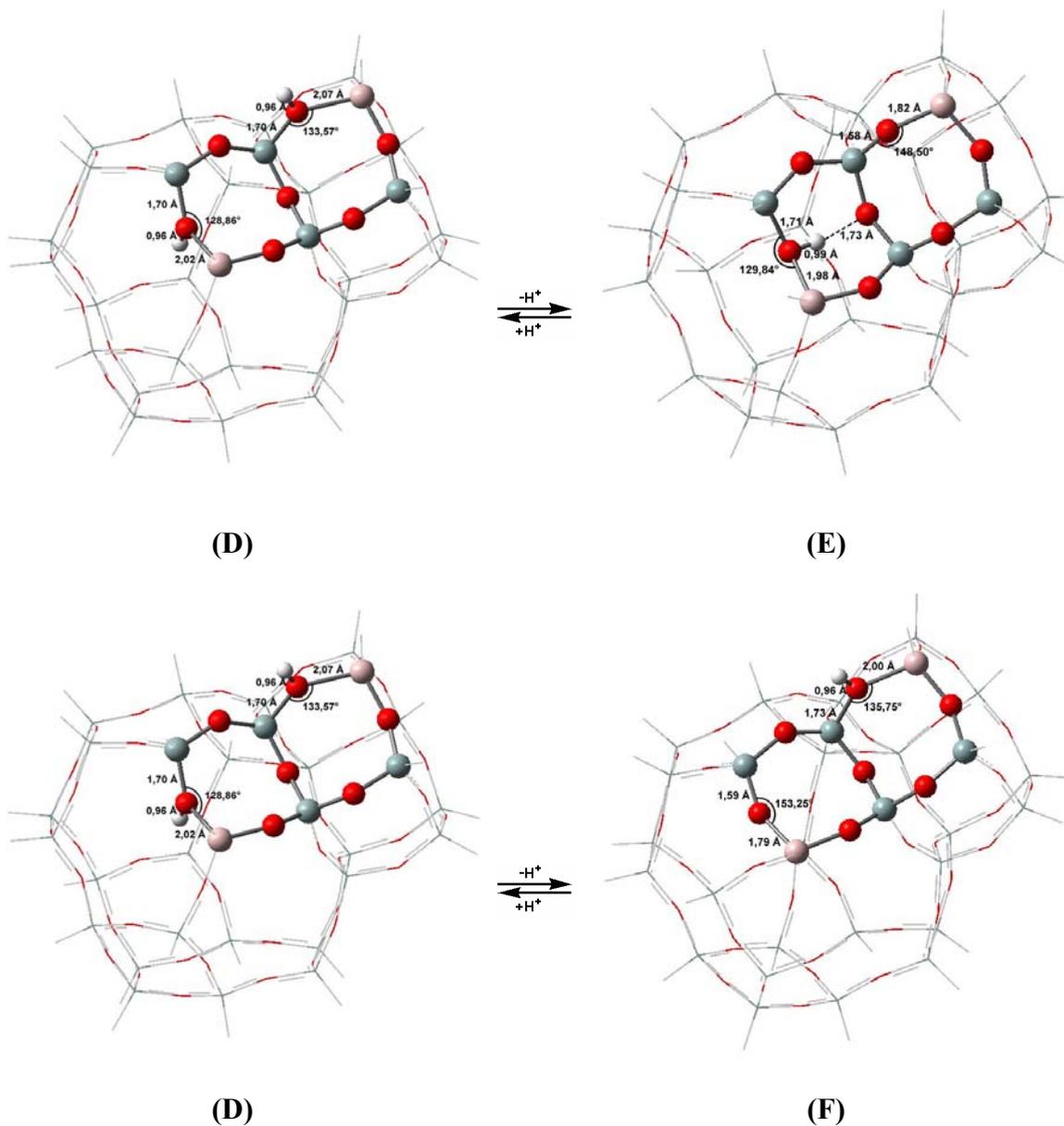


Figura 4.6 – Estruturas do (D) modelo T₃₀, em que os sítios ácidos de Brønsted em O₁ e O₃ estão simultaneamente ocupados e das respectivas bases conjugadas após a desprotonação dos sítios em (E) O₁ e (F) O₃, determinadas com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(d,p):MNDO).

Os valores de energia de desprotonação estão relacionados na tabela 4.7. De acordo esses valores, a energia de desprotonação do sítio ácido em O₃ aumenta cerca de 10 kcal.mol⁻¹, quando o sítio ácido em O₁ encontra-se também ocupado. Porém, se houver a possibilidade do sistema molecular estabilizar a base conjugada, a acidez não

diminui; ao contrário, aumenta sensivelmente. Com efeito, comparando-se a entalpia de desprotonação entre o sítio em O₁ isolado e adjacente ao sítio em O₃, observa-se uma redução de aproximadamente 8 kcal.mol⁻¹. O aumento da acidez pode ser atribuído à maior estabilização da base conjugada, em razão da ligação hidrogênio que se forma entre os átomos de oxigênio O₃. De fato, considerando-se a frequência associada ao estiramento da ligação O-H (2653,7 cm⁻¹), é possível classificar essa ligação hidrogênio como forte (700 cm⁻¹-2700 cm⁻¹), razão pela qual a estabilização é de aproximadamente 8 kcal.mol⁻¹ (KOCH, 2001)

Por outro lado, esse efeito não é observado quando os átomos de alumínio se encontram em posições mais afastadas. Com efeito, verifica-se na tabela 4.7 que o decréscimo da força ácida é praticamente desprezível em relação ao sítio isolado. Nesse caso, a ligação hidrogênio entre os átomos de oxigênio O₃, figura 4.6 (E) não é capaz de afetar a força ácida do próton em O₁. Esse resultado confirma a hipótese segundo a qual átomos de alumínio em posições distantes não afetam significativamente a acidez.

Tabela 4.7 – Propriedades termoquímicas* associadas à desprotonação dos sítios O₁ e O₃ ocupados simultaneamente determinadas com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31g(d,p):MNDO).**

Reação	Sítio	ΔH (kcal.mol ⁻¹)	ΔS (cal.mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG (kcal.mol ⁻¹)
A ⇌ B + H ⁺	O ₁	298,1 (306,5)	21,6 (24,8)	291,7 (299,1)
A ⇌ C + H ⁺	O ₃	320,4 (308,9)	26,7 (25,8)	312,4 (301,2)
D ⇌ E + H ⁺	O ₁	306,1 (306,5)	22,1 (24,8)	299,5 (299,1)
D ⇌ F + H ⁺	O ₃	306,9 (308,9)	27,2 (25,8)	298,8 (301,2)

* Os valores foram determinados a 25°C e 1 atm de pressão.

** Entre parênteses os valores de referência (sítio isolado).

De acordo com alguns autores, a entalpia de desprotonação é determinada pelas diferenças locais de tensão estrutural. Porém, os resultados mostram que, além desses aspectos, a acidez depende também das interações locais que eventualmente possam ocorrer. De modo geral, os resultados sugerem que, em zeólitas, a ligação hidrogênio parece exercer uma função importante nas propriedades ácidas desses materiais e, conseqüentemente, em sua atividade catalítica.

4.2.1.2 – EFEITO DAS ESPÉCIES DE ALUMÍNIO EXTRA-REDE (EFAL)

As zeólitas Y ultraestabilizadas (USY) constituem o principal componente dos catalisadores de craqueamento. Essas zeólitas são usualmente produzidas pelo tratamento de NH_4Y com vapor d'água a 500-700°C. Os átomos de alumínio removidos da rede cristalina pelo tratamento térmico permanecem no interior dos poros e cavidades como espécies de alumínio extra-rede (EFAL). A natureza dessas espécies ainda não é completamente conhecida. Porém, admite-se que cátions oxoalumínio, como AlO^+ , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, AlOH^{2+} e espécies neutras hidratadas, como AlOOH e Al_2O_3 , sejam as variedades mais comuns de EFAL (SCHERZER, 1984; SHANNON, 1985).

A atividade catalítica de zeólitas USY é usualmente maior que a da zeólita Y correspondente. Em princípio, o incremento da atividade catalítica se deve ao aumento da razão Si/Al da rede cristalina, uma vez que os sítios ácidos de Brønsted se tornam mais isolados. Porém, alguns autores atribuem o aumento da atividade catalítica ao sinergismo entre as espécies de alumina extra-rede (sítios ácidos de Lewis) e os sítios ácidos de Brønsted. De acordo com essa hipótese, as zeólitas ultraestabilizadas se

comportariam como superácidos. Porém, alguns estudos indicam que as zeólitas não são mais ácidas que uma solução 80% de ácido sulfúrico (HAW, 1996).

Gonzales e colaboradores modelaram vários defeitos locais nas proximidades dos sítios ácidos de Brønsted e observaram uma redução substancial na energia de desprotonação. A inclusão de espécies catiônicas de alumínio extra-rede, como AlO^+ por exemplo, nas proximidades do sítio ácido de Brønsted reduz a energia de desprotonação em cerca de $23,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (GONZALES, 1997).

O efeito das espécies de alumínio extra-rede sobre a acidez de zeólitas foi estudado por Mota e colaboradores. De acordo com os resultados, as espécies catiônicas de EFAL que apresentam grupos hidroxilas são capazes de aumentar a acidez dos sítios ácidos de Brønsted vicinais, pela estabilização da base conjugada. Porém, o aumento da acidez não pode ser atribuído ao sinergismo entre sítios ácidos de Brønsted e de Lewis, mas à possibilidade de formação de ligações hidrogênio (ROSENBAACH, 2004).

As figuras 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10, 4.11 e 4.12 mostram as estruturas correspondentes ao sítio ácido de Brønsted em O_1 e ou O_3 na presença das espécies AlO^+ (Figura 4.7), $Al(OH)_2^+$ (Figura 4.8 e 4.9), $Al(OH)_3$ (Figura 4.10 e 4.11) e $AlOH^{2+}$ (Figura 4.12) e às suas respectivas bases conjugadas. Nos dois primeiros casos, figuras 4.7 (G) e 4.8 (I), o próton se desloca do átomo de oxigênio O_1 em direção à espécie de alumínio extra-rede, dando origem a um novo sítio ácido, cuja desprotonação restaura a EFAL original. Porém, quando a espécie $Al(OH)_2^+$ ocupa o mesmo anel do sítio protônico, esse deslocamento não é observado.

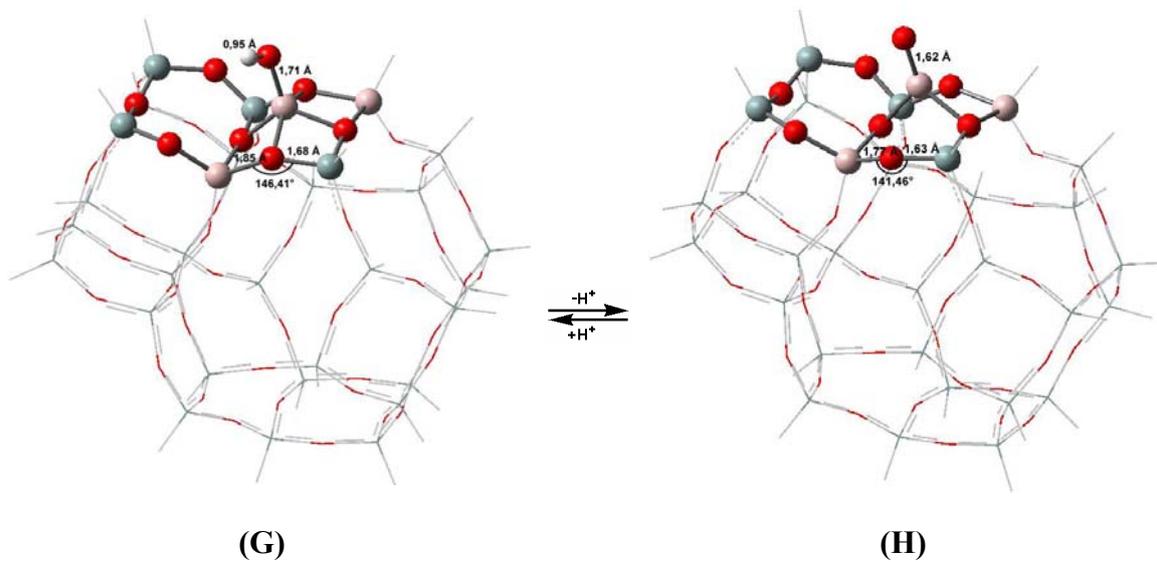


Figura 4.7 – Estruturas do sítio ácido de Brønsted em O_1 (G) na presença da espécie de alumínio extra-rede AlO^+ e da respectiva base conjugada (H) determinadas com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(d,p):MNDO).

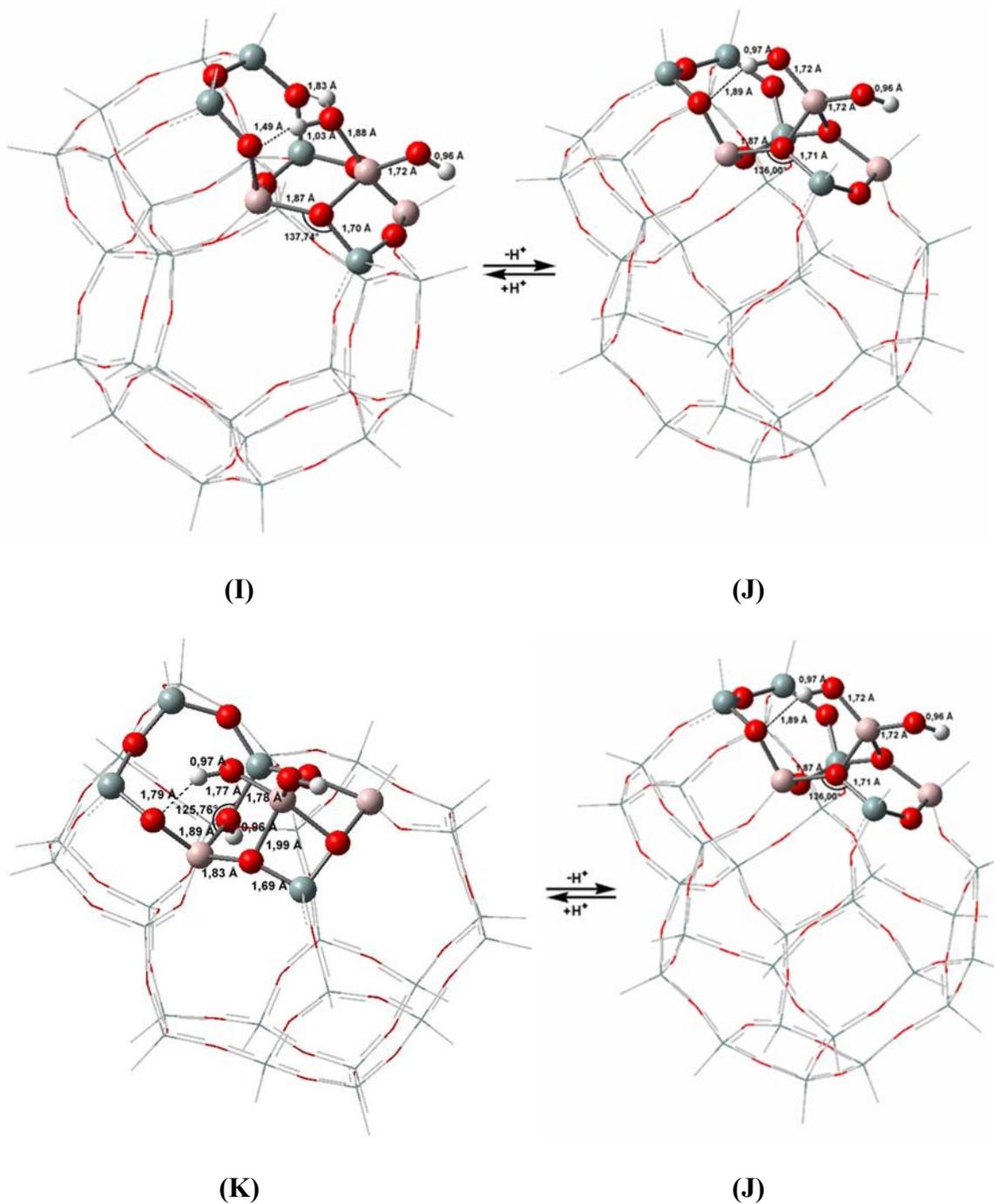


Figura 4.8 – Estruturas dos sítios ácidos de Brønsted em O₁ (I) e O₃ (K) na presença da espécie de alumínio extra-rede Al(OH)₂⁺ e da respectiva base conjugada (J) determinadas com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(*d,p*):MND0).

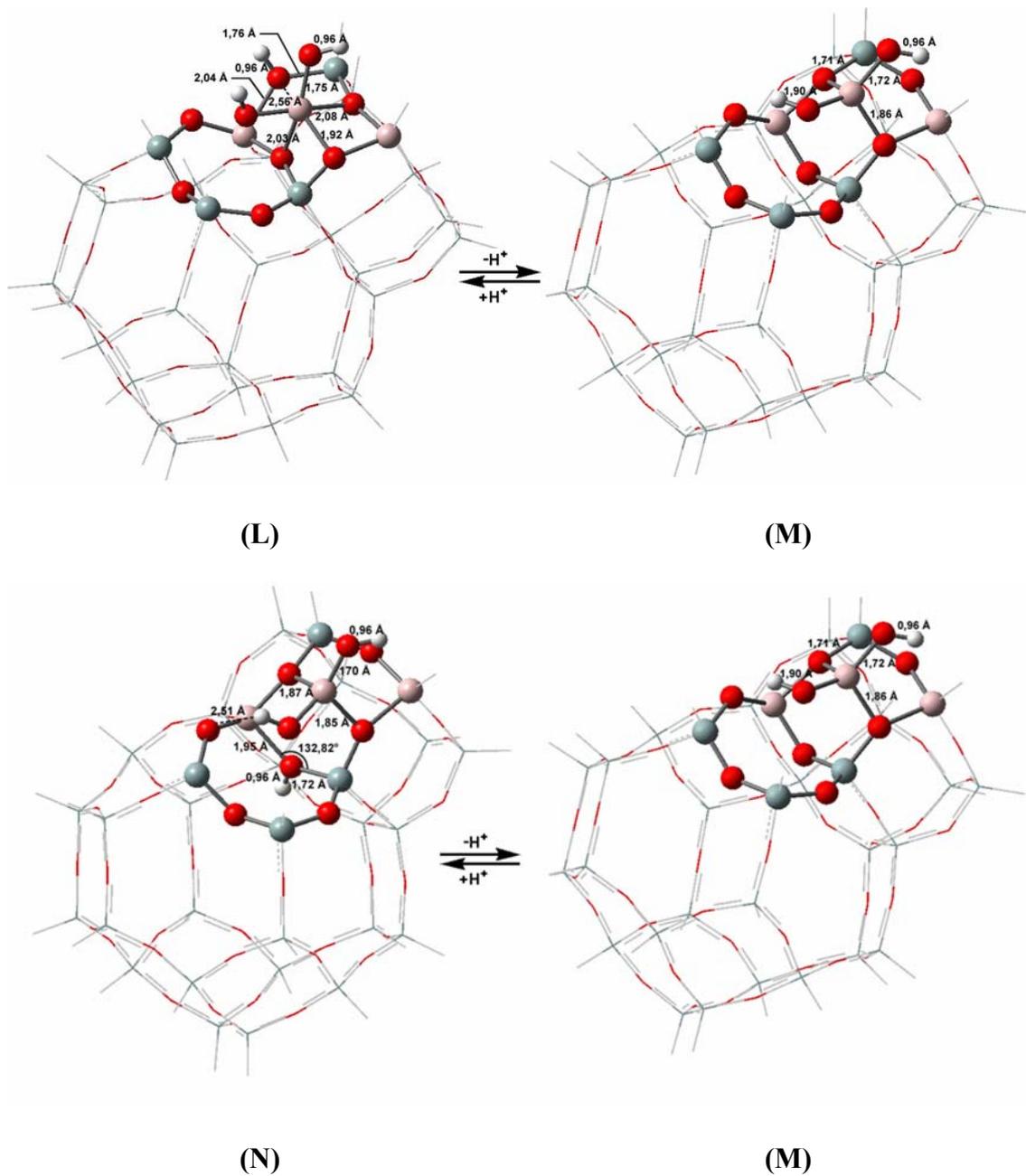


Figura 4.9 – Estruturas dos sítios ácidos de Brønsted em O_1 (L) e O_3 (N) na presença da espécie de alumínio extra-rede $Al(OH)_2^+$ localizada no mesmo anel de quatro átomos T e da respectiva base conjugada (M) determinadas com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(d,p):MNDO).

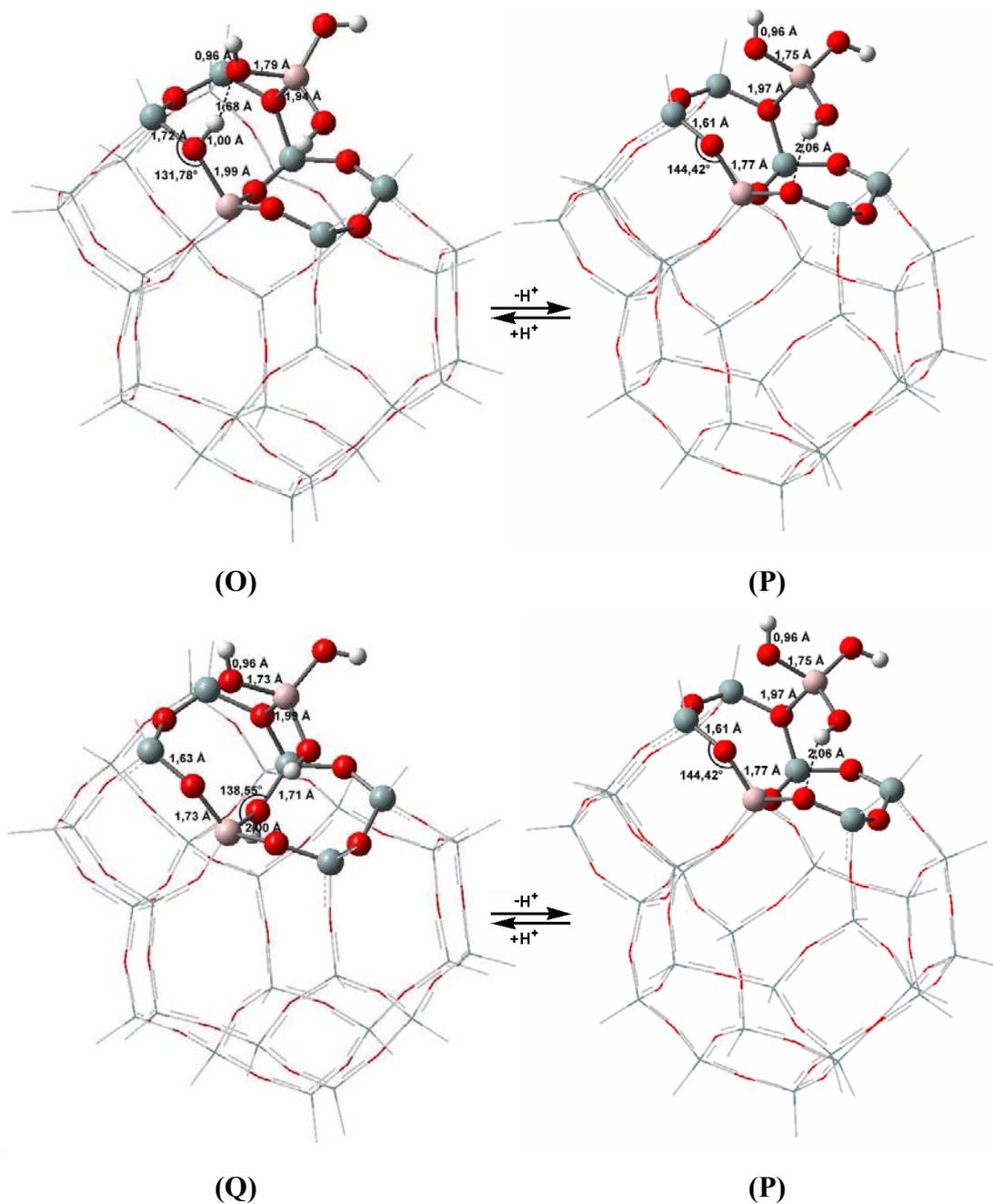


Figura 4.10 – Estruturas dos sítios ácidos de Brønsted em O₁ (O) e O₃ (Q) na presença da espécie de alumínio extra-rede Al(OH)₃ e da respectiva base conjugada (P) determinadas com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(*d,p*):MND0).

Em se tratando das espécies Al(OH)₃ e AlOH²⁺ o deslocamento do próton não é observado (Figuras 4.10, 4.11 e 4.12). Em relação à Al(OH)₃, observa-se que o sítio ácido de Brønsted em O₁ forma uma ligação hidrogênio com a espécie de alumínio

extra-rede, figura 4.10 (O). Em relação à AlOH^{2+} , essa ligação é formada entre os átomos de oxigênio O_3 , figura 4.12 (T).

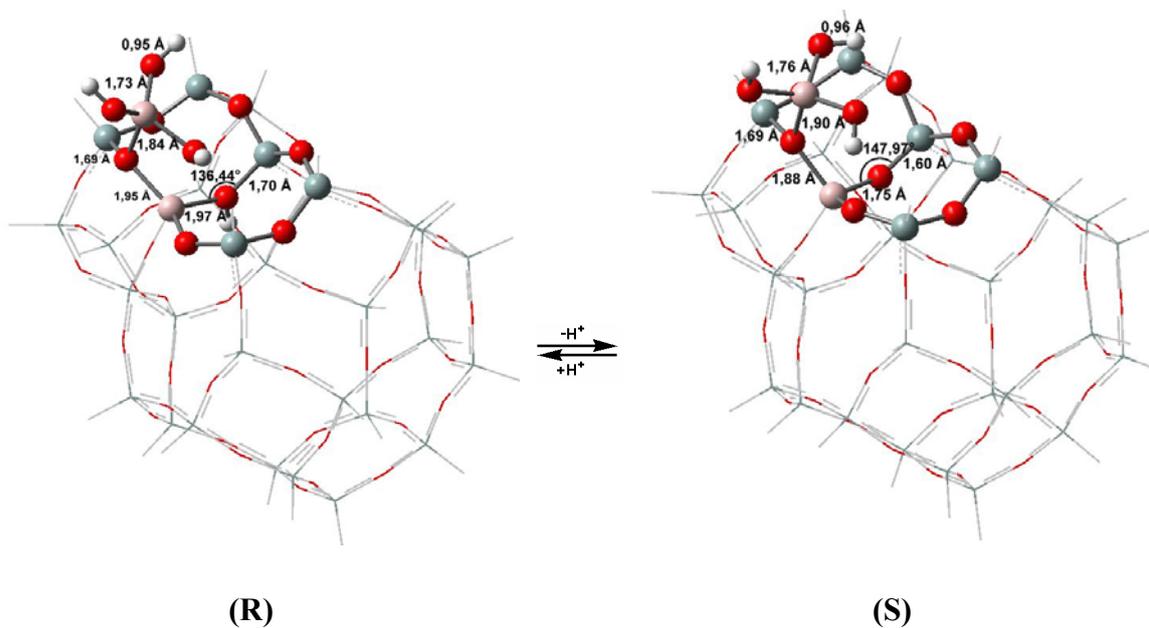


Figura 4.11 – Estruturas do sítio ácido em O_3 na presença da espécie de alumínio extra-rede $\text{Al}(\text{OH})_3$ ligada ao oxigênio O_1 (R) e da respectiva base conjugada (S) determinadas com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(d,p):MNDO).

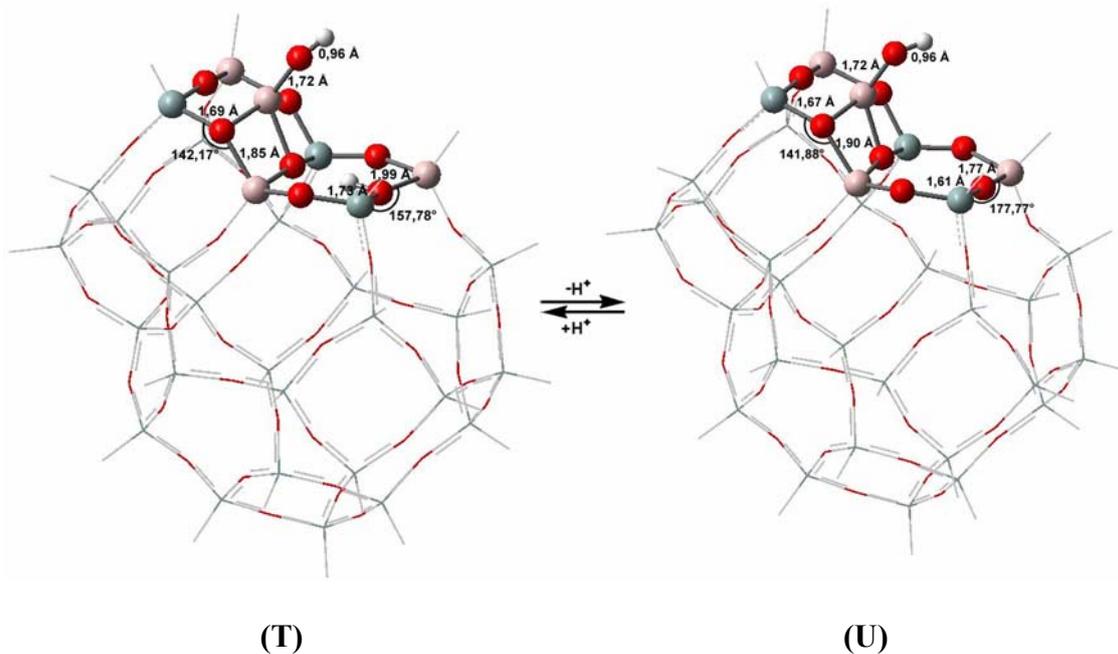


Figura 4.12 – Estruturas do (T) sítio ácido em O_3 na presença da espécie de alumínio extra-rede $AlOH^{2+}$ (T) e da respectiva base conjugada (U), determinadas com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(d,p):MND0).

As energias de desprotonação dos processos explicitados nas figuras 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10, 4.11 e 4.12 estão relacionadas na tabela 4.8. De acordo com os valores, a energia de desprotonação do novo sítio ácido de Brønsted é expressivamente maior (AlO^+) ou praticamente não se modifica ($Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_3$ e $AlOH^{2+}$). Nesses casos, parece que o sinergismo entre sítios ácidos de Lewis e de Brønsted não redundava em aumento da acidez. Com efeito, o novo sítio ácido de Brønsted, que se forma pelo deslocamento do próton em direção à espécie AlO^+ , é expressivamente menos ácido, pois a energia de desprotonação aumenta significativamente. Em relação à $Al(OH)_2^+$, localizada no anel de quatro átomos T adjacente o sítio protônico, esse aumento é pouco expressivo.

Por outro lado, a estabilização do sítio ácido por ligações hidrogênio pode resultar em redução da acidez. Esse resultado se verifica quando ocorre a desprotonação

do sítio ácido de Brønsted em O_1 na presença de $Al(OH)_3$. Nesse caso, a acidez diminui, pois a forma protonada é mais estável, em razão da ligação hidrogênio que se forma com a espécie de alumínio extra-rede, conforme mostra a figura 4.10 (O). Quando essa ligação não é possível, a acidez praticamente não sofre modificação. Com efeito, a energia de desprotonação do sítio O_3 na presença de $Al(OH)_3$ é equivalente àquela determinada para o mesmo sítio e razão silício/alumínio (Tabela 4.6) na ausência dessa espécie. Nesse caso, a estabilização proporcionada pela ligação hidrogênio não é significativa, uma vez que intensidade dessa interação é relativamente fraca (distâncias superiores a 2 Å).

A única exceção observada que parece sustentar a hipótese que estabelece um sinergismo entre sítios ácidos de Lewis e de Brønsted ocorre quando a espécie $Al(OH)_2^+$ ocupa o mesmo anel de quatro átomos T do sítio protônico, conforme mostra a figura 4.9 (L). Nesse caso, a energia de desprotonação decresce sensivelmente. Porém, a estabilidade do sítio ácido de Brønsted e de sua respectiva base conjugada é afetada pela espécie de alumínio extra-rede, mais em razão da tensão estrutural que do sinergismo entre a EFAL e sítio ácido de Brønsted.

Tabela 4.8 – Propriedades termoquímicas* associadas à desprotonação de sítios ácidos de Brønsted na presença de espécie de alumínio extra-rede determinadas com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31g(d,p):MNDO).

Reação	EFAL	Sítio	ΔH (kcal.mol ⁻¹)	ΔS (cal.mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG (kcal.mol ⁻¹)
G \rightleftharpoons H + H ⁺	AlO ⁺	O ₁	369,8	28,6	361,3
I \rightleftharpoons J + H ⁺	Al(OH) ₂ ⁺	O ₁	311,2	27,9	302,9
K \rightleftharpoons J + H ⁺	Al(OH) ₂ ⁺	O ₃	299,4	27,3	291,3
L \rightleftharpoons M + H ⁺	Al(OH) ₂ ⁺	O ₁	282,1	22,7	275,3
N \rightleftharpoons M + H ⁺	Al(OH) ₂ ⁺	O ₃	299,6	18,5	294,1
O \rightleftharpoons P + H ⁺	Al(OH) ₃	O ₁	311,2	29,3	302,5
Q \rightleftharpoons P + H ⁺	Al(OH) ₃	O ₃	303,9	30,2	294,9
R \rightleftharpoons S + H ⁺	Al(OH) ₃	O ₃	308,0	29,4	299,2
T \rightleftharpoons U + H ⁺	AlOH ²⁺	O ₃	309,5	28,7	300,9

* Os valores foram determinados a 25°C e 1 atm de pressão.

De modo geral, a hipótese, segundo a qual o sinergismo entre os sítios ácidos de Brønsted e de Lewis resulta no aumento da acidez de zeólitas ultra-estabilizadas, não é sustentada em quase todos os casos considerados, pois a presença de espécies de alumínio extra-rede não garante efetivamente a redução da energia de desprotonação. Os resultados sugerem que as interações locais são capazes de modificar ligeiramente a acidez de Brønsted de zeólitas, sendo que as ligações hidrogênio desempenham uma função importante na estabilização do sítio ácido de Brønsted ou da respectiva base conjugada. Por outro lado, a única exceção que sustenta o sinergismo entre sítios ácidos de Lewis e Brønsted se deve à tensão estrutural do sítio ácido de Brønsted e não aos efeitos de longo alcance.

4.2.1.3 – EFEITO DA PRESENÇA DE CÁTIONS METÁLICOS

De acordo com a literatura, a presença de cátions metálicos em zeólitas ácidas é capaz de modificar-lhes a acidez. De fato, alguns estudos mostram que a presença de cátions metálicos (Li^+ , Na^+ ou Rb^+) e ácidos de Lewis (BF_3) em zeólitas H-EMT resulta no aumento da força ácida (MAKAROVA, 1995). Além disso, zeólitas trocadas com cátions metálicos de baixa-coordenação (Zn^{2+} , Ga^{3+} e Cd^{2+}), que apresentem acidez de Lewis, são utilizadas como catalisadores em diversas reações: desidrogenação de parafinas (etano), aromatização de etileno gerado *in situ*, aromatização de propano e hidratação de acetileno. Acredita-se que os centros catiônicos sejam importantes na atividade catalítica desses materiais (MAXWELL, 1982; BISCARDI, 1998).

O efeito da presença de cátions (metais alcalinos e cálcio) sobre a acidez de Brønsted de um modelo finito correspondente à zeólita HZSM-5 foi investigado por Gonzales e colaboradores. A presença dos cátions Li^+ e $\text{Ca}(\text{OH})^+$ nas proximidades do sítio ácido de Brønsted resulta, respectivamente, em energias de desprotonação de 6,0 a 27 kcal.mol^{-1} menores (GONZALES, 1998).

O efeito da presença de cátions Zn^{2+} sobre a acidez de Brønsted em modelos finitos contendo um ou dois anéis de quatro acoplados (sítio IV da zeólita Y) foi investigado por Barbosa e van Santen. Os autores observaram que a acidez aumenta apenas quando o cátion ZnOH^+ se encontra no mesmo anel de quatro átomos do sítio ácido. Se o cátion estiver no anel vizinho, a acidez não se modifica. Os autores concluíram que o cátion Zn^{2+} não é capaz de afetar a acidez de Brønsted do modelo considerado (BARBOSA, 1999).

De acordo com Vayssilov e Rösch, a presença de cátions metálicos (alcalinos e alcalino-terrosos) nas proximidades do sítio ácido de Brønsted afeta a acidez de zeólitas. Os autores determinaram teoricamente a energia correspondente à desprotonação de um modelo finito (T_6 correspondente ao sítio SI da zeólita Y), contendo dois ou três átomos de alumínio. Os resultados mostram que a presença de cátions alcalinos ou alcalinos terrosos reduz a energia de desprotonação dos sítios ácidos de Brønsted em relação à forma protônica isolada. Uma análise das propriedades do sítio ácido revela que a contribuição do cátion metálico se verifica na estabilização da forma desprotonada. Em se tratando dos metais alcalinos, o efeito mais acentuado se verifica nos sistemas que envolvem o cátion sódio. Porém, o modelo utilizado pelos autores não considera os sítios ácidos efetivamente ocupados, negligenciando possíveis efeitos locais (VAYSSILOV, 2001).

A figura 4.13 mostra a estrutura correspondente aos sítios ácidos de Brønsted em O_1 na presença do cátion Na^+ e de sua respectiva base conjugada. De acordo com os parâmetros geométricos explicitados nessa figura, a posição do cátion é semelhante àquela determinada por van Santen e colaboradores; ou seja, o íon ocupa o centro geométrico de uma das faces do sítio SIII (BARBOSA, 1999). Essa posição lhe permite coordenar-se com os átomos de oxigênio mais próximos e estabilizar os centros de carga negativa.

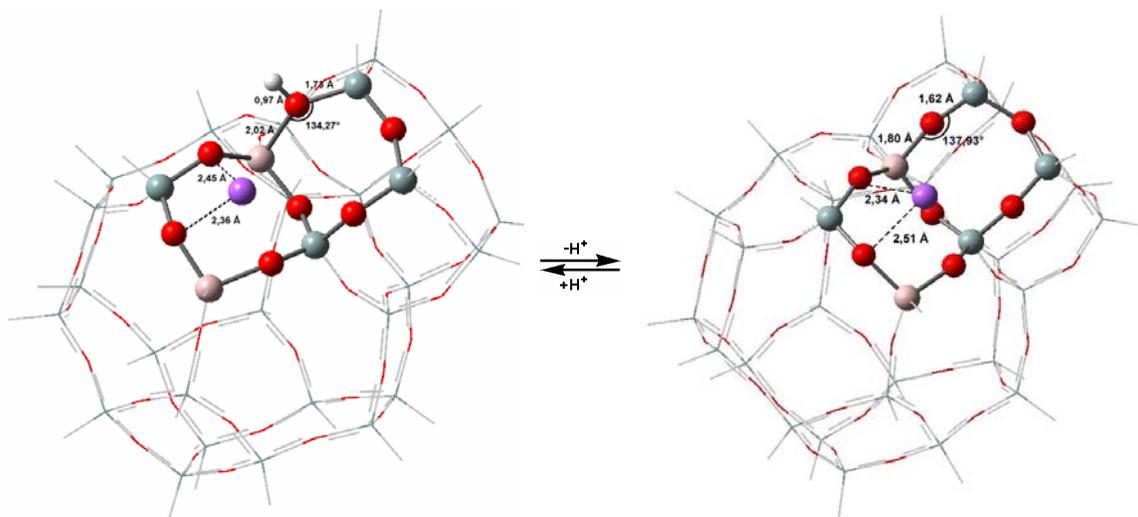


Figura 4.13 – Estruturas (A) do sítio ácido de Brønsted em O_1 na presença do cátion Na^+ e (B) da respectiva base conjugada determinadas com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(*d,p*):MNDO).

As estruturas correspondentes aos demais cátions não apresentam diferenças significativas.

As energias correspondentes à desprotonação dos sítios ácidos de Brønsted em O_1 ou O_3 na presença dos cátions Li^+ , Na^+ e K^+ estão relacionadas na tabela 4.9. De acordo com os valores, a presença de cátions metálicos resulta no aumento da acidez, uma vez que a energia de desprotonação se torna menor. Esse resultado pode ser atribuído ao fato de que o contra-íon é capaz de estabilizar a base conjugada. Em se tratando do cátion Li^+ , esse efeito é ligeiramente mais acentuado que aquele propiciado por uma ligação hidrogênio. Com efeito, comparando-se a energia a energia de desprotonação do sítio ácido de Brønsted em O_1 na presença de Li^+ ($295,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$) ou do próton em O_3 ($298,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$) em relação ao sítio isolado ($306,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$), observa-se que o decréscimo é maior no primeiro caso.

Tabela 4.9 – Propriedades termoquímicas* associadas à desprotonação dos sítios O₁ e O₃ na presença de cátions metálicos determinadas com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31g(d,p):MNDO).**

Cátion	Sítio	ΔH (kcal.mol ⁻¹)	ΔS (cal.mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG (kcal.mol ⁻¹)
Li ⁺	O ₁	295,3 (306,5)	23,0 (24,8)	288,4 (299,1)
	O ₃	304,3(308,9)	25,3 (25,8)	296,8 (301,2)
Na ⁺	O ₁	285,1 (306,5)	28,7 (24,8)	276,5 (299,1)
	O ₃	307,1 (308,0)	25,3 (25,8)	299,6 (301,2)
K ⁺	O ₁	305,3 (306,5)	23,4 (24,8)	298,3 (299,1)
	O ₃	309,8 (308,0)	23,2 (25,8)	302,9 (301,2)

* Os valores foram determinados a 25°C e 1 atm de pressão.

** Entre parênteses os valores de referência (sítio isolado).

Em termos relativos, os resultados são equivalentes àqueles determinados por Vayssilov e Rösch; ou seja, o aumento de acidez se verifica na seguinte ordem: K⁺ < Li⁺ < Na⁺, considerando-se o sítio ácido de Brønsted em O₁ (VAYSSILOV, 2001). Nesse caso, a capacidade de estabilização pode ser associada ao raio iônico do cátion de compensação; ou seja, aqueles cátions, cujos raios iônicos lhes permitam coordenarem-se com os átomos de oxigênio da estrutura cristalina, estabilizarão melhor a base conjugada. Assim, Na⁺ estabiliza melhor a base conjugada, pois seu raio iônico é maior que o do Li⁺. Em se tratando do cátion K⁺, dever-se-ia esperar que a estabilização da base conjugada fosse relativamente maior; porém, o seu volume acentuado não lhe permite aproximar-se adequadamente do plano do anel, prejudicando a coordenação com os átomos de oxigênio da estrutura e, conseqüentemente, a estabilização da base conjugada. Em se tratando do sítio ácido de Brønsted em O₃, esse efeito é pouco expressivo.

Considerando-se a possibilidade de ocupação do mesmo anel de quatro átomos T, a figura 4.14 apresenta as estruturas correspondentes ao modelo $\text{NaH}(\text{O}_1)\text{T}_{30}$ e à sua respectiva base e explicita os parâmetros geométricos mais relevantes determinados com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(d,p):MNDO).

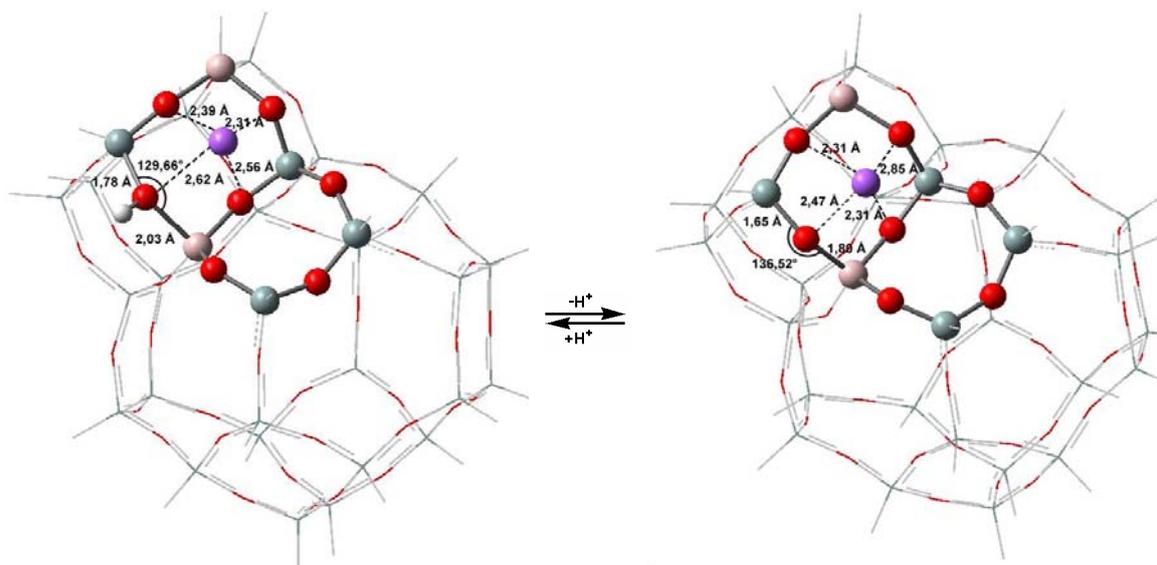


Figura 4.14 – Estruturas (A) do sítio ácido de Brønsted em O_1 na presença do cátion Na^+ ocupando o mesmo anel de quatro átomos T e (B) da respectiva base conjugada determinadas com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(*d,p*):MNDO).

Do mesmo modo, o cátion ocupa o centro geométrico do anel de quatro átomos T, tendo-se em vista a estabilização dos centros de carga negativa. Porém, essa posição é responsável pela distorção do anel de quatro átomos T em que se localiza o cátion. O grau de distorção depende da capacidade de coordenação do cátion com os átomos de oxigênio. O maior grau de distorção se verifica em $\text{H}(\text{O}_1)\text{T}_{30}$, na presença do cátion Li^+ . Por outro lado, o cátion K^+ não é capaz de provocar distorções significativas, uma vez que o seu raio iônico limita a capacidade de coordenação com os átomos de oxigênio do anel de quatro átomos T. Esse efeito não é tão pronunciado quando o sítio ácido de Brønsted se encontra em O_3 .

A tabela 4.10 relaciona as energias de desprotonação dos sítios ácidos de Brønsted em O₁ e O₃ na presença dos cátions Li⁺, K⁺ e Na⁺, considerando-se a possibilidade de ocupação do mesmo anel de quatro átomos T.

Tabela 4.10 – Propriedades termoquímicas* associadas à desprotonação dos sítios O₁ e O₃ na presença de cátions metálicos determinadas com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31g(d,p):MNDO).**

Cátion	Sítio	ΔH (kcal.mol ⁻¹)	ΔS (cal.mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG (kcal.mol ⁻¹)
Li ⁺	O ₁	296,8 (306,5)	24,4 (24,8)	289,5 (299,1)
	O ₃	305,1 (308,9)	24,1 (25,8)	297,9 (301,2)
Na ⁺	O ₁	298,7 (306,5)	25,3 (24,8)	291,2 (299,1)
	O ₃	308,2 (308,9)	25,0 (25,8)	300,7 (301,2)
K ⁺	O ₁	306,1 (306,5)	23,2 (24,8)	299,2 (299,1)
	O ₃	308,8(308,9)	23,3 (25,8)	301,9 (301,2)

* Os valores foram determinados a 25°C e 1 atm de pressão.

** Entre parênteses os valores de referência (sítio isolado).

Comparando-se as energias de desprotonação dos sítios ácidos de Brønsted em O₁ e O₃, constata-se que os efeitos são análogos àqueles em que o cátion de compensação ocupa o anel adjacente; porém, a ordem não é a mesma. Com efeito, o aumento de acidez se verifica na seguinte ordem: K⁺ < Na⁺ < Li⁺, considerando-se o sítio ácido Brønsted em O₁. Nesse caso, a capacidade de distorção do sítio ácido de Brønsted sobrepuja os efeitos de estabilização da base conjugada, em se tratando do cátion Li⁺. Assim, a acidez é maior, uma vez que a estabilidade do sítio ácido de Brønsted é prejudicada pela distorção.

4.3 – ADSORÇÃO DE MOLÉCULAS SONDA

Os métodos mais utilizados na caracterização da acidez de sólidos se baseiam em medidas espectroscópicas ou calorimétricas de adsorção ou dessorção de moléculas sonda; entre as quais, a amônia (NH₃) é uma das mais usuais. Os procedimentos mais comuns incluem técnicas como IV, RMN, TPD e microcalorimétricas.

Em se tratando de zeólitas protônicas, duas espécies podem ser consideradas nos processos que envolvem a adsorção de NH₃, sendo uma neutra (complexo de adsorção NH₃-HZeo) e outra iônica (*Zwitterion* NH₄⁺-Zeo⁻). Em termos teóricos, essas duas espécies constituem mínimos na superfície de energia potencial e, considerando-se os respectivos conteúdos energéticos, é possível definir a energia de transferência protônica (ΔE_{PT}) como:

$$\Delta E_{PT} = \Delta E_{IP} - \Delta E_{NC},$$

em que, ΔE_{IP} e ΔE_{NC} correspondem, respectivamente, à energia das espécies iônica e neutra. Em geral, $\Delta E_{PT} \cong 0$, pois a diferença de energia entre essas espécies é relativamente pequena. Por outro lado, valores positivos de ΔE_{PT} indicam que a formação da espécie iônica é preterida em relação à neutra (SAUER, 1994).

Assim, ΔE_{PT} constitui uma forma de caracterização da acidez de sistemas moleculares. Com efeito, é possível estabelecer que, se a formação da espécie iônica for preterida em relação à espécie neutra, a energia de desprotonação do sistema

considerado é maior que a de outro equivalente e sua acidez é, conseqüentemente, menor.

Em termos experimentais, os deslocamentos químicos associados aos átomos de hidrogênio são análogos aos valores calculados apenas quando a espécie iônica é considerada. Além disso, estudos baseados em difração de Raio-X e nêutrons mostram que, em média, três prótons da espécie iônica formam ligação hidrogênio com os átomos de oxigênio da rede cristalina (SAUER, 1994). Esses resultados sustentam que os processos de adsorção de NH_3 em sítios suficientemente ácidos ocorrem pela transferência do próton e formação do íon amônio (NH_4^+). Por essa razão, a entalpia de adsorção de amônia não depende apenas da energia de desprotonação, mas também da afinidade protônica de NH_3 e da energia resultante da interação do íon amônio com a superfície do sólido. A afinidade protônica de NH_3 é constante e não depende do adsorvente; porém, a energia resultante da interação do íon amônio com a superfície do sólido depende do adsorvente. Por isso, a escala de acidez baseada em calor de adsorção ou dessorção de NH_3 pode distinguir-se expressivamente daquela baseada em energia de desprotonação.

Em geral, os valores experimentais de calor de adsorção de NH_3 em zeólitas protônicas variam de 26 a 38 kcal.mol^{-1} , dependendo da estrutura e da composição. Os maiores valores estão associados aos menores canais e cavidades (FARNETH, 1995).

Os primeiros estudos teóricos envolvendo processos de adsorção de NH_3 em sítios ácidos de Brønsted foram realizados no início da década passada. Nessa época, em razão das restrições computacionais, era freqüente a utilização de modelos ou *clusters* pequenos; razão pela qual, os resultados obtidos nem sempre eram satisfatórios, na medida em não eram capazes de prever a formação da espécie iônica. Além disso, os

métodos usualmente subestimavam as energias de adsorção. Estudos posteriores, que utilizavam modelos mais sofisticados e, em alguns casos, condições de contorno periódicas, propiciaram resultados mais precisos para diversos sistemas.

Em estudos envolvendo condições de contorno periódicas da zeólita mordenita, Miyamoto e colaboradores avaliaram o efeito da presença de diversos sítios ácidos de Lewis sobre a entalpia de adsorção de NH_3 (MIYAMOTO, 2004). De acordo com os valores relacionados na tabela 4.11, a ordem de acidez é: $\text{Na}^+ < \text{Al}(\text{OH})_2^+ < \text{AlO}^+ < \equiv\text{Si}^+$. Os resultados sugerem que a acidez de espécies de alumínio extra-rede é menor que a acidez de possíveis defeitos da rede cristalina associados ao silício.

Tabela 4.11 – Entalpia de adsorção de NH_3 .

Sítio ácidos de Lewis	ΔH (kcal.mol ⁻¹)
Na^+	-9,7
$\text{Al}(\text{OH})_2^+$	-20,6
AlO^+	-40,7
$\equiv\text{Si}^+$	-67,6

Recentemente, Sodupe e colaboradores estudaram a adsorção de NH_3 e H_2O em chabazita, utilizando métodos híbridos (ONIOM) e DFT com condições de contorno periódicas (SODUPE, 2005). Em ambos os casos, as estruturas correspondentes à espécie iônica adsorvida são análogas; porém, em se tratando dos métodos híbridos, a energia de adsorção depende do nível teórico utilizado na descrição dos átomos que fazem parte da camada baixa (*low layer*). A entalpia de adsorção determinada pelo método B3LYP/BSA e condições de contorno periódicas foi 36,9 kcal.mol⁻¹. O método

ONIOM(B3LYP/BSA:HF/3-21G) foi o que apresentou resultados mais próximos ao valor acima. Deve-se ressaltar que o método ONIOM(B3LYP/BSA:MNDO) também apresentou resultados semelhantes, divergindo cerca de 4 kcal.mol⁻¹.

A despeito de sua capacidade de descrever sistemas moleculares complexos, a aplicação de métodos híbridos na caracterização da acidez de Brønsted e de Lewis de zeólitas ainda é pouco expressiva; sobretudo, no que se refere ao estudo de processos que envolvem adsorção de moléculas sonda.

Considerando-se que a maior parte das reações catalisadas por zeólitas envolve hidrocarbonetos, optou-se por investigar a adsorção de eteno (C₂H₄). Além disso, C₂H₄ é uma base π , enquanto NH₃ é uma base n . Em sendo uma base mais fraca, adsorção de C₂H₄ em zeólitas envolve entalpias menores. Em NaY, a entalpia de adsorção do eteno, determinada experimentalmente por Choudary e colaboradores, varia de 8,8 a 9,6 kcal.mol⁻¹ (CHOUDARY, 1995).

Ainda que os mecanismos de adsorção de NH₃ e C₂H₄ sejam análogos, outros aspectos devem ser considerados nas interações que envolvem hidrocarbonetos insaturados e zeólitas. O cátion de compensação é capaz de formar um complexo π com o eteno. De acordo com King e colaboradores, esse tipo de interação é ligeiramente mais forte que os de natureza eletrostática e dispersiva (interações de van der Waals), presentes nos processos convencionais de adsorção; mas fraco o suficiente para garantir a reversibilidade da interação, mediante pequenas alterações de temperatura ou pressão (YANG, 2001).

De fato, essa capacidade de adsorção diferenciada de zeólitas trocadas com íons metálicos (Ag⁺ e Cu⁺) tem sido explorada em alguns trabalhos recentes. Porém, em determinados processos catalisados por zeólitas, essa característica pode ser prejudicial,

na medida em que antecipa reações de desativação. Com efeito, em alquilação de isobutano com 2-buteno catalisada por zeólitas, a adsorção preferencial de olefinas pode ser, em princípio, responsável pelo aumento da taxa de oligomerização que resulta na formação de coque e, conseqüentemente, na desativação do catalisador (MOTA, 2005).

4.3.1 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

As figuras 4.15 e 4.16 mostram as estruturas correspondentes aos complexos de adsorção de NH_3 em HT_{30} (próton em O_1) e HT_6 neutro e iônico e explicita os parâmetros geométricos mais relevantes determinados com o método ONIOM(B3LYP/6-31G(*d,p*):MNDO).

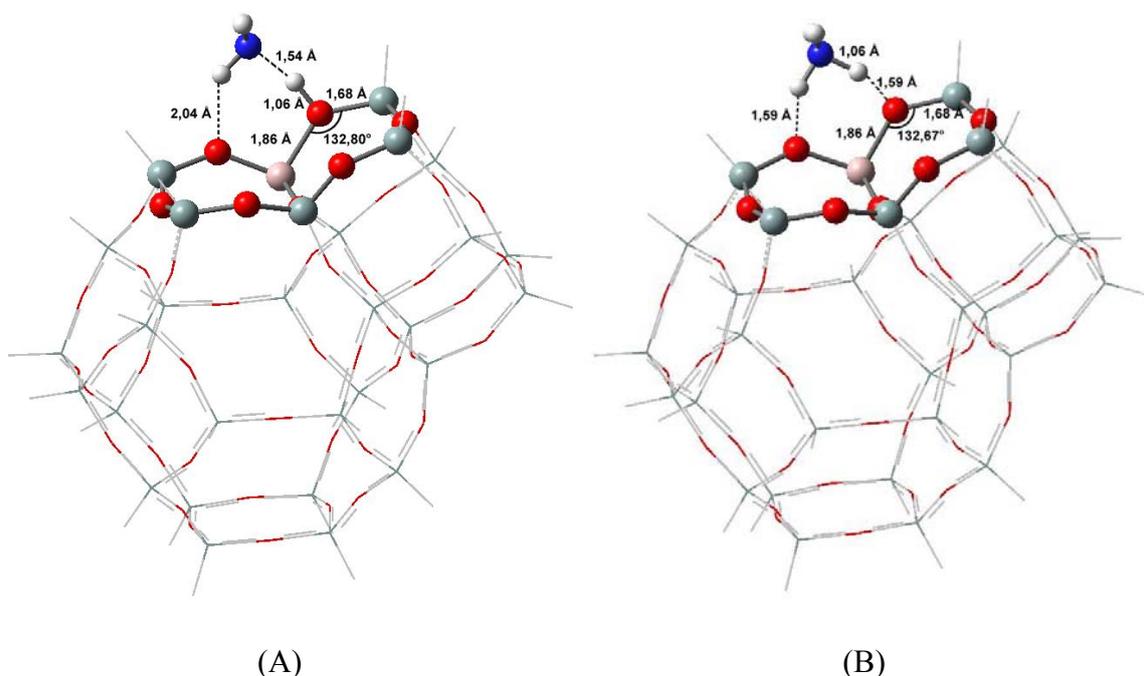


Figura 4.15 – Estruturas dos complexos de adsorção de NH_3 em HT_{30} (A) neutro e (B) iônico determinadas com o método ONIOM(B3LYP/6-31G(*d,p*):MNDO).

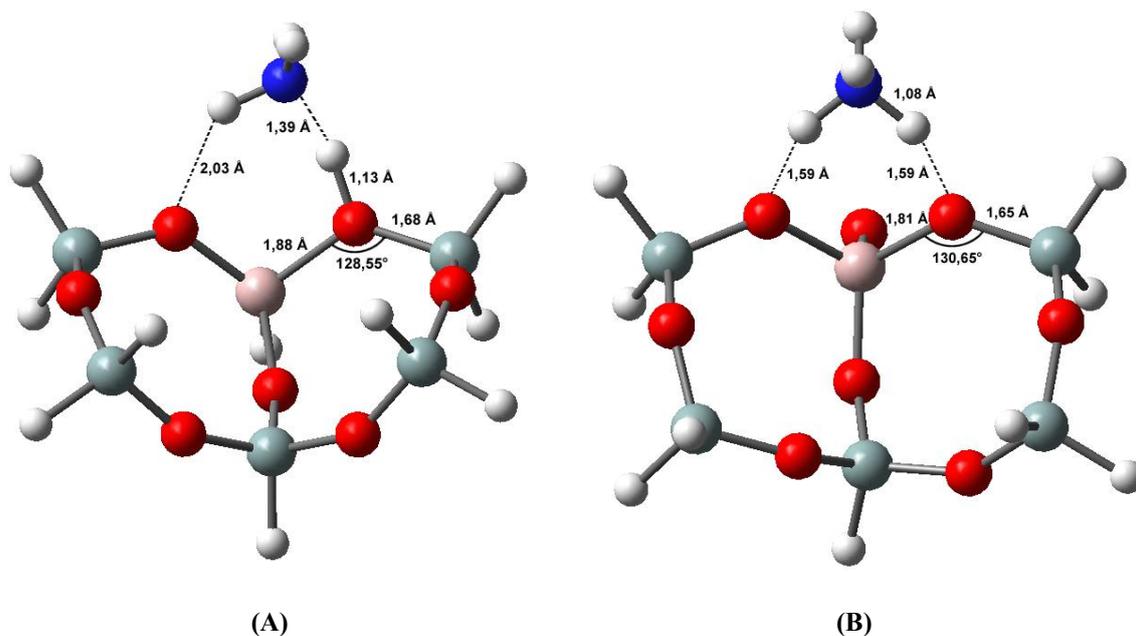


Figura 4.16 – Estruturas dos complexos de adsorção de NH_3 em HT_6 (A) neutro e (B) iônico determinadas com o método B3LYP/6-31G(*d,p*).

De acordo com essas figuras é possível perceber que a capacidade de distorção do modelo T_6 é relativamente maior. Os parâmetros geométricos não apresentam diferenças acentuadas; com exceção do comprimento da ligação O-H, que, em se tratando do modelo T_6 (1,13 Å), é maior. Essa diferença sugere que a acidez de Brønsted do modelo T_{30} , cujo comprimento da ligação O-H é de 1,06 Å, é menor que a do modelo T_6 .

A termodinâmica dos processos que envolvem a formação das espécies explicitadas nas figuras 4.15 e 4.16 esta relacionada na tabela 4.12.

Tabela 4.12 – Propriedades termoquímicas* dos processos que envolvem a formação dos complexos de adsorção de NH₃ em HT₆ e HT₃₀ neutro e iônico determinadas com o método B3LYP/6-31G(d,p).

MODELO		ΔE_{NC} (kcal.mol ⁻¹)	ΔE_{IP} (kcal.mol ⁻¹)	ΔE_{TP} (kcal.mol ⁻¹)
T ₆		-24,6	-26,2	-1,6
T ₃₀	O ₁	-21,7	-19,8	1,8
	O ₄	-20,3	-19,8	0,5

* Os valores se referem às entalpias determinadas a 25°C e 1 atm de pressão.

De acordo com os valores, o conteúdo energético envolvido nos processos de adsorção de NH₃ em HT₆ é relativamente maior; ou seja, a acidez desse modelo supera a do modelo T₃₀, respaldando as conclusões com base nas diferenças de comprimento da ligação O-H.

Comparando-se os valores de ΔE_{TP} , é possível perceber que a formação da espécie iônica é preterida, em se tratando do modelo T₃₀. Embora, em termos absolutos essa diferença seja pequena, pois em ambos os casos ΔE_{TP} se aproxima de zero, o resultado mostra que a capacidade de distorção do modelo T₆ parece não afetar a descrição teórica do sítio ácido de Brønsted. Em se tratando dos prótons em O₁ e O₄, vemos que a energia associada à formação do complexo neutro segue a tendência de estabilidade do sítio ácido; ou seja, a entalpia de adsorção de NH₃ em H(O₁)T₃₀ é maior, pois esse sítio é mais estável.

Deve-se ressaltar que os valores positivos de ΔE_{TP} (modelo T₃₀) estão de acordo com resultados teóricos prévios, que utilizam modelos mais representativos de zeólitas. Em geral, os valores negativos estão associados aos sistemas moleculares que incluem dois ou três átomos T.

4.3.1.1 – EFEITO DAS ESPECIES DE ALUMÍNIO EXTRA-REDE (EFAL)

De uma perspectiva teórica a adsorção de NH_3 em zeólitas ultra estabilizadas é um desafio, em razão das inúmeras possibilidades conformacionais que se deve considerar na caracterização dos complexos de adsorção neutro e iônico; sobretudo no que se refere à formação de ligações hidrogênio. Por isso, consideramos apenas alguns sistemas moleculares, tendo-se em vista a caracterização do sinergismo entre as espécies de alumínio extra-rede e os sítios ácidos de Brønsted.

Em todos os casos, a formação dos complexos de adsorção neutro e iônico foi considerada; porém, observou-se que uma espécie é sempre preterida em relação à outra. Por essa razão, em termos qualitativos, é possível estabelecer que se a formação do complexo de adsorção iônico for preterida em relação à espécie neutra ou vice versa, há, respectivamente, uma redução ou um aumento da acidez do sistema molecular considerado.

As figuras 4.17, 4.18 e 4.19 mostram, respectivamente, as estruturas correspondentes ao complexo de adsorção de NH_3 em $\text{H}(\text{O}_1)\text{T}_{30}$, na presença da espécie de alumínio extra-rede $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, AlOH^{2+} e $\text{Al}(\text{OH})_3$ e explicita os parâmetros geométricos mais relevantes determinados com o método ONIOM(B3LYP/6-31G(d,p):MND0). Nos dois primeiros casos (Figura 4.17 e 4.18), a formação do complexo de adsorção neutro é favorecida, uma vez que a espécie iônica não foi caracterizada; enquanto, no segundo caso (Figura 4.19), apenas a espécie iônica foi determinada. Todas as tentativas de se encontrar os dois complexos de adsorção fracassaram e, invariavelmente, apenas uma espécie ou outra era identificada.

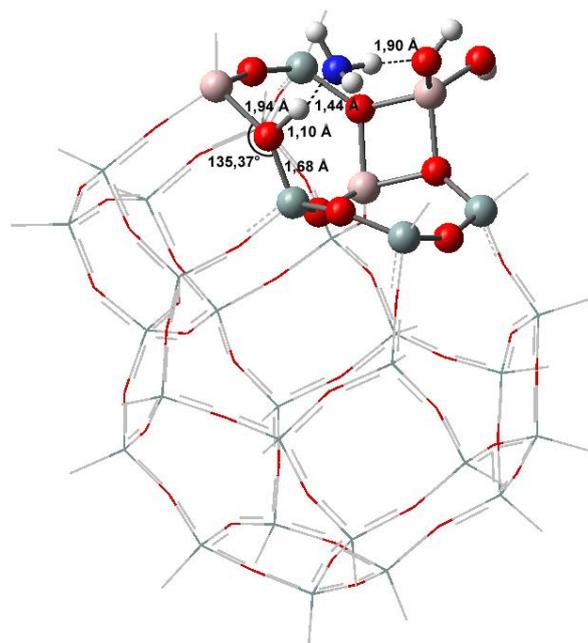


Figura 4.17 – Estrutura do complexo de adsorção de NH_3 em $\text{H}(\text{O}_1)\text{T}_{30}$ na presença da espécie de alumínio extra-rede $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, determinada com o método ONIOM(B3LYP/6-31G(d,p):MND0).

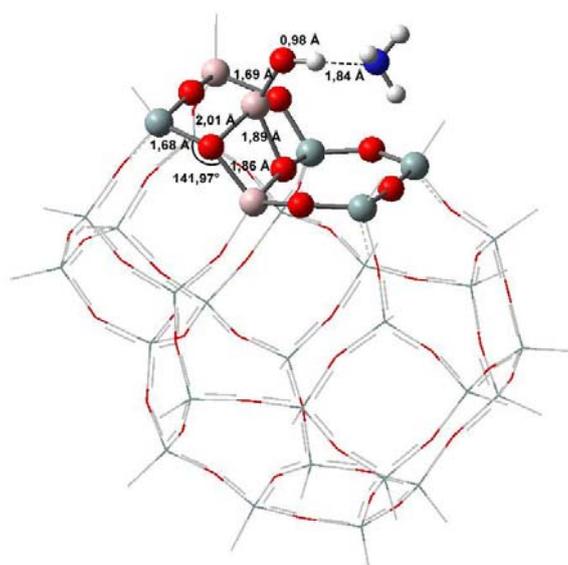


Figura 4.18 – Estrutura do complexo de adsorção de NH_3 em T_{30} na presença da espécie de alumínio extra-rede AlOH^{2+} , determinada com o método ONIOM(B3LYP/6-31G(d,p):MND0).

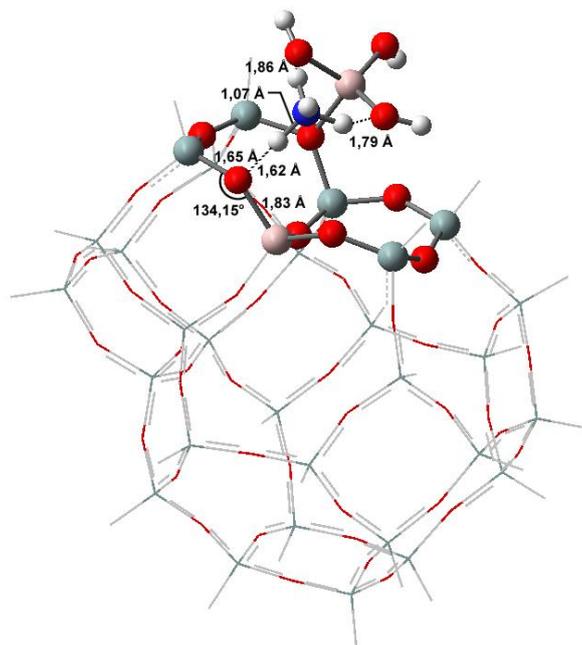


Figura 4.19 – Estrutura do complexo de adsorção de NH_3 em $\text{H}(\text{O}_1)\text{T}_{30}$ na presença da espécie de alumínio extra-rede $\text{Al}(\text{OH})_3$, determinada com o método ONIOM(B3LYP/6-31G(*d,p*):MNDO).

A termodinâmica dos processos que resultam na formação das espécies explicitadas nas figuras 4.17, 4.18 e 4.19 é relacionada na tabela 4.13. De acordo com os valores, as energias correspondentes à formação do complexo neutro ou iônico são menores ou equivalentes àquelas observadas na ausência de espécies de alumínio extra-rede (Tabela 4.12).

Porém, em se tratando de $\text{Al}(\text{OH})_3$, ΔE_{IP} é cerca de $5,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$ maior que na ausência de espécies de alumínio extra-rede; ou seja, é possível dizer, que a acidez desse sistema é relativamente maior. Esse resultado contrasta com àquele correspondente a energia de desprotonação, segundo o qual a acidez do sítio ácido de Brønsted em O_1 diminui na presença de $\text{Al}(\text{OH})_3$, por conta da estabilização conferida por uma ligação hidrogênio. Porém, deve-se considerar que, em se tratando da adsorção de NH_3 , o complexo iônico é estabilizado por duas ligações hidrogênio (Figura 4.19).

Assim, a formação do complexo neutro é preterida e a acidez do sítio ácido de Brønsted em O₁ é maior na presença de Al(OH)₃. Mais uma vez, as interações locais parecem ser essenciais na caracterização da acidez de sólidos.

Tabela 4.13 – Propriedades termoquímicas* dos processos de adsorção de NH₃ em H(O₁)T₃₀ na presença de Al(OH)₂⁺, AlOH²⁺ e Al(OH)₃, determinadas com o método ONIOM(B3LYP/6-31G(d,p):MNDO).

Sítio	EFAL	ΔE_{NC} (kcal.mol ⁻¹)	ΔE_{IP} (kcal.mol ⁻¹)	ΔE_{TP} (kcal.mol ⁻¹)
O ₁	Al(OH) ₂ ⁺	-19,3 (-21,7)	-	-
O ₁	AlOH ²⁺	-20,3 (-21,7)	-	-
O ₁	Al(OH) ₃	-	-25,3 (-19,8)	-

* Os valores se referem às entalpias determinadas a 25°C e 1 atm de pressão (valores na ausência de EFAL entre parênteses).

4.3.1.2 – EFEITO DO CONTRA-ÍON (MODELO T₃₀)

Zeólitas trocadas com íons metálicos apresentam acidez de Lewis. Nesse caso, a adsorção de moléculas sonda constitui o modo mais freqüente de se caracterizar a acidez desses materiais.

A figura 4.20 mostra as estruturas correspondentes aos modelos NaT₃₀ e MgT₃₀ e explicita os parâmetros geométricos mais relevantes determinados com o método ONIOM(B3LYP/6-31G(d,p):MNDO).

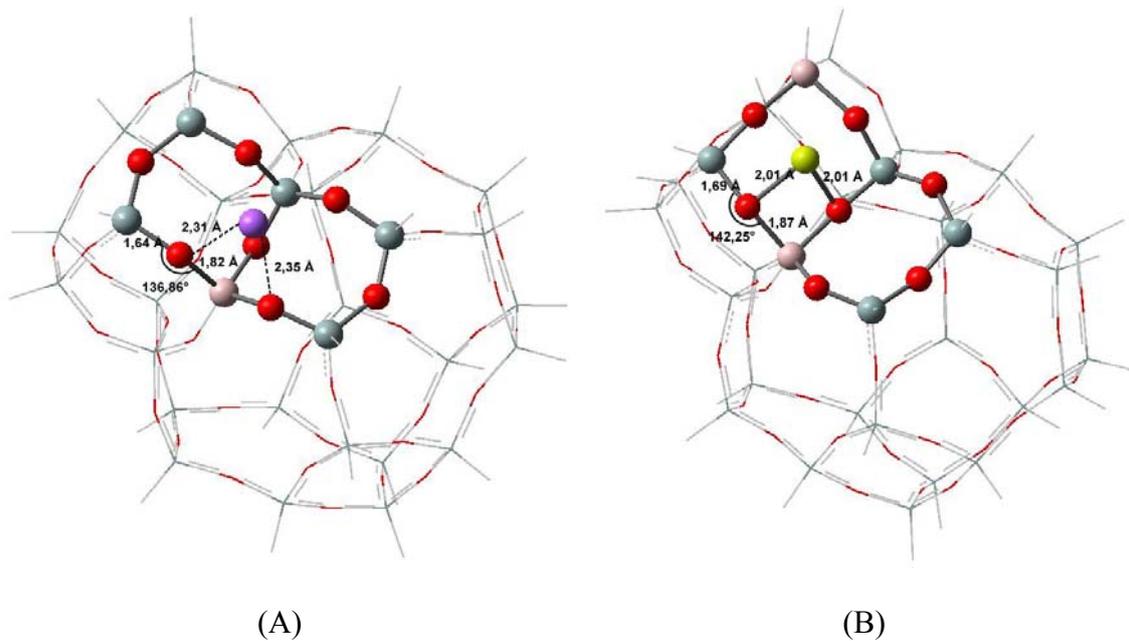


Figura 4.20 – Estruturas dos modelos: (A) NaT_{30} e (B) MgT_{30} , determinadas com o método ONIOM(B3LYP/6-31G(d,p):MNDO).

A adsorção de NH_3 e C_2H_4 resulta, respectivamente, nos complexos de adsorção mostrados nas figuras 4.21 e 4.22, cujas estruturas foram determinadas em mesmo nível teórico.

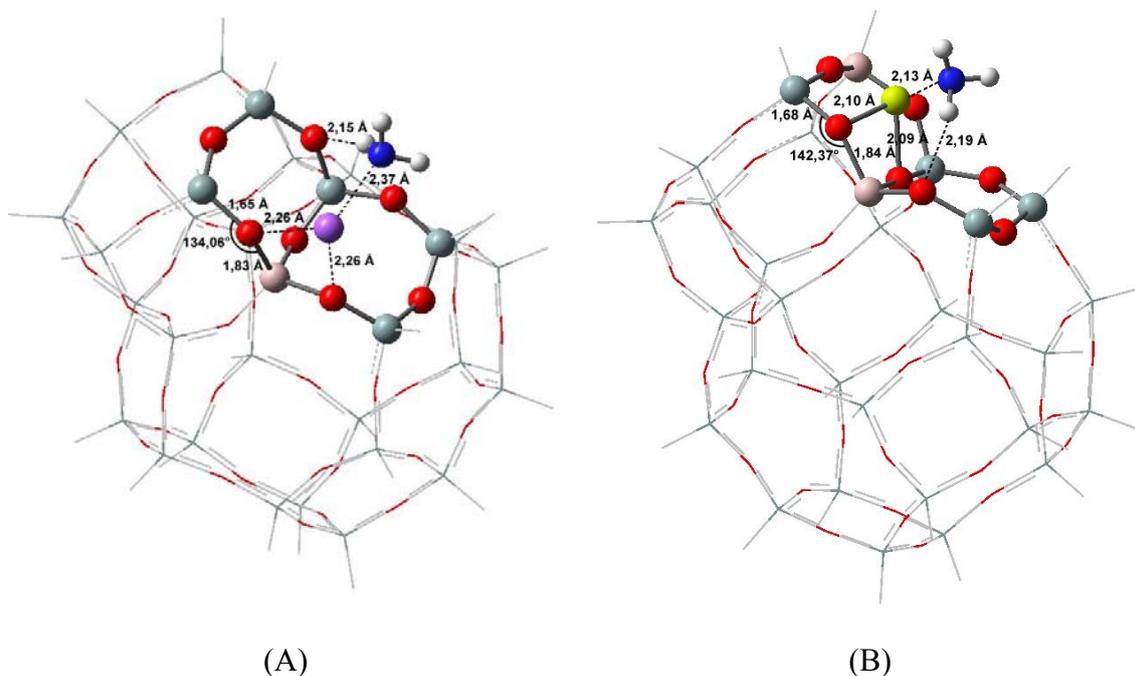


Figura 4.21 – Estruturas dos complexos de adsorção de NH_3 em (A) NaT_{30} e (B) MgT_{30} , determinadas com o método ONIOM(B3LYP/6-31G(d,p):MNDO).

De acordo com a figura 4.21 é possível perceber que a NH_3 forma uma ligação hidrogênio com os átomos de oxigênio da estrutura. Em se tratando dos metais alcalinos, essa ligação se forma com o átomo de oxigênio O_1 ; ao passo que, o átomo de oxigênio O_4 se envolve na ligação hidrogênio daqueles sistemas trocados com metais alcalinos terrosos. Essa diferença se justifica pelo fato de que no segundo caso o átomo de oxigênio O_1 esta comprometido com a estabilização do contra-íon.

Além disso, a adsorção de NH_3 provoca um deslocamento do cátion alcalino em direção ao átomo de alumínio, que se reflete na redução das distâncias Na-O_1 e Na-O_4 , ao passo que esse efeito não ocorre na adsorção de C_2H_4 . Em se tratando dos metais alcalinos, a adsorção de NH_3 e C_2H_4 praticamente não altera a configuração do sítio catalítico; embora seja possível perceber que, no primeiro caso (adsorção de NH_3), ocorre um pequeno deslocamento do cátion em direção a base, sugerindo que a interação, nesse caso, é mais acentuada, conforme esperado.

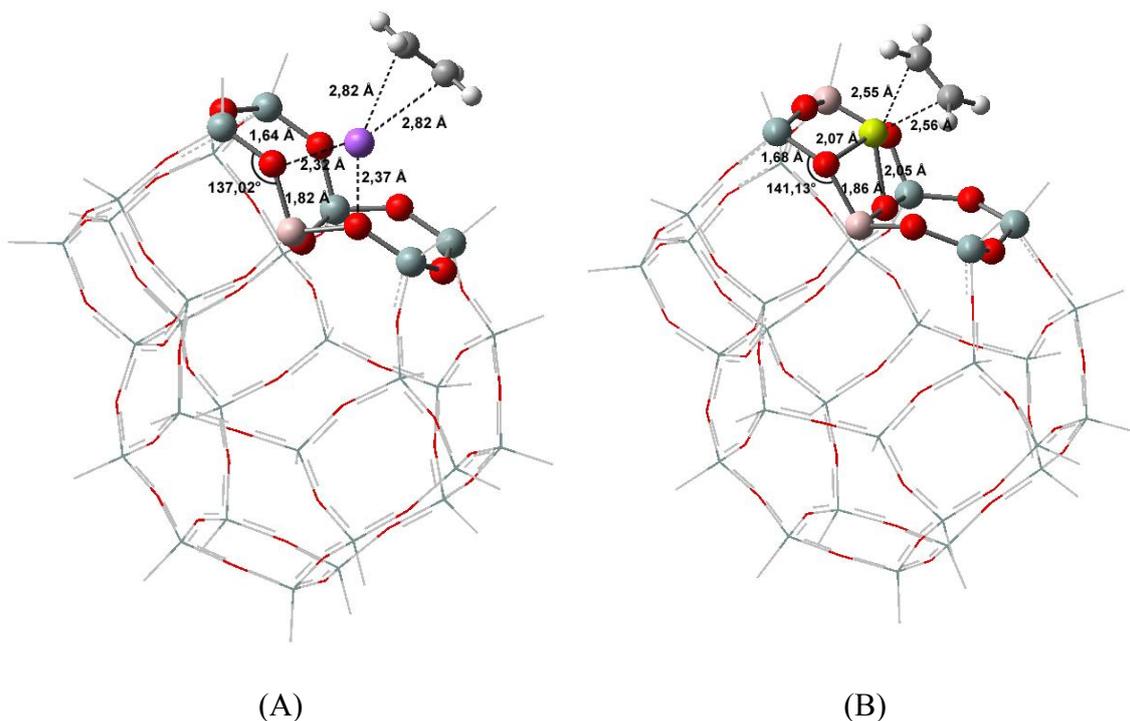


Figura 4.22 – Estruturas dos complexos de adsorção de C_2H_4 em (A) NaT_{30} e (B) MgT_{30} , determinadas com o método ONIOM(B3LYP/6-31G(*d,p*):MNDO).

As estruturas correspondentes aos demais cátions não apresentam diferenças significativas e os parâmetros geométricos estão relacionados na tabela 4.14. De acordo com os valores relacionados nessa tabela, as distâncias que separam a base do adsorbato dependem do raio iônico do cátion de compensação. Em todos os casos, a adsorção de NH_3 e C_2H_4 desloca o cátion de sua posição original. A magnitude do deslocamento depende da força da base; ou seja, os maiores distanciamentos se verificam na adsorção de NH_3 .

Tabela 4.14 – Parâmetros geométricos do modelo MT₃₀ e dos respectivos complexos de adsorção de NH₃ e C₂H₄ determinados com o método ONIOM(B3LYP/6-31g(d,p):MND0).

Cátion		Alcalino			Alcalino-Terroso		
		Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Be ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
MT ₃₀	M-O ₁	1,84	2,31	2,71	1,69	2,01	2,39
	M-O [*]	1,84	2,35	2,74	1,67	2,01	2,68
NH ₃ -MT ₃₀	M-O ₁	1,92	2,26	2,66	2,56	2,10	2,41
	M-O [*]	1,93	2,26	2,67	1,67	2,09	2,83
	(N)H-O ^{**}	2,22	2,15	2,14	2,28	2,19	2,72
	N-M	2,03	2,35	2,82	1,76	2,13	2,53
C ₂ H ₄ -MT ₃₀	M-O ₁	1,87	2,32	2,73	1,71	2,07	2,41
	M-O [*]	1,88	2,37	2,77	1,67	2,05	2,74
	M-C ₁	2,47	2,82	3,37	3,60	2,55	2,97
	M-C ₂	2,48	2,82	3,35	3,42	2,56	2,96

* O₁ (Alcalinos) e O₃ (Alcalino-Terrosos) ** O₁ (Alcalinos) e O₄ (Alcalino-Terrosos)

As entalpias correspondentes aos processos de adsorção de NH₃ e C₂H₄ que resultam na formação dos complexos explicitados nas figuras 4.21 e 4.22 e daqueles correspondentes aos demais cátions estão relacionadas na tabela 4.15.

A entalpia correspondente à adsorção de NH₃ em NaT₃₀ (-8,9 kcal.mol⁻¹) é equivalente àquela determinada experimentalmente por Choudary (CHOUDARY, 1995) e colaboradores (8,8 a 9,6 kcal.mol⁻¹). Com base nessa concordância, é possível estender a validade dos resultados aos demais cátions, por dedução.

De acordo com os valores relacionados na tabela 4.15, é possível estabelecer a seguinte ordem crescente de entalpia de adsorção: K < Na < Li < Be < Ca < Mg. Essa

ordem é proporcional àquela baseada na razão carga/raio iônico: $K < Na < Li < Ca < Mg < Be$ (Tabela 4.16), excluindo-se Be^{2+} , conforme mostra a figura 4.23.

Tabela 4.15 – Propriedades termoquímicas* correspondentes à adsorção de NH_3 e C_2H_4 em MT_{30} determinadas com o método ONIOM(B3LYP/6-31G(d,p):MND0).

Adsorvente		NH_3			C_2H_4		
Cátion		ΔH	ΔS	ΔG	ΔH	ΔS	ΔG
Alcalinos	Li^+	-24,4	-33,9	-14,3	-9,4	-31,6	0,0
	Na^+	-18,9	-31,4	-9,5	-7,0	-31,3	2,3
	K^+	-14,9	-31,0	-5,7	-5,1	-28,8	3,5
Alcalino-Terrosos	Be^{2+}	-26,8	-36,1	-16,0	0,3	-21,3	+6,7
	Mg^{2+}	-39,3	-35,8	-28,6	-17,3	-31,4	-7,9
	Ca^{2+}	-28,3	-30,8	-19,1	-13,0	-27,4	-4,8

* Os valores de ΔH , ΔG ($kcal.mol^{-1}$) e ΔS ($cal.mol^{-1}.K^{-1}$), determinados a $25^\circ C$ e 1atm de pressão, se referem aos reagentes isolados: MT_{30} e NH_3 ou C_2H_4 .

Tabela 4.16 – Razão entre a carga e o raio iônico de alguns cátions alcalinos e alcalino-terrosos.

Cátion	Carga relativa	Raio iônico (pm)	Carga/Raio iônico
Li	+1	76	0,013
Na	+1	102	0,010
K	+1	138	0,007
Be	+2	34	0,059
Mg	+2	72	0,028
Ca	+2	100	0,020

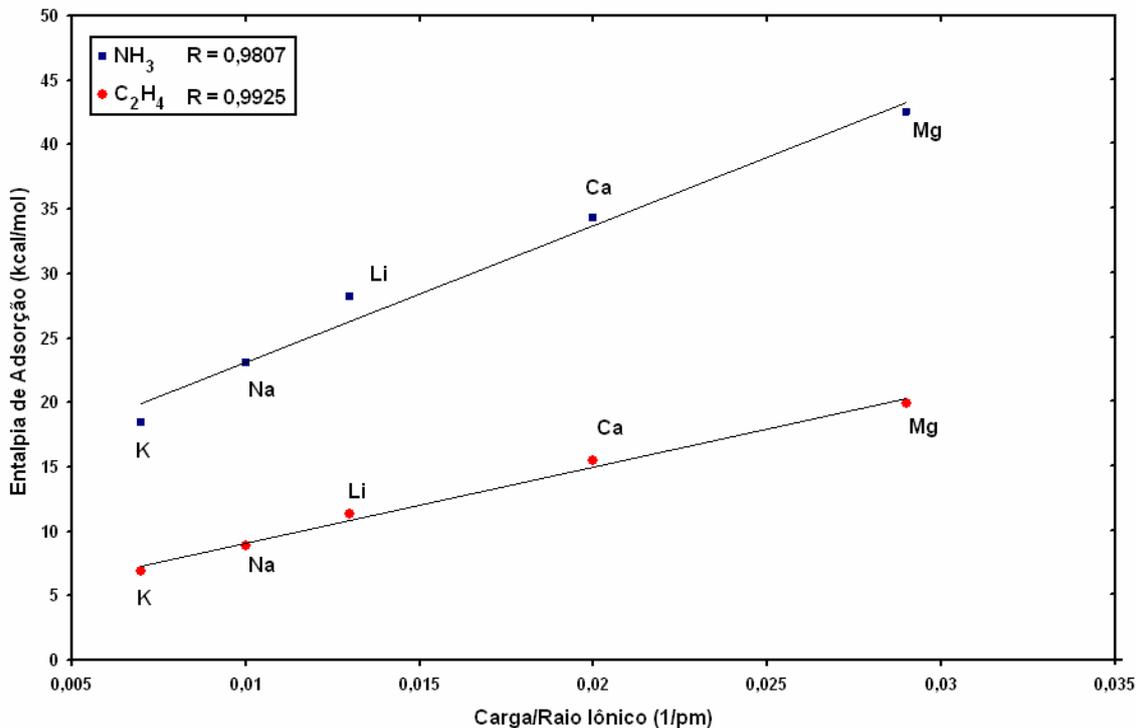


Figura 4.23 – Dependência entre entalpia de adsorção de NH₃ e C₂H₄ em zeólitas trocadas com cátions metálicos e razão carga/raio iônico.

Com base nos conceitos estabelecidos por Pearson (PEARSON, 1997), é possível dizer que a entalpia de adsorção de NH₃ e C₂H₄ é regida pela dureza do cátion de compensação; ou seja, os cátions mais duros (maior razão carga/raio iônico) apresentam entalpias de adsorção maiores. O cátion Be²⁺ constitui a única exceção. Essa contradição talvez se explique justamente pelo fato do cátion Be²⁺ ser muito pequeno. Com efeito, em razão de seu pequeno raio iônico, o cátion Be²⁺ é capaz de coordenar-se fortemente com os átomos de oxigênio da estrutura cristalina, conforme sugere as distâncias M-O (Tabela 4.14). De certo modo, a interação com a base é prejudicada. Essa hipótese é sustentada pelas entalpias correspondentes à adsorção de NH₃ e C₂H₄ em BeT₃₀. Com efeito, a base mais forte (NH₃) é capaz de deslocar o cátion de sua posição original e, nesse caso, a entalpia de adsorção é relativamente maior.

4.3.1.3 – EFEITO DO CONTRA-ÍON (MODELO T₆)

A figura 4.24 mostra as estruturas correspondentes aos complexos de adsorção de NH₃ e C₂H₄ em NaT₆ e explicita os parâmetros geométricos mais relevantes. A geometria dessas estruturas foi determinada em B3LYP/6-31G(*d,p*).

Deve-se ressaltar que, em se tratando da adsorção de NH₃, não ocorre a formação de uma ligação hidrogênio entre a base e qualquer átomo de oxigênio do modelo, uma vez que esses átomos estão comprometidos com a estabilização do contra-íon. Em se tratando do modelo T₃₀, esse tipo de interação parece não ocorrer, pois sua capacidade de distorção é relativamente menor. Assim, o contra-íon se localiza nas proximidades do átomo de alumínio, coordenando-se apenas com os átomos de oxigênio O₁ e O₄; enquanto os demais podem formar ligações hidrogênio com NH₃.

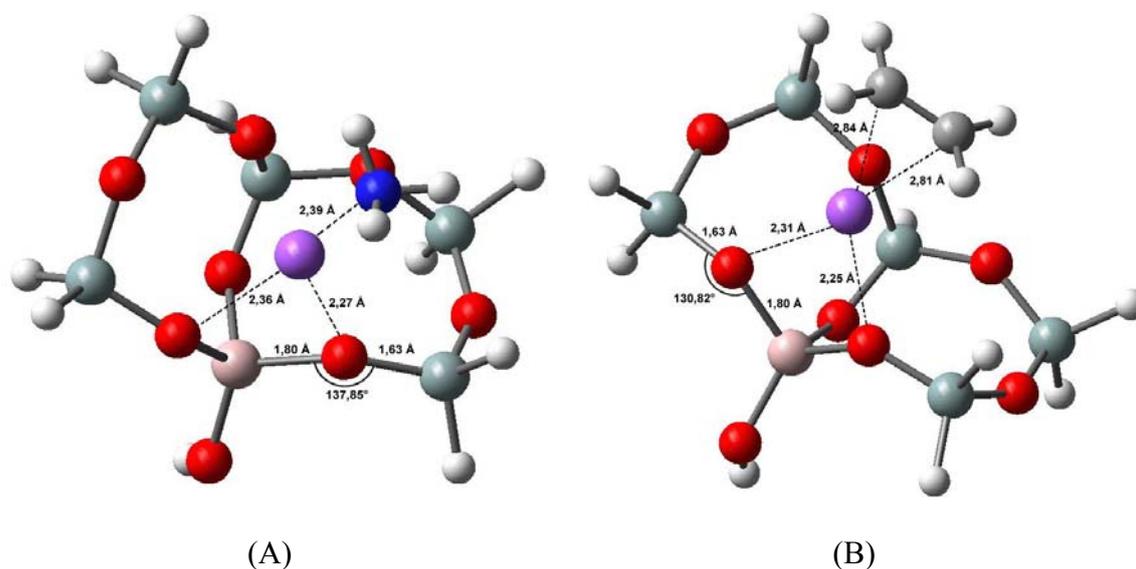


Figura 4.24 – Estruturas dos complexos de adsorção de (A) NH₃ e (B) C₂H₄ em NaT₆ determinadas com o método B3LYP/6-31G(*d,p*).

As estruturas correspondentes aos demais cátions não apresentam diferenças significativas. Os parâmetros mais relevantes estão relacionados na tabela 4.17.

Tabela 4.17 – Parâmetros geométricos do modelo MT_6 e dos respectivos complexos de adsorção de NH_3 e C_2H_4 determinados com o método B3LYP/6-31G(*d,p*).*

Cátion		Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Ag^+	Cu^+
MT_6	M-O₁	1,83	2,29	2,56	2,91	3,14	2,46	2,04
	M-O₂	1,83	2,23	2,64	2,96	3,12	2,34	2,27
	M-O₃	4,99	3,63	6,05	3,18	3,51	3,66	2,09
	M-O₄	4,58	2,39	5,56	3,17	3,45	4,73	3,54
NH_3-MT_6	M-O₁	1,88	2,22	2,60	2,85	3,06	2,34	2,08
	M-O₂	1,88	2,24	2,60	2,88	3,09	2,33	2,08
	M-O₃	4,81	4,67	5,42	4,82	5,00	5,10	4,89
	M-O₄	4,84	5,16	5,46	4,88	4,93	5,10	4,91
	M-N	2,03	2,39	2,90	3,11	3,37	2,24	1,99
$C_2H_4-MT_6$	M-O₁	1,97	2,32	2,70	2,95	3,16	2,32	2,05
	M-O₂	1,91	2,25	2,62	2,83	3,05	2,30	2,02
	M-O₃	3,71	3,64	3,93	3,95	4,36	4,40	4,56
	M-O₄	2,14	2,46	2,92	3,14	3,46	3,40	3,66
	M-C₁	2,50	2,84	3,34	3,62	3,99	2,34	2,09
	M-C₂	2,50	2,81	3,30	3,50	3,84	2,36	2,09

* Os elétrons de caroço e de valência dos cátions Ag^+ e Cu^+ foram descritos, respectivamente, pelo pseudopotencial LANL2DZ e pela base 6-31G(*d,p*).

De modo geral, os parâmetros geométricos relacionados nessa tabela distinguem-se daqueles determinados para o modelo T₃₀, considerando-se os cátions em comum, em razão da capacidade de distorção do modelo menor.

Considerando-se os metais alcalinos, as distâncias entre NH₃ ou C₂H₄ e o cátion de compensação apresentam a seguinte ordem: Li⁺ < Na⁺ < K⁺ < Rb⁺ < Cs⁺. Porém, em se tratando dos cátions Ag⁺ e Cu⁺, as distâncias são menores que a dos metais alcalinos que apresentam raios iônicos equivalentes. Essa diferença sugere que, nesse caso, a intensidade das interações entre NH₃ ou C₂H₄ e o cátion de compensação é mais forte.

As entalpias de adsorção correspondente aos processos que resultam na formação dos complexos explicitados na figura 4.24 e daqueles correspondentes aos demais cátions estão relacionadas na tabela 4.18. Considerando-se apenas os cátions alcalinos, o comportamento da termodinâmica de adsorção é semelhante àquele determinado para o modelo T₃₀; ou seja, a entalpia de adsorção decresce do Li⁺ para o Cs⁺. Nesse caso, é possível estabelecer a mesma relação entre entalpia de adsorção e dureza do cátion de compensação.

Porém, essa conclusão não pode estendida aos cátions Ag⁺ e Cu⁺. Com efeito, o cátion Cu⁺, cujo raio iônico (77 pm) é equivalente ao do Li⁺ (76 pm), deveria apresentar entalpias de adsorção semelhantes. Por outro lado, o cátion Ag⁺, cujo raio iônico é 115 pm, deveria apresentar entalpias de adsorção entre -15,2 e 20,2 kcal.mol⁻¹; ou seja, equivalentes às do K⁺ e do Na⁺. Entretanto, os valores relacionados na tabela 4.18 são relativamente maiores, sugerindo que, nesse caso, interações orbitais devem ser consideradas.

Considerando-se os cátions comuns aos modelos T₆ e T₃₀, os resultados são análogos. A maior flexibilidade do agregado menor parece não afetar significativamente a termodinâmica de adsorção de amônia e eteno.

Tabela 4.18 – Propriedades termoquímicas* correspondentes à adsorção de NH₃ e C₂H₄ em MT₆ determinadas com o método B3LYP/6-31G(*d,p*).**

Adsorvente	NH ₃			C ₂ H ₄		
	ΔH	ΔS	ΔG	ΔH	ΔS	ΔG
Li ⁺	-26,1	-28,6	-17,6	-12,7	-30,5	-3,6
Na ⁺	-18,9	-22,8	-12,1	-9,3	-21,6	-2,9
K ⁺	-15,4	-38,7	-3,9	-7,4	-41,6	+5,0
Rb ⁺	-11,3	-38,9	+0,3	-4,3	-41,7	+8,1
Cs ⁺	-9,3	-38,0	+2,0	-2,1	-41,2	+10,2
Ag ⁺	-27,2	-19,8	-21,3	-22,1	-21,6	-15,7
Cu ⁺	-34,3	-23,5	-27,3	-30,3	-25,7	-22,6

*Os valores de ΔH, ΔG (kcal.mol⁻¹) e ΔS (cal.mol⁻¹.K⁻¹), determinados a 25°C e 1atm de pressão, se referem aos reagentes isolados: MT₆ e NH₃ ou C₂H₄.

**Os elétrons de caroço e de valência dos cátions Ag⁺ e Cu⁺ foram descritos, respectivamente, pelo pseudopotencial LANL2DZ e pela base 6-31G(*d,p*).

4.4 – ADSORÇÃO E REAÇÃO DE CLOROMETANO

Nas duas últimas décadas, a conversão de metano (CH_4) em compostos mais valiosos se tornou objeto de intensa investigação da comunidade científica, tendo-se em vista o aproveitamento do gás natural, que deverá ocupar, cada vez mais, uma posição de destaque na indústria petroquímica e, em especial, na matriz energética brasileira.

Os processos mais usuais se baseiam na conversão do gás natural em derivados líquidos (GTL, *gas to liquids*). A principal rota GTL envolve a formação de gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) e sua posterior conversão em hidrocarbonetos pelo processo Fischer-Tropsch. Porém, essa tecnologia apresenta alguns obstáculos: a formação de gás de síntese é altamente endotérmica e onera os custos operacionais; além disso, o processo Fischer-Tropsch compromete a octanagem dos produtos obtidos, na medida em que predominam hidrocarbonetos lineares (VOSLOO, 1999).

Uma alternativa se baseia na conversão de CH_4 em derivados halogenados como clorometano (CH_3Cl), posteriormente convertido em olefinas leves e hidrocarbonetos de maior peso molecular. A cloração de metano é exotérmica ($23 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) e, em condições industriais, pode ser realizada pela ação direta de cloro ou através da oxicloração, utilizando-se HCl e oxigênio (OLAH, 1985).

Essa abordagem foi explorada recentemente por Mota e colaboradores na obtenção de compostos de maior valor agregado (eteno e propeno). Os autores observaram que as zeólitas (ZSM-5) trocadas com Zn^{2+} apresentaram maior atividade catalítica na conversão de CH_3Cl (NORONHA, 2005).

Em termos mecanísticos, é possível identificar três tipos de interações nos processos que envolvem a adsorção e reação de CH_3Cl em zeólitas trocadas com íons metálicos:

- interações de van der Waals, envolvendo CH_3Cl e os átomos de oxigênio da rede cristalina;
- interações eletrostáticas íon-dipolo, envolvendo CH_3Cl e o cátion de compensação;
- ligações hidrogênio, envolvendo o hidrocarboneto e os átomos de oxigênio da rede cristalina.

De acordo com Mota e colaboradores, as reações que envolvem hidrocarbonetos halogenados são direcionadas pela acidez de Lewis do contra-íon; ou seja, as interações predominantes são aquelas de natureza eletrostática entre o átomo de cloro e o cátion de compensação. Por essa razão, a reatividade pode ser associada aos conceitos de dureza e moleza de Pearson; ou seja, ácidos mais duros reagem melhores com bases igualmente duras (MOTA, 2004).

Porém, em se tratando de sistemas que contenham Ag^+ ou Cu^+ , alguns autores sugerem que, além das interações de natureza eletrostática, a estabilidade adicional das espécies envolvidas na adsorção e reação de hidrocarbonetos halogenados seja o resultado de interações HOMO-LUMO entre o halogeneto e Ag^+ ou Cu^+ . Nesse caso, as interações são mais acentuadas que aquelas de natureza eletrostática; porém, reversíveis (YANG, 2001).

A adsorção e reação de CH_3Cl em ZSM-5 foi investigada por Cserenyi e colaboradores através de TPD e FTIR. Os autores observaram que o alcóxido se forma depois do complexo de adsorção (CSERÉNYI, 2000).

Estudos teóricos e experimentais realizados por Gorte e colaboradores mostram que os processos de adsorção de hidrocarbonetos halogenados (clorofórmio e tricloroetileno) em NaY envolvem pelo menos 12 kcal.mol^{-1} (ARONSON, 1989).

4.4.1 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 4.25 mostra as estruturas correspondentes aos pontos estacionários da superfície de energia potencial (mínimos e estado de transição): (a) modelo NaT_6 ; (b) complexo de adsorção de CH_3Cl em NaT_6 ; (c) estado de transição correspondente a formação do alcóxido e (d) metóxido e NaCl adsorvidos. As estruturas foram determinadas com o método B3LYP/6-31G(*d,p*).

De acordo com a figura 4.25(A), o sódio localiza-se nas proximidades do centro geométrico do sítio SIII, tendo em vista a estabilização do sistema através da transferência de carga que se dá com os átomos de oxigênio com os quais ele se coordena. Porém, essa coordenação não é tão simétrica, havendo uma distorção da estrutura. Em se tratando dos demais cátions, observa-se que essa distorção é maior ou menor de acordo com o aumento ou a redução do raio iônico.

De acordo com a figura 4.25(B), a adsorção de CH_3Cl promove o deslocamento do cátion de sua posição original, sugerindo que a interação entre o contra-íon e o átomo de cloro é extremamente forte.

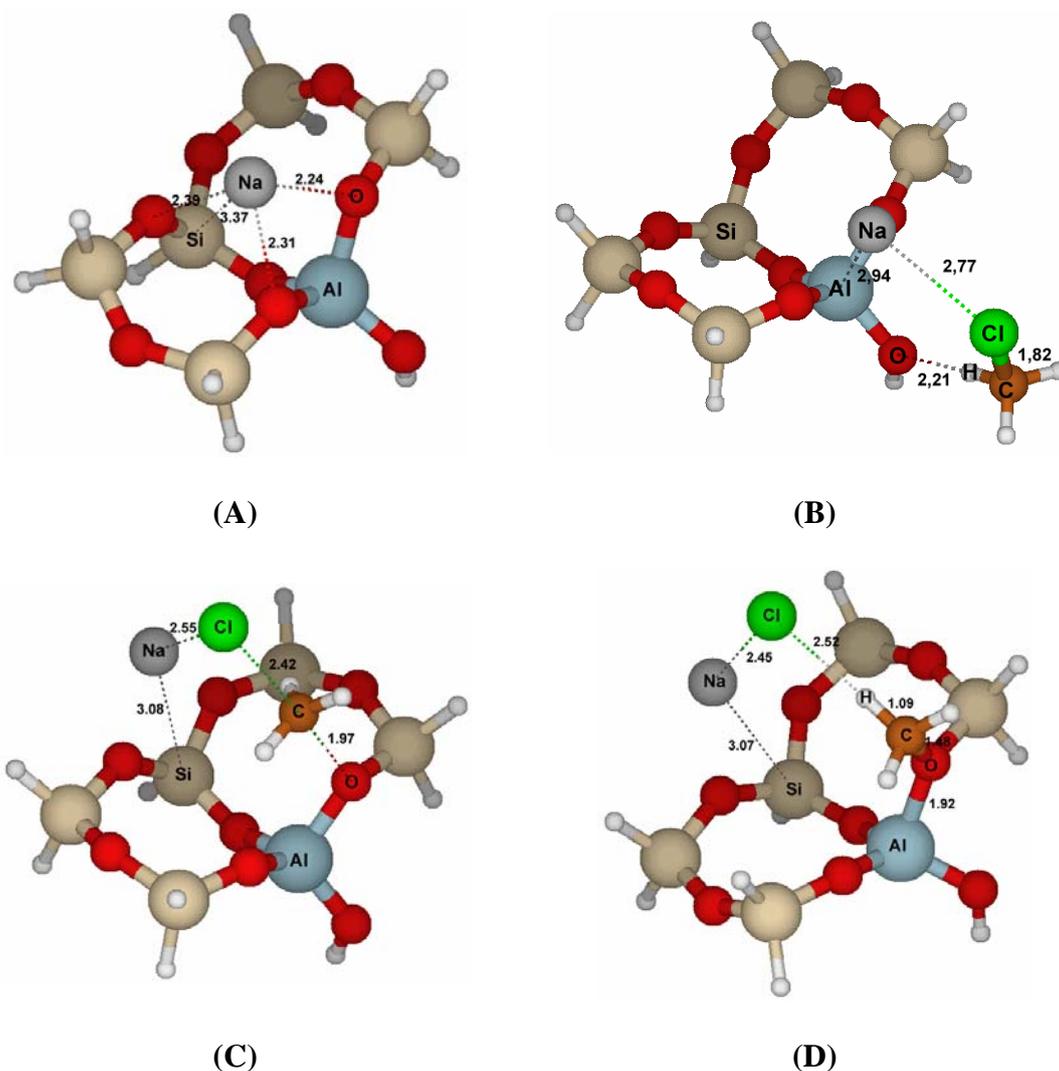


Figura 4.25 – Estruturas do (A) modelo NaT_6 , (B) complexo de adsorção, (C) ET correspondente a formação do metóxido e (D) metóxido adsorvido determinadas com o método B3LYP/6-31G(*d,p*).

A geometria do estado de transição, mostrada na figura 4.25(C) assemelha-se àquela observada em reações do tipo $\text{S}_{\text{N}}2$. Enquanto o átomo de cloro fortalece sua interação com o átomo de sódio, diminuindo a distância para 2,55 Å, o átomo de oxigênio da estrutura zeolítica interage com o carbono, mantendo uma distância de 1,97 Å. Nesse mecanismo, os átomo de cloro e oxigênio representam, respectivamente, o grupo de saída e o nucleófilo. As estruturas correspondentes aos demais cátions são semelhantes.

A figura 4.25(D) mostra o metóxido e a espécie monomérica NaCl adsorvidos em NaT₆. É possível perceber, além da interação entre Cl⁻ e Na⁺, uma interação característica de ligação hidrogênio entre o cloreto formado e um átomo de hidrogênio do grupo metóxido.

Os parâmetros geométricos mais relevantes dessas estruturas e daquelas correspondentes aos demais cátions estão relacionados na tabela 4.19.

De acordo com os valores, a geometria das estruturas correspondentes aos complexos de adsorção é determinada pelas interações entre o átomos de cloro e o contra-íon. Com efeito, observa-se um aumento das distâncias entre os referidos átomos do Li para o Cs, em razão do aumento do raio iônico. Porém, essa distância diminui significativamente em se tratando dos cátions Ag⁺ e Cu⁺. A tendência que se observa no primeiro caso pode ser associada ao aumento do raio iônico; ou seja, o contra-íon se afasta do átomo de cloro, à medida que o seu raio iônico aumenta.

Porém, em se tratando dos cátions Ag⁺ e Cu⁺, esse comportamento não se verifica. Embora os raios iônicos dos cátions Li⁺ (76 pm) e Ag⁺ (77 pm) sejam equivalentes, a distância que separa o metal alcalino do átomo de cloro é expressivamente menor. O cátion Cu⁺ (115 pm) apresenta um raio iônico ligeiramente maior que o do sódio (115 pm); porém, a distância Cu-Cl (2,60 Å) é menor que aquela que separa o sódio do cloro (2,77 Å). Essas diferenças sugerem que as interações Li-Cl e Cu-Cl são mais acentuadas que aquelas entre Ag-Cl e Na-Cl, considerando-se a equivalência dos respectivos raios iônicos.

Tabela 4.19 – Parâmetros geométricos das estruturas correspondentes ao complexo de adsorção, ET (formação do alcóxido) e métoxido adsorvidos em MT_6 determinadas com o método B3LYP/6-31G(*d,p*).*

Sistema	Modelo	C-Cl	Cl-M	O-C	< O-C-Cl
Complexo de Adsorção	LiT ₆	1,83	2,42	-	-
	NaT ₆	1,83	2,77	-	-
	KT ₆	1,82	3,22	-	-
	RbT ₆	1,82	3,45	-	-
	CsT ₆	1,82	3,73	-	-
	AgT ₆	1,83	2,62	-	-
	CuT ₆	1,82	2,60	-	-
Estado De Transição	LiT ₆	2,57	2,21	1,85	166,0
	NaT ₆	2,41	2,55	1,97	170,3
	KT ₆	2,59	3,01	1,80	173,6
	RbT ₆	2,61	3,26	1,77	174,8
	CsT ₆	2,62	3,54	1,75	175,7
	AgT ₆	2,51	2,40	1,92	169,7
	CuT ₆	2,50	2,43	1,91	169,5
Alcóxido	LiT ₆	3,50	2,12	1,50	104,0
	NaT ₆	3,80	2,45	1,48	105,0
	KT ₆	3,41	2,98	1,50	119,6
	RbT ₆	3,32	3,13	1,49	81,2
	CsT ₆	3,34	3,45	1,49	79,4
	AgT ₆	3,54	2,32	1,49	90,1
	CuT ₆	3,53	2,31	1,48	90,2

**Os elétrons de caroço e de valência dos cátions Ag⁺ e Cu⁺ foram descritos, respectivamente, pelo pseudopotencial LANL2DZ e pela base 6-31G(*d,p*).

A figura 4.26 mostra um esquema da superfície de energia potencial correspondente à formação do metóxido.

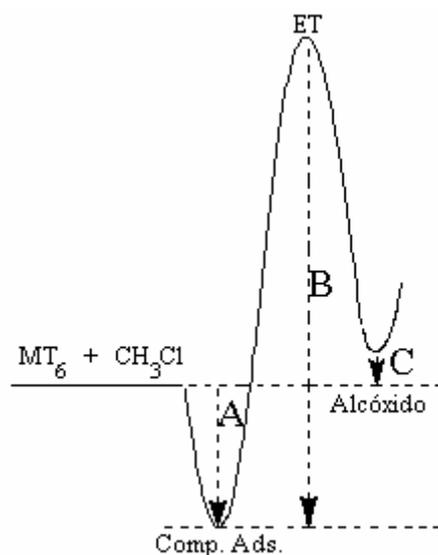


Figura 4.26 – Superfície de energia potencial correspondente à adsorção de clorometano em MT_6 .

A termodinâmica dos processos explicitados nessa figura é apresentada na tabela 4.20. De acordo com os valores, a entalpia de adsorção de CH_3Cl em MT_6 depende fortemente das interações entre CH_3Cl e o cátion de compensação. Com efeito, observa-se que a entalpia de adsorção decresce do lítio para o céσιο e aumenta novamente quando o contra-íon é Ag^+ ou Cu^+ .

Alguns estudos experimentais recentes mostram que a conversão de CH_3Cl em zeólitas do tipo ZSM-5 trocadas com metais alcalinos apresenta a seguinte dependência: $Li > Na > K > Cs$ (SU, 2003; LERSCH, 1991). Em termos relativos, os resultados teóricos apresentados na tabela 4.20 são equivalentes à ordem determinada por Bao-Lian Su, na conversão de CH_3Cl catalisada por zeólitas ZSM-5 trocadas com metais alcalinos: Li, Na, K e Cs (SU, 2003).

Os resultados apresentados na tabela 4.20 sugerem que o termo correspondente às interações eletrostáticas é predominante, na medida em que o contra-íon Li^+ apresentou a maior entalpia de adsorção. Nesse caso, o cátion Li^+ , por ser um ácido mais duro, interage melhor com CH_3Cl .

Tabela 4.20 – Propriedades termoquímicas correspondentes à adsorção e reação de clorometano em zeólitas trocadas com íons metálicos determinadas com o método B3LYP/6-31G(d,p)*.

Estado Inicial	A**		B*		C*	
	ΔH^{***}	ΔG^{***}	ΔH^{***}	ΔG^{***}	ΔH^{***}	ΔG^{***}
$\text{LiT}_6 + \text{CH}_3\text{Cl}$	-11,4	-1,2	21,3	34,7	9,6	21,5
$\text{NaT}_6 + \text{CH}_3\text{Cl}$	-6,7	-0,6	23,8	34,7	5,7	14,4
$\text{KT}_6 + \text{CH}_3\text{Cl}$	-7,4	2,9	24,8	37,2	19,0	29,6
$\text{RbT}_6 + \text{CH}_3\text{Cl}$	-4,1	1,5	28,6	38,8	24,1	33,2
$\text{CsT}_6 + \text{CH}_3\text{Cl}$	-2,0	5,8	28,8	41,4	32,0	37,2
$\text{AgT}_6 + \text{CH}_3\text{Cl}$	-7,9	0,2	19,1	31,1	7,6	17,0
$\text{CuT}_6 + \text{CH}_3\text{Cl}$	-10,3	-1,0	17,3	27,2	5,4	15,4

* Os elétrons de caroço e de valência dos cátions Ag^+ e Cu^+ foram descritos, respectivamente, pelo pseudopotencial LANL2DZ e pela base 6-31g(d,p).

** Os valores referem-se à figura 4.26.

*** Valores em kcal.mol^{-1} .

Assim como nos processos de adsorção, as interações íon-dipolo também são importantes na etapa de formação do alcóxido. Com efeito, as barreiras de energia dependem acentuadamente da estabilização do grupo de saída (cloreto). Assim, o contra-íon que apresentar uma maior “afinidade” pelo cloreto redundará em uma barreira de ativação menor e, conseqüentemente, favorece a formação do alcóxido. De acordo

com os resultados na tabela 4.20, a formação do alcóxido apresenta uma barreira de ativação menor quando o contra-íon é o cobre, pois nesse caso há uma melhor interação com o átomo de cloro, possivelmente favorecida por interações HOMO-LUMO com os orbitais do cobre, além da parcela eletrostática.

O produto final é o metóxido ligado ao modelo MT_6 e MCl monomérico adsorvido. De acordo com a tabela 4.20, o processo é endotérmico em relação aos reagentes isolados. Esse resultado sugere que a reação não é espontânea. Porém, alguns estudos experimentais mostram que a conversão de CH_3Cl em hidrocarbonetos ocorre em condições moderadas de temperatura e pressão. Essa aparente contradição pode ser explicada pelo fato de que, no modelo utilizado, a espécie monomérica MCl é pouco estável, considerando-se que espécies iônicas formam redes cristalinas, tendo-se em vista a minimização da energia. A utilização de modelos maiores, talvez, proporcione condições mais propícias à estabilização da espécie monomérica.

4.5 – CONCLUSÕES

A caracterização da acidez de sólidos constitui um desafio tanto experimental quanto teórico. Os resultados apresentados neste trabalho não esgotam a matéria, porém, oferecem subsídios à compreensão dos mecanismos associados à acidez de sólidos e, em especial, de zeólitas.

Os resultados reforçam a hipótese de que as interações locais (ligação hidrogênio) são tão importantes quanto os efeitos eletrostáticos de longo alcance.

O sinergismo entre sítios ácidos de Lewis (EFAL) e de Brønsted, responsável pela superacidez de zeólitas ultra-estabilizadas segundo alguns autores, não foi observado. Em apenas um caso, na presença da espécie $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, o aumento da força ácida se deve mais a efeitos estruturais que ao sinergismo entre a EFAL e o sítio ácido de Brønsted.

A termodinâmica dos processos de adsorção de amônia (NH_3) e eteno (C_2H_4) em zeólitas Y trocadas com metais alcalinos e alcalino-terrosos é regida pela dureza do cátion de compensação. Porém, em se tratando de metais de transição (Ag^+ e Cu^+), devem ser consideradas possíveis interações orbitales, uma vez que as entalpias de adsorção são relativamente maiores.

Os métodos híbridos se mostraram satisfatórios na descrição das propriedades dos sistemas moleculares estudados, pois, de modo geral, os resultados estão de acordo com estudos teóricos e experimentais prévios. Essa equivalência legítima os modelos e os métodos utilizados, tendo-se em vista o objetivo principal desta tese: estudo das espécies envolvidas nas reações catalisadas por zeólitas.

V

CARBOCÁTIONS EM ZEÓLITAS

5.1 – INTRODUÇÃO

As zeólitas, especialmente em sua forma protônica (HZeo), são utilizadas principalmente como catalisadores em diversos processos na indústria petroquímica: craqueamento, isomerização, alquilação de hidrocarbonetos, etc. Os mecanismos pelos quais essas reações ocorrem envolvem a transferência do próton para o hidrocarboneto e a formação de espécies carbocatiônicas.

O estudo sistemático dessas espécies, associadas às reações catalisadas por sólidos ácidos, ocorreu a partir da década de 40. Inicialmente, a natureza dos produtos obtidos era o principal indício de que os processos catalisados por zeólitas envolviam carbocátions como intermediários.

Apenas na década de 80, o desenvolvimento de técnicas experimentais (especialmente RMN no estado sólido), através das quais se tornou possível o estudo das reações catalisadas por zeólitas *in situ*, permitiu a observação direta dos sítios ácidos de Brønsted e sua interação com moléculas adsorvidas.

Entretanto, a expectativa de se observar íons carbênios simples (alil, *i*-propil ou *t*-butil), livres no interior dos poros e cavidades de zeólitas, não se concretizou. Ao contrário, foram acumuladas evidências em favor de espécies covalentes, denominadas alcóxidos (Figura 5.1) e caracterizadas pela ligação carbono-oxigênio.

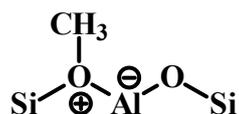


Figura 5.1 – Estrutura de um alcóxido (metóxido).

Na reação de propeno com HY, Haw observou um singlete em $\delta=83\text{ppm}$, além daqueles, na região 20-40ppm, correspondente ao carbono metílico, e o atribuiu ao intermediário alcóxido, uma vez que não se constatou a presença do cátion isopropila em $\delta=320\text{ppm}$ (HAW, 1989).

Em HZSM-5, Spoto observou a formação de um complexo π entre propeno e o sítio ácido, à temperatura ambiente. Esse complexo é imediatamente protonado, convertendo-se no intermediário alcóxido (SPOTO, 1994).

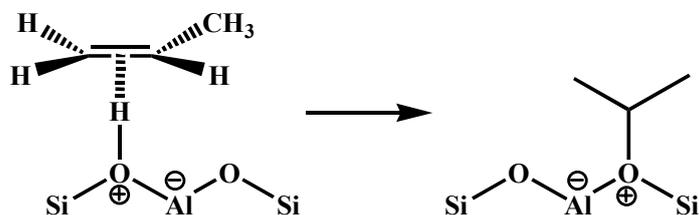


Figura 5.2 – Formação do alcóxido a partir do complexo π .

Os alcóxidos são observados também em reações entre halogenetos de alquila e zeólitas não protônicas. Em reações de iodetos de metila e etila com zeólitas X e Y trocadas com Cs, Haw observou um singlete em $\delta = 58\text{ppm}$ e $\delta = 68\text{ppm}$, atribuindo-os aos respectivos alcóxidos de metila e etila. Esses resultados foram interpretados por Haw em termos do mecanismo S_N2 . O autor propôs ainda a formação de um complexo entre o halogeneto de alquila e o contra-íon da zeólita, anterior à formação do alcóxido. (HAW, 1994).

A reação de cloretos de butila com zeólita Y trocadas com Na^+ , Ag^+ , Cu^{2+} e Fe^{3+} foi investigada por IV, à baixa temperatura (CORREA, 2002; CORREA, 2003). Nesse caso, os autores observaram que os cloretos primários e secundários convertem-se nos respectivos alcóxidos, através do mecanismo proposto por Haw. O aumento da temperatura resulta na conversão dos alcóxidos em olefinas, quando ocorre a eliminação de um próton.

Os métodos teóricos, em especial os métodos *ab initio*, também são utilizados com êxito no estudo dos mecanismos que envolvem as reações catalisadas por zeólitas.

Em um estudo teórico pioneiro, Kazansky e colaboradores estabeleceram que as espécies mais estáveis, resultantes da protonação de olefinas por sítios ácidos de Brønsted, são os alcóxidos. O mecanismo (Figura 5.3) é concertado e envolve um estado de transição, cuja geometria e estrutura eletrônica do fragmento orgânico são semelhantes a de um íon carbênio clássico (KAZANSKY, 1991).

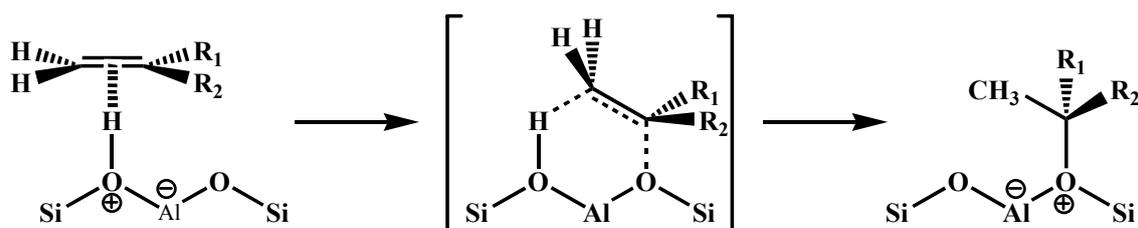


Figura 5.3 – Mecanismo de protonação de olefina por zeólita protônica.

Estudos teóricos posteriores confirmaram o mecanismo proposto por Kazansky e consolidaram a hipótese de que os carbocátions envolvidos em reações catalisadas por zeólitas não constituem intermediários (mínimos na superfície de energia potencial), mas estados de transição (pontos de sela na superfície de energia potencial).

Entretanto, essas espécies transientes não apresentam uma estrutura idêntica àquela usualmente observada em fase gasosa. Em geral, as diferenças configuracionais se devem às interações entre o fragmento orgânico e os sítios nucleofílicos formados na estrutura cristalina. Essas interações são responsáveis também pela redução do custo energético elevado que envolve a dissociação heterolítica da ligação OH.

Em razão de seu caráter transiente, os íons carbênios se convertem nos respectivos alcóxidos, que constituem os intermediários das reações catalisadas por zeólitas.

Deve-se ressaltar, no entanto, que os primeiros estudos teóricos utilizavam modelos finitos (*clusters*) pouco representativos da estrutura zeolítica, em especial o *cluster* T₃ (Figura 5.4), formado por dois tetraedros de silício e um de alumínio.

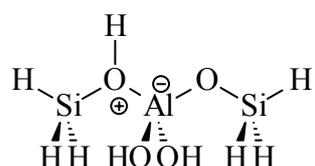


Figura 5.4 – Modelo HT₃ utilizado em cálculos *ab initio*.

Os modelos finitos semelhantes ao T₃ apresentam limitações, pois não consideram o ambiente zeolítico e negligenciam os efeitos eletrostáticos de longo alcance. Além disso, não representam a estrutura de uma zeólita em particular e são, portanto, incapazes de explicar o comportamento catalítico distinto, apresentado por zeólitas de diferentes estruturas.

Apenas recentemente metodologias teóricas mais adequadas ao tratamento de sistemas catalíticos complexos possibilitaram a devida caracterização de íons carbênios simples como intermediários estáveis, em reações catalisadas por zeólitas. De

acordo com esses trabalhos, o ambiente zeolítico, que não fora incluído nos primeiros estudos teóricos, é um fator significativo na estabilização dessas espécies.

Carbocátions cíclicos ou terciários, estabilizados por ressonância (Figura 5.5), são rotineiramente observados em estudos experimentais e igualmente caracterizados em estudos teóricos (HAW, 1996; HAW, 2002; SAUER, 2003; SAUER, 2004).

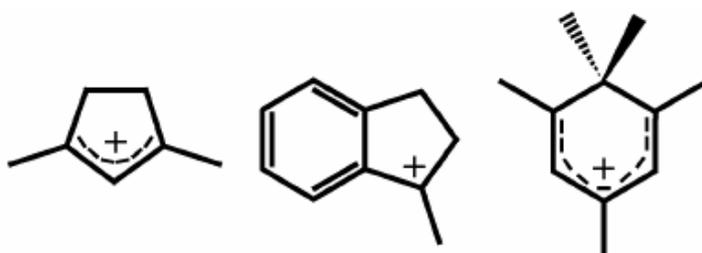
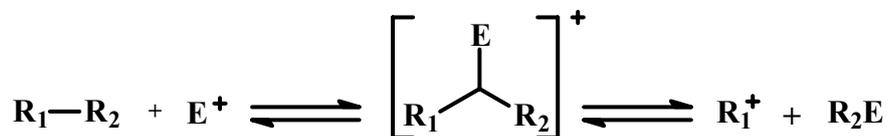


Figura 5.5 – Espécies carbocatiônicas que persistem em zeólitas.

Os íons carbênios, por sua vez, são, usualmente, associados aos processos eletrofílicos que envolvem hidrocarbonetos saturados (bases σ), pois a protonação de alcanos resulta em espécies hipercoordenadas, que frequentemente se decompõe em íons carbênios.



A primeira evidência da reatividade de alcanos em condições brandas de temperatura e pressão foi relatada por Olah, Hogeveen e colaboradores, em estudos que utilizavam HSO_3F/SbF_5 (ácido mágico) ou sistemas superácidos baseados em $HF-SbF_5$.

A partir desses trabalhos, Olah propôs o conceito de basicidade σ , ao observar que hidrocarbonetos saturados eram capazes de compartilhar os elétrons de uma ligação σ com um eletrófilo. Nesse caso, ocorre a formação de espécies transientes (estados de transição) ou persistentes (intermediários de reação, quando devidamente estabilizados) hipercoordenadas (PRAKASH, 1997).

Com base em sua capacidade de ativar alcanos, propôs-se, inicialmente, que as zeólitas se comportariam como superácidos. Desse modo, os íons carbônios também seriam formados pela protonação direta de hidrocarbonetos saturados nos sítios ácidos de Brønsted.

Com efeito, alguns estudos experimentais mostram que a ativação de alcanos se dá através da clivagem heterolítica de ligações C-H. Aparentemente alcanos com ligações C-H terciárias são mais facilmente ativados que alcanos lineares na superfície de zeólitas.

Por outro lado, alguns autores sustentam que a ativação de alcanos se passe diretamente pelo ataque eletrofílico às ligações C-C, onde há maior densidade eletrônica. Nesse caso, os íons carbônios apresentam um caráter transiente (estados de transição), conforme ilustra a figura 5.6.

Diversos estudos teóricos também confirmam o caráter transiente dessas espécies em zeólitas. Em geral, os mecanismos são concertados e resultam na formação de espécies covalentes (alcóxidos). Ao contrário dos sistemas homogêneos, não ocorre a formação de íons carbênios estáveis.

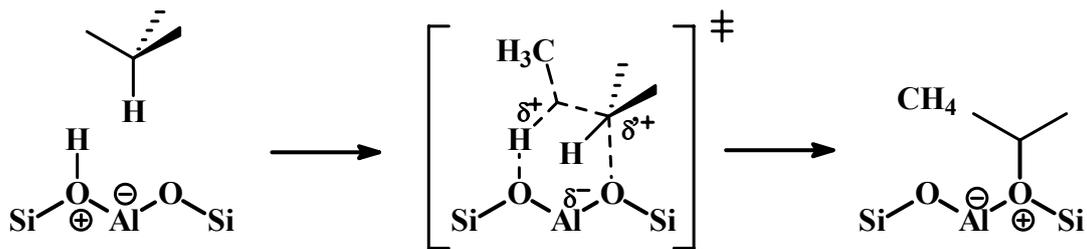


Figura 5.6 – Ionização por clivagem heterolítica da ligação C-C (craqueamento direto).

Outro processo bastante comum em zeólitas é a troca hidrogênio-deutério (troca H-D) entre o hidrocarboneto e a zeólita ácida, conforme ilustra a figura 5.7.

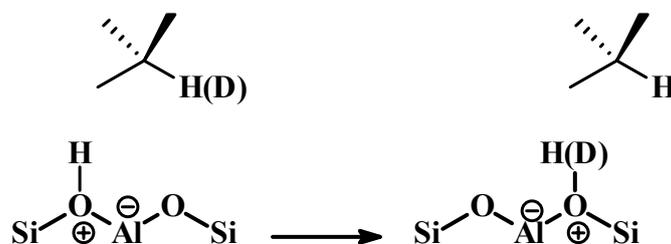


Figura 5.7 – Troca isotópica H/D em zeólita.

Mota e colaboradores utilizaram a troca isotópica H/D como ferramenta no estudo de mecanismos que envolvem a ativação de hidrocarbonetos saturados por zeólitas.

A troca H-D em alcanos ramificados ocorre em temperaturas iguais ou inferiores a 100°C, enquanto alcanos lineares necessitam de temperaturas mais elevadas (150 a 200 °C).

A troca H-D ocorre apenas em posições adjacentes ao carbono terciário, indicando que o mecanismo não é semelhante àquele observado em fase condensada.

Nesse caso, o mecanismo possivelmente envolve íons carbênios e olefinas adsorvidas (SOMMER, 1995).



Figura 5.8 – Esquema mecanístico de troca H/D em zeólitas.

Por outro lado, a etapa inicial de formação do íon carbênio ainda permanece uma questão em aberto. Sabe-se que sítios os ácidos de Brønsted são os principais responsáveis pela ativação do hidrocarboneto, mas o modo pelo qual se dá a protonação das ligações C-C e C-H do hidrocarboneto ainda é desconhecido.

Outros mecanismos de ativação de alcanos em zeólitas são considerados na literatura (CORMA, 2000):

- abstração de hidreto de um alcano por sítios ácidos de Lewis presentes em zeólitas, usualmente sob a forma de espécies de alumínio extra-rede (ALER) ou *clusters* metálicos (HATTORI, 1981), conforme ilustra a figura 5.9.

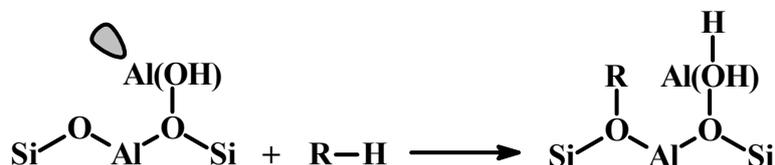


Figura 5.9 – Ativação de alcanos por abstração de hidreto em sítios ácidos de Lewis de zeólitas desaluminizadas.

- reação de moléculas de alcanos com sítios aceptores de elétrons e formação de cátions radical, que podem se decompor em alcanos menores ou hidrogênio e

olefinas. Em seguida, as olefinas são protonadas nos sítios ácidos de Brønsted para gerar os íons carbênios iniciais (McVICKER, 1983).

- ❑ Presença de olefinas, como impureza, nas cargas de alcanos, ou então, geradas por via térmica. Essas olefinas são protonadas, gerando íons carbênios, espécies eletrofílicas que podem abstrair hidreto de alcanos (WEISZ, 1960; WEIZ, 1973).

Alguns autores consideram a química de íons carbênios (ou alcóxidos), formados pela protonação de impurezas olefinicas, como a rota mais provável nos processos de ativação de alcanos via transferência de hidreto, pois se acredita que as zeólitas não tenham força ácida suficiente para protonar alcanos diretamente e formar íons carbênios pentacoordenados (HAW, 2002).

Porém, essas propostas mecanísticas envolvem processos que apresentam elevado custo energético ou intermediários pouco estáveis. Não há um consenso na literatura.

5.2 - O SISTEMA $C_4H_7^+$ (CÁTIONS BICICLOBUTÔNIO E METILCICLOPROPILA)

Há mais de meio século, a natureza da espécie $C_4H_7^+$ constitui uma das questões mais intrigantes e desafiadoras da química de carbocátions. A interpretação dos resultados depende, significativamente, dos métodos experimentais ou teóricos utilizados. Em particular, a compreensão da existência e da natureza dos pontos

estacionários da superfície de energia potencial dessa espécie constitui objeto de intenso debate na comunidade científica.

O rearranjo de cloreto de metilciclopropila em solução é bem conhecido na literatura. Em solventes polares são observados três produtos resultantes do ataque nucleofílico do solvente ao halogeneto. Essa seletividade pode ser explicada pela formação do cátion biciclobutônio ($C_4H_7^+$), que se comporta como um íon tridentado. O ataque a essa espécie resulta nos três produtos discriminados na figura 5.10 (ROBERTS, 1951; ROBERTS, 1959).

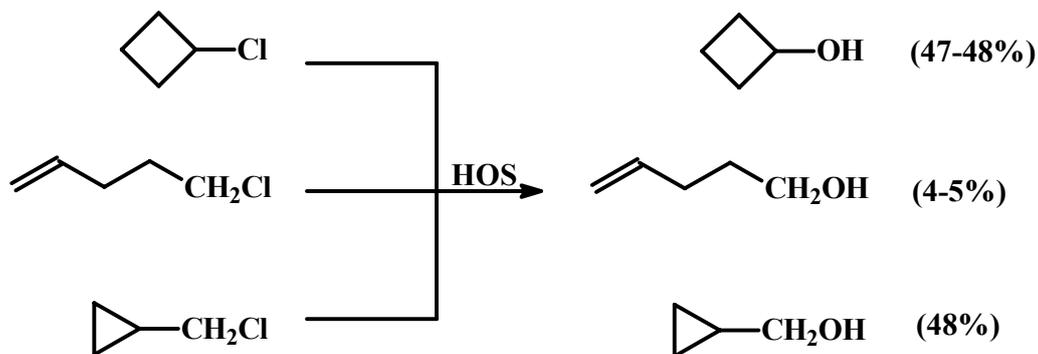


Figura 5.10 – Distribuição dos produtos obtidos a partir da solvólise de derivados de metilciclopropila, ciclobutila e homoalila.

O espectro de RMN de ^{13}C do cátion $C_4H_7^+$ mostra um único pico para os três carbonos metilênicos. Essa equivalência pode ser explicada por uma única estrutura simétrica “não-classica” (*three-fold*). Porém, estudos recentes sobre a solvólise de derivados de metilciclopropila, “marcados” isotopicamente, sugerem um equilíbrio degenerado entre carbocátions pouco simétricos. O deslocamento químico de ^{13}C depende ligeiramente da temperatura, sugerindo a presença de duas espécies carbocatiônicas distintas. Uma delas em pequena quantidade, em equilíbrio com a espécie majoritária (PRAKASH, 1997). Essa conclusão é suportada por experimentos

de perturbação isotópica realizados por Saunders and Siehl. Os cátions “clássico”, metilciclopropila, e “não-clássico”, biciclobutônio, são considerados as espécies mais prováveis nesse equilíbrio (SIEHL, 1980).

Todos os métodos teóricos disponíveis têm sido utilizados na elucidação da superfície de energia potencial da espécie $C_4H_7^+$, tanto em fase gasosa quanto em solução (SAUNDERS, 1988; 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 metilciclopropila são as espécies mais estáveis (Figura 5.11). De acordo com Saunders e colaboradores, o cátion biciclobutônio (simetria C_s) é a espécie mais estável em MP4SDTQ/6-31G*//MP2(FULL)/6-31G*. Nesse mesmo nível teórico, o cátion metilciclopropila apresenta uma estrutura simétrica (C_s).

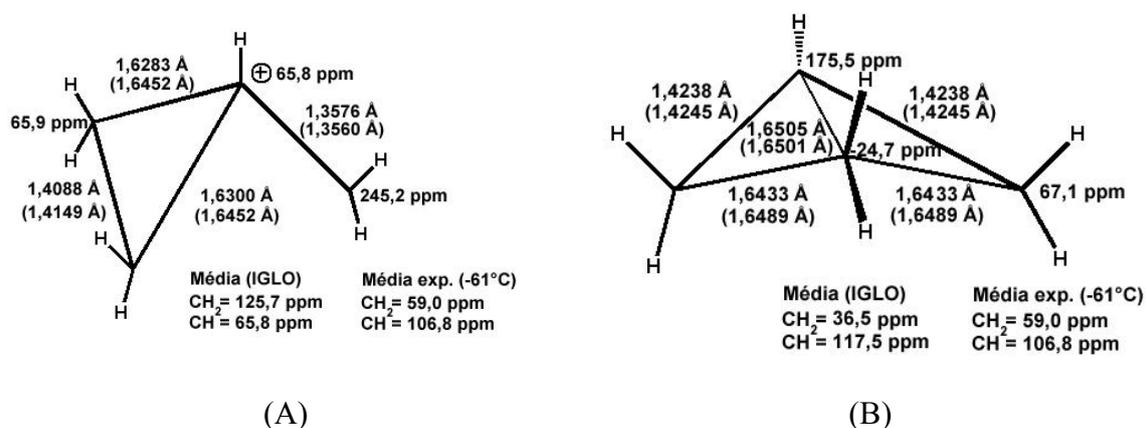


Figura 5.11 – Estruturas dos cátions (A) metilciclopropila e (B) biciclobutônio determinadas em PBE1PBE/6-31G(*d,p*). Valores entre parênteses em MP2(FULL)/6-31G* e deslocamento químico de ^{13}C em IGLO//MP2(FULL)/6-31G* (SAUNDERS, 1988).

Em zeólitas, não há qualquer estudo dedicado ao sistema $C_4H_7^+$. Entretanto, sua versatilidade oferece subsídios sobre a natureza das espécies envolvidas nas reações catalisadas por zeólitas.

5.2.1 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

As figuras 5.12 e 5.13 mostram, respectivamente, as estruturas correspondentes aos carbocátions biciclobutônio (BCB) e metilciclopropila (MCP) adsorvidos em T_{30} e T_{48} e explicita os parâmetros geométricos mais relevantes determinados em ONIOM(PBE1PBE/6-31G(*d,p*):MNDO). Deve-se ressaltar que todas essas espécies foram devidamente caracterizadas como mínimos na superfície de energia potencial (ausência de frequências imaginárias) e, em se tratando do cátion BCB, dois complexos de adsorção BCB- T_{30} e BCB- T_{48} foram caracterizados como mínimos.

De acordo com as figuras 5.12 e 5.13, os carbocátions se localizam próximos ao átomo de alumínio da rede. Essa localização preferencial é responsável pela neutralização da carga negativa resultante da tetracoordenação do átomo de alumínio na estrutura cristalina da zeólita Y.

Em ambos os modelos, a principal diferença entre os dois complexos de adsorção do cátion BCB se refere ao átomo de oxigênio com o qual se estabelece a ligação hidrogênio mais intensa (menor distância H-O). De acordo com as figuras 5.12 e 5.13, a ligação hidrogênio se estabelece ou com o átomo de oxigênio O_1 , figuras 5.12 (A) e 5.13(A), ou com o átomo de oxigênio O_4 , figuras 5.12 (B) e 5.13 (B). Em se tratando do modelo T_{48} , observa-se que, em uma das conformações, figura 5.13 (A), a

intensidade dessa interação é relativamente maior, pois, nesse caso, o estiramento da ligação C-H é ligeiramente maior. Em relação ao cátion MCP adsorvido em T₃₀ ou T₄₈, a intensidade dessa interação é relativamente mais fraca e as interações predominantes são eminentemente eletrostáticas.

Comparando-se as estruturas dos cátions BCB e MCP adsorvidos em T₃₀ e T₄₈, é possível observar que, em ambos os casos, as estruturas não apresentam simetria C₅, como em fase gasosa. As maiores diferenças são observadas no modelo T₃₀, uma vez que, nesse caso, é possível verificar as maiores distâncias entre os carbonos metilênicos (cátion BCB) e entre o carbono metínico e um dos carbonos metilênicos (cátion MCP). De acordo com Saunders e colaboradores, a estrutura não simétrica corresponde ao estado de transição entre os cátions BCB e MCP, em fase gasosa. Porém, em zeólitas, as estruturas explicitadas nas figuras 5.12 e 5.13 foram caracterizadas como mínimos. É possível que a ausência de simetria resulte das interações entre o cátion e a superfície do catalisador.

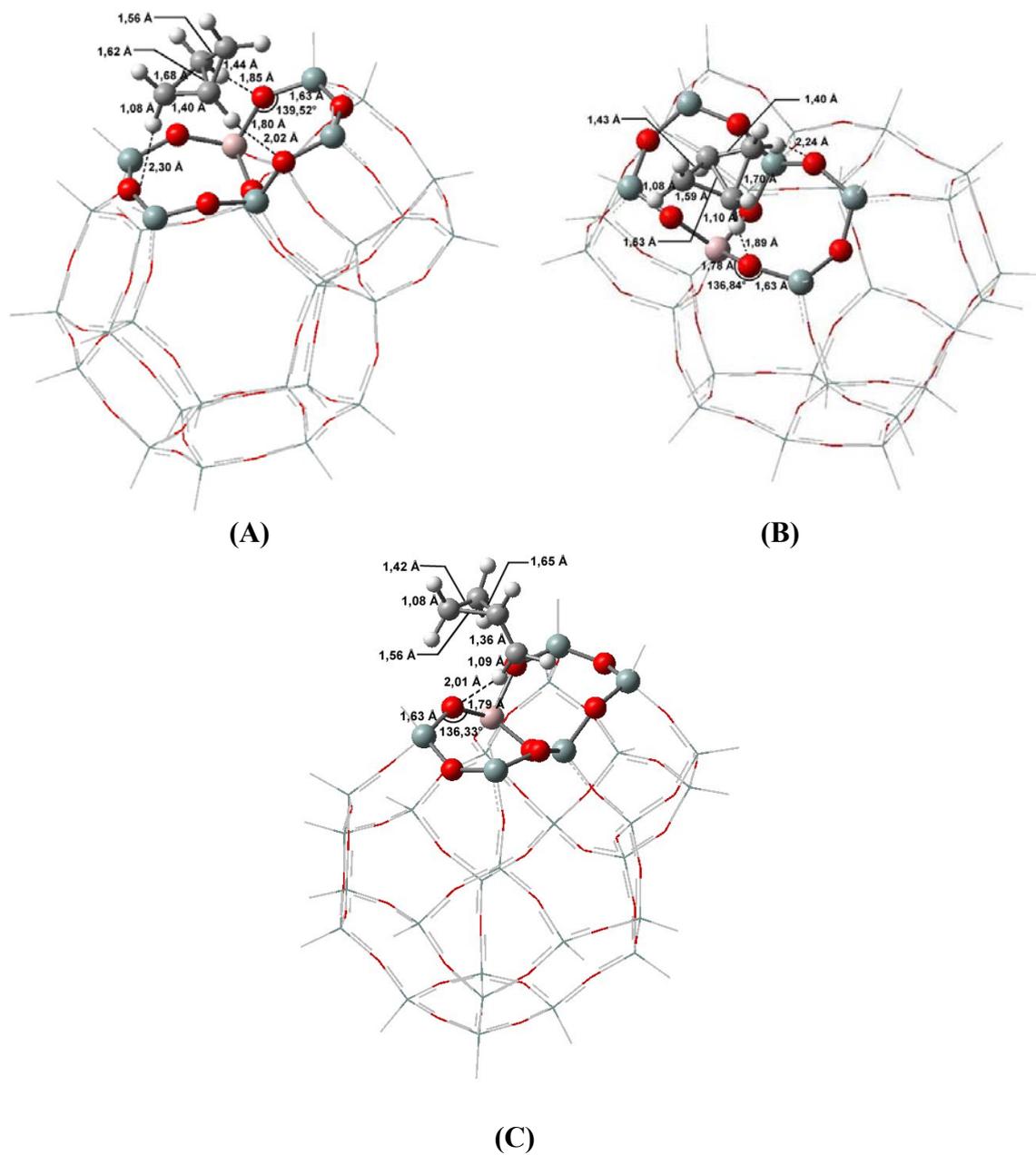


Figura 5.12 – Estruturas dos carbocátions (A e B) bicyclobutônio e (C) metilciclopropila adsorvidos em T_{30} determinadas com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(*d,p*):MND0).

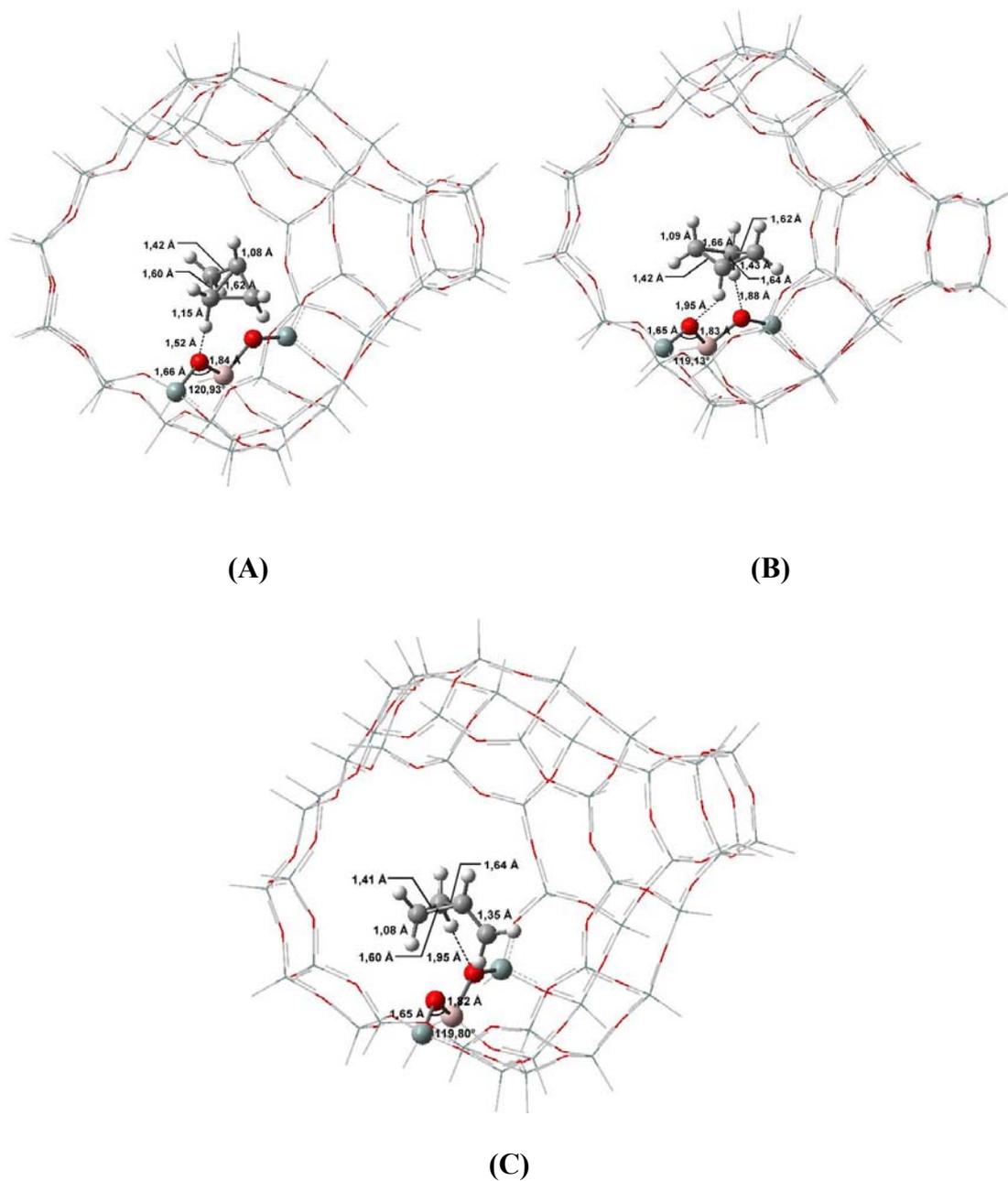


Figura 5.13 – Estruturas dos carbocátions (A e B) bicyclobutônio e (C) metilciclopropila adsorvidos em T_{48} determinadas com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(*d,p*):MND0).

As figuras 5.14 e 5.15 mostram, respectivamente, as estruturas dos alcóxidos ciclobutila (CB), homo-alila (HA) e metilciclopropila (MCP) adsorvidos no átomo de oxigênio O_1 dos modelos T_{30} (Figura 5.14) e T_{48} (Figura 5.15) e explicita os parâmetros geométricos mais relevantes determinados com o método ONIOM(PBE1PBE/6-

31G(*d,p*):MNDO). O alcóxido CB apresenta duas conformações distintas; uma paralela ao plano Al-O₁-Si e outra transversal ao mesmo plano.

Comparando-se os parâmetros geométricos das respectivas espécies, verifica-se que não há diferenças significativas entre os alcóxidos adsorvidos em T₃₀ e T₄₈; com exceção do ângulo Al-O₁-Si, que, no último caso, apresenta valores mais agudos.

Considerando-se os alcóxidos CB, HA e MCP de um mesmo modelo, as diferenças que se verificam nos comprimentos das ligações Al-O₁ e Si-O₁ e principalmente no ângulo Al-O₁-Si podem ser atribuídas à repulsão estérica entre o hidrocarboneto e a estrutura. Com efeito, os ângulos Al-O₁-Si mais agudos e, conseqüentemente, comprimentos das ligações Al-O₁ e Si-O₁ ligeiramente mais alongados se verificam nos alcóxidos CB, em razão de seu maior volume estérico. Com base no ângulo Al-O₁-Si é, possível estabelecer a seguinte ordem de repulsão estérica: CB > MCP > HM.

Considerando-se os diferentes métodos teóricos utilizados na descrição dos átomos que fazem parte da camada alta (*high layer*), não se observa diferenças significativas em relação aos parâmetros geométricos correspondentes. Deve-se ressaltar apenas que os valores determinados pelo funcional PBE1PBE são mais compatíveis com aqueles determinados pelo método MP2, ao contrário do funcional B3LYP, que apresenta as maiores diferenças.

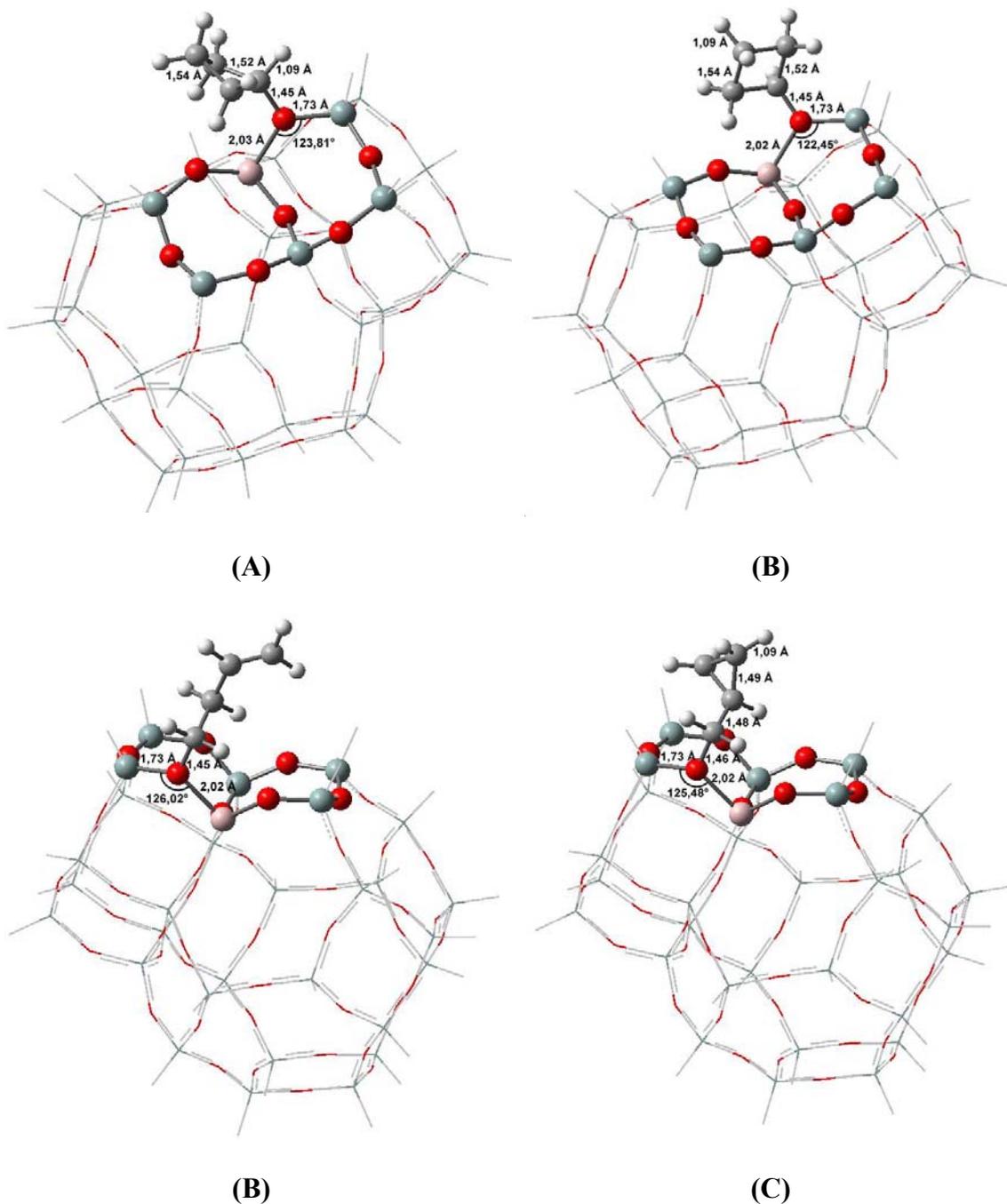


Figura 5.14 – Estruturas dos alcóxidos (A) ciclobutila (transversal ao plano do ângulo Al-O-Si), (B) ciclobutila (paralelo ao plano do ângulo Al-O-Si), (C) homoalila e (D) metilciclopropila determinadas com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(*d,p*):MND0).

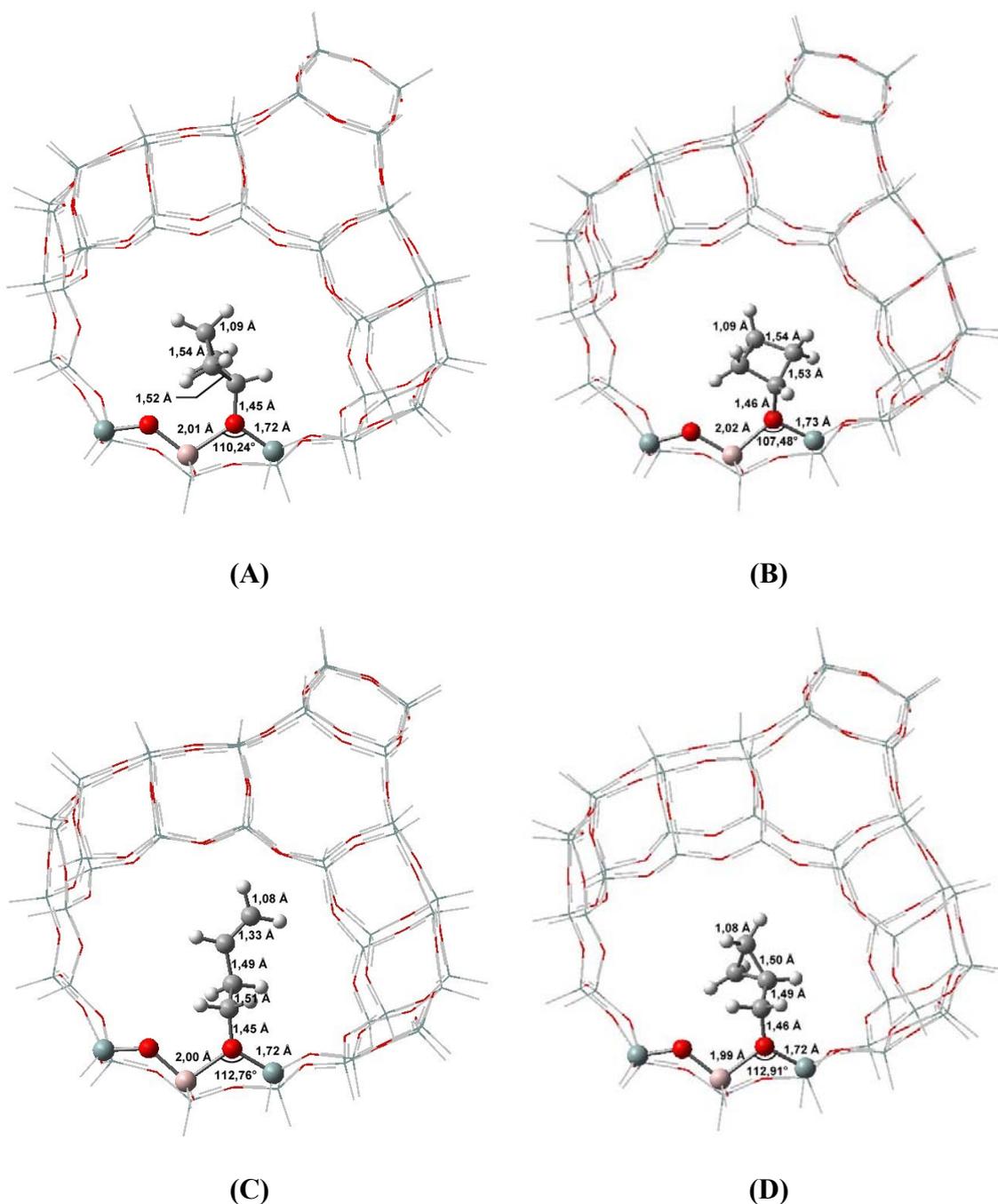


Figura 5.15 – Estruturas dos alcóxidos (A) ciclobutila (transversal ao plano do ângulo Al-O-Si); (B) ciclobutila (paralelo ao plano do ângulo Al-O-Si); (C) homo-alila e (D) metilciclopropila determinadas com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(*d,p*):MND0).

A tabela 5.1 mostra a estabilidade relativa de todas as espécies $C_4H_7^+$ adsorvidas em T_{30} e T_{48} , determinada com base nos valores de entalpia a 25°C e 1 atm de pressão. Em se tratando dos alcóxidos, considerou-se ainda a possibilidade de

adsorção no átomo de oxigênio O₄. Os valores foram determinados pelo método ONIOM(QM/6-31G(*d,p*):MNDO), utilizando-se os funcionais B3LYP E PBE1PBE e o método MP2 (apenas modelo T₄₈) na descrição dos átomos que fazem parte da camada alta (*high layer*). A estabilidade das espécies C₄H₇⁺ adsorvidas em T₄₈ determinada pelo método perturbacional foram estimadas a partir da análise vibracional com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(*d,p*):MNDO), uma vez que o custo computacional associado aos cálculos de frequência em ONIOM(MP2(FULL)/6-31G(*d,p*):MNDO) é extremamente elevado.

Tabela 5.1 – Estabilidade relativa* das espécies C₄H₇⁺ adsorvidas em T₃₀ e T₄₈ determinada com o método ONIOM(QM/6-31G(*d,p*):MNDO).

Modelo		T ₃₀				T ₄₈					
		B3LYP		PBE1PBE		B3LYP		PBE1PBE		MP2	
Sítio		O ₁	O ₄	O ₁	O ₄	O ₁	O ₄	O ₁	O ₄	O ₁	O ₄
Alcóxidos	CB (A)	1,0	5,8	0,0	4,1	1,2	5,4	0,0	4,2	0,0	4,5
	CB (B)	4,8	9,2	2,0	6,2	4,8	7,2	3,9	8,0	4,2	8,3
	HA	0,0	4,5	2,3	6,5	0,0	4,7	5,0	9,5	2,6	7,0
	MCP	5,2	9,9	1,6	5,6	5,0	9,5	4,8	9,0	4,6	9,1
Carbocátions	BCB (A)	42,7		44,0		34,2		38,9		33,7	
	BCB (B)	40,5		41,8		39,6		42,2		37,2	
	MCP	42,9		43,6		42,0		42,7		40,2	

* Os valores (em kcal.mol⁻¹) se referem às entalpias determinadas a 25°C e 1atm de pressão.

De acordo com os valores relacionados nessa tabela, os alcóxidos são expressivamente mais estáveis que os carbocátions. A repulsão estérica entre a cadeia

carbônica e a estrutura do modelo não afeta a estabilidade dessas espécies, considerando-se os dois modelos. Os alcóxidos adsorvidos no átomo de oxigênio O₁ são ligeiramente mais estáveis que aqueles adsorvidos em O₄, pois esse sítio é menos estável que aquele.

Embora as diferenças não sejam significativas, é interessante perceber que a ordem de estabilidade relativa dos alcóxidos não reflete o grau de repulsão estérica entre a cadeia carbônica e a estrutura do modelo. Com efeito, a ordem de estabilidade é: CB > MCP > HA (PBE1PBE), HA > CB > MCP (B3LYP) e CB > HA > MCP (MP2), em se tratando da conformação transversal ao plano Al-O-Si do alcóxido CB e do modelo T₄₈. Se os efeitos entrópicos são incluídos (estabilidade relativa baseada em valores de energia livre), os alcóxidos MCP e HA trocam de posição, em se tratando do funcional PBE1PBE. O mesmo comportamento é observado em relação à estabilidade termodinâmica dos respectivos álcoois em fase gasosa (Tabela 5.2), considerando-se o mesmo nível teórico dispensado aos alcóxidos.

De modo geral, a estabilidade relativa dos alcóxidos reflete exclusivamente o caráter covalente dessas espécies, uma vez que os efeitos estéricos não são significativos em zeólita Y.

De acordo com a tabela 5.1, a maior diferença em relação à estabilidade relativa dos cátions BCB e MCP é cerca de 6 kcal.mol⁻¹, considerando a conformação mais estável do primeiro e o funcional B3LYP. As demais diferenças são relativamente menores; porém, ainda assim são maiores que aquelas observadas em fase gasosa. Em zeólitas, as ligações hidrogênio entre o cátion BCB e a superfície do catalisador são responsáveis pelo aumento da estabilidade dessa espécie em relação ao íon MCP. De

fato, esse tipo de interação parece desempenhar um papel chave nos processos que envolvem zeólitas, conforme sugeriram os resultados de acidez.

Tabela 5.2 – Estabilidade relativa* dos álcoois C₄H₇OH em fase gasosa determinada com o método DFT/6-31G(*d,p*).

Álcool	Funcional	
	B3LYP	PBE1PBE
CB	1,0	0,0
HA	0,0	4,7
MCP	6,2	5,9

* Os valores (em kcal.mol⁻¹) se referem às entalpias determinadas a 25°C e 1atm de pressão.

5.2.1.1 – DESLOCAMENTO QUÍMICO DE ¹³C

Os cátions BCB (conformação mais estável) e MCP, caracterizados como mínimos em T₃₀ e T₄₈, foram destacados de seus respectivos modelos, juntamente com os átomos que fazem parte da camada alta (*high layer*). As valências livres foram substituídas por hidrogênio, obtendo-se os cátions BCB e MCP adsorvidos em T₃ (modelo T₄₈) e T₆ (modelo T₃₀).

Os deslocamentos químicos associado aos átomos dessas estruturas não otimizadas foram calculados com o método GIAO em nível DFT/6-31G(*d,p*), utilizando-se os funcionais B3LYP E PBE1PBE. Os deslocamentos químicos de ¹³C estão relacionados na tabela 5.3. Em razão da ausência de simetria, os átomos de carbono metilênicos (CH₂, primeira e segunda colunas da tabela 5.3) não apresentam o

mesmo deslocamento químico. Porém, em se tratando do modelo T₄₈, o grau de degenerescência é relativamente maior, tendo-se em vista que, nesse caso, as distorções são relativamente menores, conforme sugerem os parâmetros geométricos relacionados na figura 5.15. Por outro lado, a maior ausência de simetria se verifica no cátion MCP, uma vez que os deslocamentos químicos associados aos átomos de carbono metilênicos apresentam as maiores diferenças.

Tabela 5.3 – Deslocamentos químicos * de ¹³C dos cátions BCB e MCP adsorvidos em T₃₀ e T₄₈ determinados com o método GIAO/QM^{**}/6-31G(d,p).

Modelo	Cátion	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂ (média)	CH
T ₃₀	MCP	76,7 (81,3)	41,3 (45,3)	237,3 (234,7)	118,4 (120,4)	53,3 (57,3)
	BCB	73,1 (76,1)	43,6 (46,9)	-23,3 (-18,4)	31,1 (34,9)	104,0 (106,9)
T ₄₈	MCP	75,3 (78,8)	58,7 (62,6)	225,3 (223,0)	119,8 (121,5)	60,7 (64,9)
	BCB	55,8 (59,2)	54,0 (57,4)	-31,9 (-27,2)	26,0 (29,8)	90,7 (93,8)
Experimental (212K) ***		-	-	-	59,0	16,8

*Referência: TMS (GIAO/B3LYP/6-31+G(2d,p)).

**PBE1PBE (Entre parênteses B3LYP).

***Média dos cátions MCP e BCB.

Com base nos valores de deslocamento químico de ¹³C, é possível determinar a razão de equilíbrio dos cátions BCB e MCP e a energia relativa dessas espécies adsorvidas em T₃₀ e T₄₈, utilizando-se a relação de Boltzman, $\Delta G = -RT \ln \chi_{MCP}$, em que:

$$\chi_{MCP} = \frac{(\delta_{exp} - \delta_{BCB})}{(\delta_{MCP} - \delta_{BCB})}$$

De acordo com os valores relacionados na tabela 5.4, o cátion BCB constitui a espécie majoritária, tanto em T₃₀ quanto em T₄₈. Em solução, a proporção é de 75/25 a 212 K.

A diferença de energia entre os dois íons carbênios é quase desprezível (0,6 kcal.mol⁻¹). Esse valor é relativamente menor que aquele determinado com base no conteúdo energético das espécies C₄H₇⁺ (aproximadamente 6,0 kcal.mol⁻¹); mesmo assim, em ambos os casos, a diferença de energia entre os cátions BCB e MCP adsorvidos em T₃₀ e T₄₈ é extremamente pequena. Ou seja, assim como em fase gasosa, o grau de degenerescência dessas espécies parece ser acentuado também em zeólitas.

Tabela 5.4 – Razão de equilíbrio e energia relativa das espécies C₄H₇⁺ adsorvidas em T₃₀ e T₄₈ determinadas em função dos deslocamentos químicos de ¹³C calculados com o método GIAO/DFT/6-31G(*d,p*).

Modelos		T ₃₀		T ₄₈	
Funcional		B3LYP	PBE1PBE	B3LYP	PBE1PBE
χ	MCP	28,2	32,0	31,8	35,2
	BCB	71,8	68,0	68,2	64,8
$(\Delta G_{25^\circ C})_{rel}$ (cal.mol ⁻¹)		750,3	675,9	677,5	618,6

De modo geral, é possível concluir que os cátions BCB e MCP constituem possíveis intermediários em processos que envolvem a adsorção e reação de derivados de CB, HA e MCP em zeólitas, mesmo que as espécies covalentes (alcóxidos) sejam relativamente mais estáveis. Com efeito, alguns estudos recentes mostram que, em sistemas catalíticos cujas restrições estéricas são mais significativas, a estabilidade dos alcóxidos diminui consideravelmente, a ponto de torná-los tão “instáveis” quanto os íons carbênios.

5.2.1.2 – ADSORÇÃO E REAÇÃO DE C₄H₇X

A solvólise de derivados de CB, HA e MCP pode ser racionalizada em termos do mecanismo unimolecular (S_N1). Nesse esquema mecanístico, o intermediário (íon carbênio), resultante da ionização do substrato na 1ª etapa (etapa lenta), é convertido nos produtos relacionados na figura 5.10 pelo ataque nucleofílico do solvente, em uma 2ª etapa.

De acordo com a proposta mecanística mais aceita, as reações de halogenetos de alquila em zeólitas são concertadas e não envolvem íons carbênios como intermediários. Nesse caso, as zeólitas atuam como nucleófilo, em um mecanismo bimolecular (S_N2).

Considerando-se que o cátion BCB foi caracterizado como intermediário em zeólitas, decidiu-se investigar o mecanismo de adsorção e reação de derivados (cloretos e brometos) de CB, HA e MCP em um modelo da zeólita Y trocada com sódio (NaH(O₃)T₃₀), mediado pelo íon biciclobutônio. O mecanismo concertado (S_N2) também foi considerado, tendo-se em vista uma correlação entre essa proposta mecanística e o mecanismo iônico (S_N1).

O mecanismo unimolecular ocorre em duas etapas. A primeira corresponde à ionização do substrato e formação do cátion BCB adsorvido; posteriormente, essa espécie sofre um ataque nucleofílico, convertendo-se no alcóxido. O mecanismo S_N2 corresponde ao deslocamento direto do halogeneto. Nesse caso, a zeólita atua como nucleófilo e o halogeneto como grupamento de saída. A figura 5.16 explicita a superfície de energia potencial correspondente aos dois mecanismos, considerando-se apenas os pontos mais relevantes (máximos e mínimos).

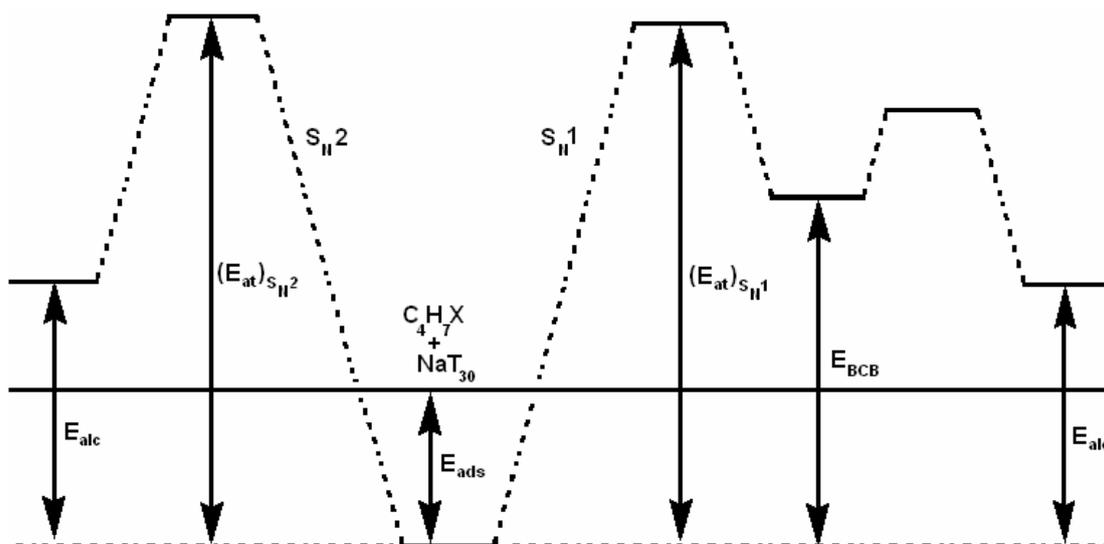


Figura 5.16 – Superfície de energia potencial correspondente à adsorção e reação de C_4H_7X em $NaH(O_3)T_{30}$ via S_{N2} (à esquerda) e S_{N1} (à direita).

Em se tratando do mecanismo S_{N1} , os estados de transição correspondentes às etapas de ionização e formação do alcóxido não foram caracterizados. Porém, é possível concluir, com base no postulado de Hammond, que a primeira etapa (ionização) envolve barreiras de energia, $(E_{at})_{S_{N1}}$, equivalentes ao conteúdo energético do cátion BCB adsorvido em $NaH(O_3)T_{30}$ (E_{BCB}), tendo em vista a elevada endotermicidade do processo de ionização. Desse modo, é possível comparar a viabilidade dos dois mecanismos, sem determinar efetivamente as barreiras de energia associadas à ionização.

A figura 5.17 mostra as estruturas do modelo $NaH(O_3)T_{30}$, dos complexos de adsorção (cloreto de HA, cátion BCB e alcóxido HA em $NaH(O_3)T_{30}$) e do estado de transição correspondente à formação do alcóxido HA e explicita os parâmetros geométricos mais relevantes determinados com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31g(d,p):MND0). O modelo $NaH(O_3)T_{30}$ apresenta um sítio ácido de Brønsted em O_3 , que assegura a neutralidade elétrica do sistema com dois átomos de alumínio. As

estruturas dos complexos de adsorção de cloretos e brometos de CB, HA e MCP em $\text{NaH}(\text{O}_3)\text{T}_{30}$ basearam-se nas estruturas dos correspondentes estados de transição, de modo que não foram consideradas outras possibilidades conformacionais. Assim como, dentre as diversas possibilidades conformacionais do cátion BCB adsorvido em $\text{NaH}(\text{O}_3)\text{T}_{30}$, optou-se por aquela cujas posições relativas dos átomos não fossem significativamente distintas daquelas correspondentes aos complexos de adsorção e aos estados de transição. Nesse caso, possíveis interações com a superfície do modelo foram minimizadas.

O estado de transição que resulta na formação do alcóxido é semelhante àquele “observado” em reações do tipo $\text{S}_{\text{N}}2$, em que o átomo de halogênio atua como grupamento de saída e o átomo de oxigênio do modelo como nucleófilo. Além disso, o contra-íon (Na^+) interage com o halogeneto, deslocalizando a carga e estabilizando o estado de transição. Porém, deve-se ressaltar que os átomos diretamente envolvidos nesse processo não se encontram alinhados como no mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$.

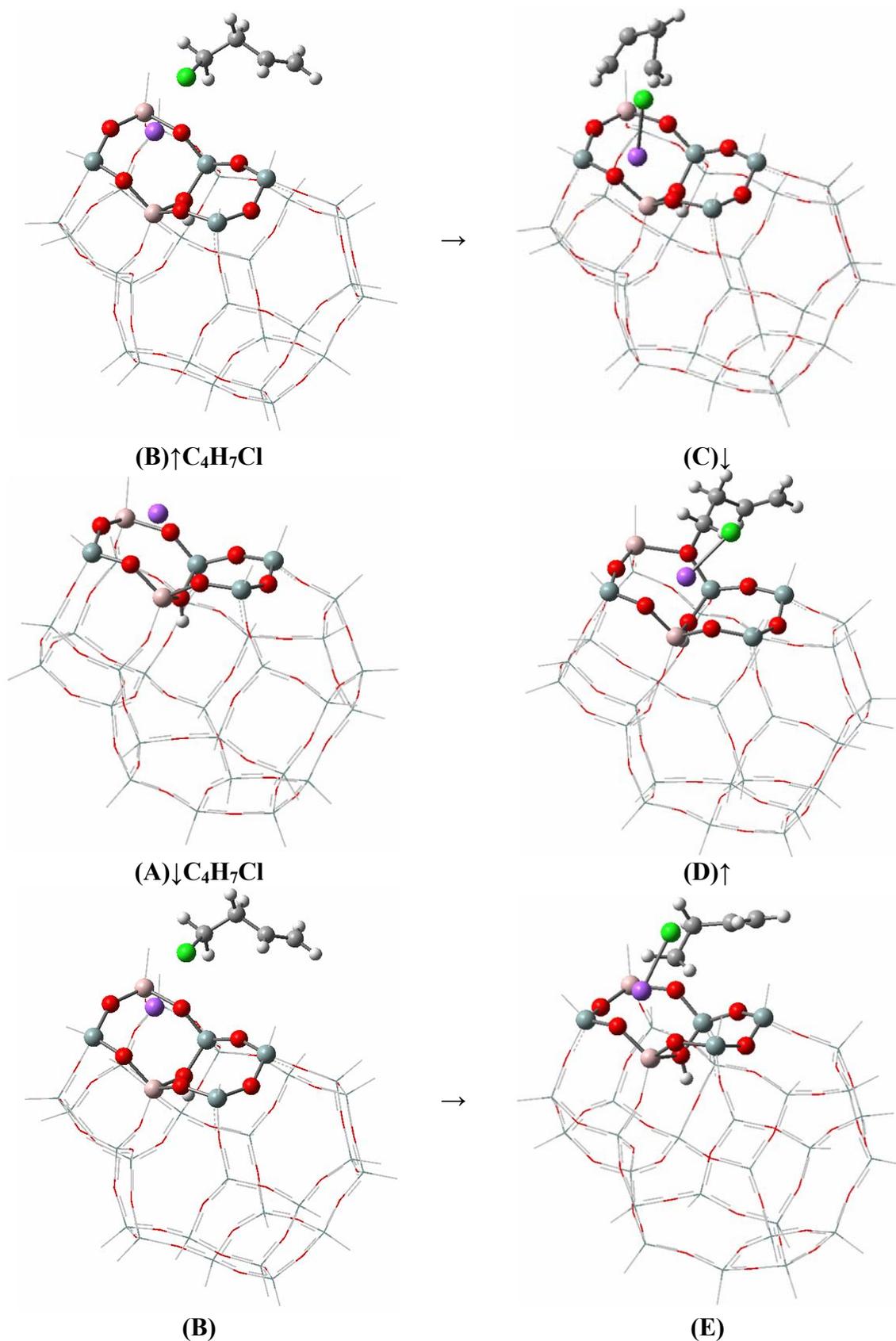


Figura 5.17 – Estruturas do (A) modelo NaT₃₀, (B) cloreto de HA, (C) cátion BCB, (D) alcóxido HA adsorvidos em NaH(O₃)T₃₀ e (E) ET para formação do alcóxido HA, determinadas com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31g(d,p):MNDO).

A termodinâmica dos processos explicitados nas figuras 5.16 e 5.17 é relacionada na tabela 5.5. Os valores foram determinados pelo método ONIOM(DFT/6-31G(*d,p*):MND0), utilizando-se os funcionais B3LYP e PBE1PBE.

Tabela 5.5 – Propriedades termoquímicas* associadas à adsorção e reação de C₄H₇X em NaH(O₃)T₃₀ determinadas com o método ONIOM(DFT/6-31G(*d,p*):MND0).

C ₄ H ₇ X		E _{ads}		E _{BCB}		E _{at}		E _{alc}	
Funcional		B3LYP	PBE1PBE	B3LYP	PBE1PBE	B3LYP	PBE1PBE	B3LYP	PBE1PBE
Cloretos	CB	-10,4	-10,4	27,8	28,4	29,8	28,5	12,6	11,2
	HA	-9,1	-9,7	28,1	23,6	26,6	26,7	9,3	9,5
	MCP	-10,5	-11,0	24,3	24,5	26,9	26,4	9,6	9,1
Brometos	CB	-18,0	-19,5	27,3	28,7	27,8	27,0	10,6	9,8
	HA	-17,3	-18,0	29,0	24,0	26,5	25,8	9,3	8,6
	MCP	-19,3	-23,1	25,6	28,4	26,9	28,2	9,7	10,9

* Os valores de entalpia (em kcal.mol⁻¹), determinados a 25°C e 1 atm de pressão, se referem à figura 5.16.

A adsorção dos brometos de CB, HA e de MCP em NaH(O₃)T₃₀ é mais exotérmica que a dos respectivos cloretos. Essa diferença não pode ser explicada apenas com base na interação entre o átomo de halogênio e o contra-íon. De fato, as interações entre sódio e bromo são mais fracas que entre sódio e cloro, razão pela qual a energia de adsorção de brometos em NaH(O₃)T₃₀ deveria ser menor, ao contrário do que mostra os valores relacionados na tabela 5.5. Em princípio, a maior estabilidade dos complexos de adsorção de brometos em NaH(O₃)T₃₀ pode ser atribuída aos erros de superposição de bases (BSSE, *basis set superposition error*) que, nesse caso, são mais significativos. De fato, em estudo recente, Rosenbach e Mota mostraram que a adsorção de brometos de

butila em NaT_3 é menos exotérmica que a de cloretos (ROSENBACH, 2005). Nesse caso, os erros de superposição de bases determinados pelos autores (método CP, em inglês *counterpoise*) são relativamente menores, em razão do tamanho do modelo. Assim, não é possível confrontar a termodinâmica dos processos associados a brometos e cloretos sem a correção dos BSSE. Porém, tendo-se em vista que os erros de superposição de bases são equivalentes em uma série isomérica de cloretos ou brometos, é possível estabelecer correlações entre as barreiras associadas aos processos que envolvem cada halogeneto em particular.

As barreiras de energia associadas ao mecanismo bimolecular $\text{S}_{\text{N}}2$, $(E_{\text{at}})_{\text{S}_{\text{N}}2}$, apresentam uma ordem equivalente àquela determinada com base no conteúdo energético dos alcóxidos (E_{alc}). Considerando-se que a estabilidade relativa dos alcóxidos reflete exclusivamente seu caráter covalente, essa equivalência sugere que as restrições estéricas também não afetam significativamente os processos catalisados por zeólita Y, em se tratando de espécies transientes (estados de transição) associadas aos mecanismos concertados.

De acordo com os valores relacionados na tabela 5.5, as barreiras de energia associadas ao processo concertado, $(E_{\text{at}})_{\text{S}_{\text{N}}2}$, são ligeiramente maiores que aquelas envolvidas na formação do cátion BCB (E_{BCB}). Porém, deve-se ressaltar que a barreira de energia real, $(E_{\text{at}})_{\text{S}_{\text{N}}1}$, deve ser ligeiramente maior que E_{BCB} . Assim, é possível concluir que as barreiras de energia associadas aos dois mecanismos são equivalentes; ou seja, o alcóxido pode ser formado tanto por vias bimoleculares ($\text{S}_{\text{N}}2$) quanto unimoleculares ($\text{S}_{\text{N}}1$).

Porém, o mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$ é sensível às restrições estéricas. Assim, aqueles sistemas catalíticos, em que esses efeitos são mais acentuados, favorecem a via

unimolecular (S_N1), tendo em vista, ainda, a estabilidade adicional de espécies carbocatiônicas adsorvidas em cavidades, cujas dimensões favorecem as interações não repulsivas (ligação hidrogênio) entre o carbocátion e a superfície do catalisador.

De modo geral, é possível concluir que aquelas zeólitas que apresentam maior capacidade de “solvatação” de espécies iônicas e dimensões estericamente mais restritivas favorecem a formação de íons carbênios em seu interior e dificultam os mecanismos concertados.

Em ambos os casos, os produtos da reação são o alcóxido ligado ao átomo de oxigênio O_1 e NaCl ou NaBr monomérico adsorvido em T_{30} . De acordo com os valores relacionados na tabela 5.5, esse processo é endotérmico em relação ao complexo de adsorção. Esse resultado sugere que a formação do alcóxido não é espontânea; porém, alguns resultados experimentais mostram que a conversão de hidrocarbonetos halogenados (CH_3Cl) ocorre em condições moderadas de temperatura e pressão. Essa aparente contradição pode ser explicada com base no fato de que os monômeros NaCl e NaBr são pouco estabilizados pelo modelo T_{30} , uma vez que espécies iônicas formam redes cristalinas, visando à minimização da energia. No caso da estrutura mostrada na figura 5.17 (D), esse tipo de estabilização é pouco significativo. De fato, a formação de alcóxidos em modelos menores (T_3) é ainda mais endotérmica. Essa diferença sugere que a formação de espécies iônicas em zeólitas depende fortemente dos efeitos de longo alcance associados à cavidade. Assim, a utilização de modelos ainda mais representativos, possivelmente resultará em processos exotérmicos, mesmo que espécies iônicas monoméricas sejam formadas.

Por outro lado, a presença das espécies monoméricas NaCl e NaBr aumenta a estabilidade do cátion BCB adsorvido em $NaH(O_3)T_{30}$. Com efeito, as diferenças de

energia entre essa espécie e os alcóxidos em T_{30} e T_{48} são de aproximadamente 40 kcal.mol⁻¹ (Tabela 5.1); porém, na presença de NaCl e NaBr, essa diferença se torna expressivamente menor (cerca de 20 kcal.mol⁻¹), conforme mostra a tabela 5.6. Essa diferença pode ser atribuída possivelmente às interações eletrostáticas entre o carbocátion e as espécies monoméricas.

Tabela 5.6 – Estabilidade relativa* das espécies $C_4H_7^+$ adsorvidas em $NaH(O_3)T_{30}$ na presença de NaCl e NaBr determinada com o método ONIOM(DFT/6-31G(d,p):MNDO).

NaX	Espécie		Funcional	
			B3LYP	PBE1PBE
Cl	Alcóxido	CB	3,3	0,0
		HA	0,0	3,0
		MCP	4,1	1,6
	BCB		18,8	17,2
Br	Alcóxido	CB	2,9	0,0
		HA	0,0	3,6
		MCP	3,8	2,6
	BCB		19,7	19,0

* Os valores se referem às entalpias determinadas a 25°C e 1 atm de pressão.

A ordem de estabilidade dos alcóxidos é equivalente àquela observada em sistemas que não contém espécies iônicas monoméricas como NaCl e NaBr, considerando-se o mesmo funcional.

5.3 – O SISTEMA $C_4H_9^+$ (CÁTION *t*-BUTILA)

As reações que envolvem o sistema $C_4H_9^+$ (cátion *t*-butila) e zeólitas protônicas têm sido extensamente investigadas por meio de metodologias teóricas, pois, além de mais estável que os respectivos íons carbênios primários e secundários, sua formação concorre, em alguns casos, com a do alcóxido terciário, por razões estéricas. Deve-se considerar ainda que essas espécies (alcóxido ou cátion *t*-butila) não foram devidamente caracterizadas na superfície desses catalisadores.

A maior parte dos estudos teóricos que envolvem o sistema $C_4H_9^+$ não foi capaz de caracterizá-lo como mínimo local na superfície de energia potencial da reação de protonação de isobuteno. Em geral, o mecanismo proposto nesses estudos apresenta o cátion *t*-butila como uma espécie transiente (estado de transição), que se converte no respectivo alcóxido.

Há na literatura três trabalhos que apresentam uma perspectiva distinta, dos quais apenas dois foram capazes de caracterizar o cátion *t*-butila como mínimo na superfície de energia potencial.

A protonação de isobuteno por três zeólitas protônicas distintas (CHA, TON e MOR) foi estudada por van Santen e colaboradores. Os autores observaram que as restrições estéricas impostas pela estrutura cristalina do catalisador são capazes de tornar, em alguns casos, o alcóxido terciário tão instável quanto o íon carbênio. Porém, deve-se ressaltar nesse estudo o caráter transiente do cátion *t*-butila, visto que os autores não foram capazes de caracterizá-lo como mínimo na superfície de energia potencial da reação (ROZANSKA, 2003).

Esse objetivo só foi alcançado em 2004, quando Corma e colaboradores estudaram o mecanismo de protonação de eteno, propeno e isobuteno por H-MOR, utilizando o método híbrido ONIOM (B3PW91/6-31G(*d,p*):MNDO). Os autores avaliaram a influência da estrutura hidrocarbônica e da geometria local do sítio catalítico sobre a energia das espécies envolvidas na reação. As energias de ativação correspondentes à protonação das olefinas, incluindo-se efeitos eletrostáticos de pequeno e médio alcance, refletem a ordem de estabilidade dos respectivos íons carbênios primários, secundários e terciários (BORONAT, 2004).

Por outro lado, a estabilidade dos alcóxidos depende linearmente do ângulo Al-O-Si, que, por sua vez, é determinado pelo valor correspondente na zeólita desprotonada. Assim, os alcóxidos mais estáveis são aqueles localizados em átomos de oxigênio cujos ângulos Al-O-Si são mais agudos. Porém, essa correlação não é observada em sistemas terciários (alcóxido *t*-butila). Nesse caso, os efeitos estéricos associados à cavidade como um todo são mais significativos. Além disso, o método teórico parece afetar significativamente a estabilidade do alcóxido terciário. Em alguns casos, essa espécie torna-se mais estável quando todos os átomos do sistema molecular são descritos por métodos DFT.

Os autores mostraram ainda que o mecanismo de protonação de isobuteno distingue-se daquele correspondente à protonação de eteno e propeno e envolve o cátion *t*-butila como intermediário. Nesse caso, a conversão do íon carbênio no respectivo alcóxido depende da posição do átomo de alumínio na estrutura cristalina do catalisador. De acordo com esse estudo é possível estabelecer, com base na posição e na geometria local do sítio ácido de Brønsted, se a reação de protonação envolve espécies covalentes (alcóxidos) ou íons carbênios livres como intermediários.

Em outro estudo mais recente, Sauer e colaboradores mostraram que a estabilidade do alcóxido terciário e do cátion *t*-butila, também caracterizado como mínimo na superfície de energia potencial, depende da temperatura. Os autores estudaram a protonação de isobuteno por H-FER em nível DFT (PBE1PBE) e funções de base de onda plana, utilizando condições de contorno periódicas, e observaram que, embora o alcóxido terciário seja mais estável que o respectivo íon carbênio, sua estabilidade diminui quando a temperatura aumenta. Por volta de 120K, o cátion *t*-butila se torna mais estável que a espécie covalente, por razões entrópicas. Os autores determinaram ainda uma banda de absorção característica do cátion *t*-butila adsorvido na superfície do catalisador e que futuramente pode ser útil na caracterização experimental dessa espécie (SAUER, 2005).

Por outro lado, é interessante observar nesse trabalho (Tabela 5.7) que nem mesmo a formação do alcóxido primário (*i*-Butila) a partir da adsorção de isobuteno em H-FER é favorecida, considerando-se que, nesse caso, as restrições estéricas são, em parte, minimizadas.

Tabela 5.7 – Propriedades termoquímicas* associadas à formação das espécies C₄H₉⁺ a partir da adsorção de isobuteno em H-FER determinadas com o método PBE e condições de contorno periódicas.

Espécie	ΔE	ΔE_0	ΔH_{298}	ΔG_{298}	$(\Delta H_{298})_{rel}$
Complexo π	-2,2	-1,6	-1,2	9,7	0,0
Alcóxido <i>t</i>-butila	4,1	8,4	6,6	28,4	7,7
Cátion <i>t</i>-butila	8,7	7,7	8,3	18,2	9,5
Alcóxido <i>i</i>-butila	1,1	5,8	4,5	23,1	5,7

* Valores em kcal.mol⁻¹

Em face dessas considerações, pode-se afirmar que esses estudos não são conclusivos, na medida em que consideram sistemas catalíticos pouco usuais, em razão das limitações computacionais impostas por zeólitas que apresentam tamanhos de cela unitária relativamente maiores, como é o caso da zeólita Y.

Tendo em vista a extensão das conclusões presentes na literatura aos sistemas catalíticos mais usuais, optou-se por investigar a estabilidade relativa das possíveis espécies envolvidas na protonação de isobuteno por HY. Os efeitos estéricos foram estimados comparando-se a estabilidade do alcóxido terciário com a dos respectivos alcóxidos primário e secundário.

5.3.1 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

As figuras 5.18 e 5.19 mostram, respectivamente, as estruturas correspondentes às espécies adsorvidas (complexo π e íon carbênio) adsorvidos em T₃₀ e T₄₈ e discrimina os parâmetros geométricos mais relevantes determinados com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(*d,p*):MND0).

Garcia-Serrano e colaboradores avaliaram oito conformações possíveis referentes à interação entre isobuteno e o sítio ácido de Brønsted em O₁ da zeólita mordenita em HF/6-31g(*d,p*). Os autores observaram que as conformações mais estáveis são aquelas em que a repulsão estérica entre as metilas e o modelo T₁₆ são minimizadas. Em face desses resultados, foram consideradas duas conformações referentes à adsorção de isobuteno em HT₃₀ e HT₄₈: uma paralela ao plano Al-O₁-Si e outra transversal ao mesmo plano. De acordo com os autores, as interações estéricas

repulsivas são superestimadas na primeira conformação (menos estável) e minimizadas na última (mais estável). Por essa razão, as entalpias de adsorção são maiores nesse caso e menores naquele (GARCIA-SERRANO, 2004).

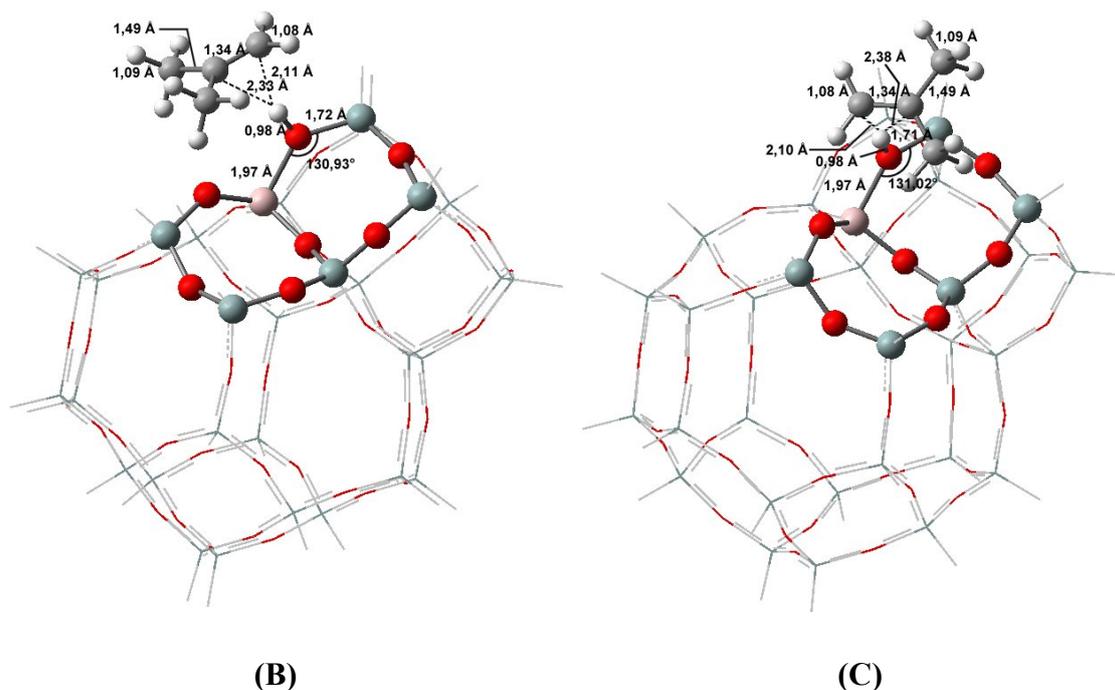


Figura 5.18 – Estruturas do isobuteno adsorvido em H(O₁)-T₃₀ nas conformações (B) paralela ao plano Al-O₁-Si e (C) transversal ao plano Al-O₁-Si determinadas com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(d,p):MNDO).

Porém, os parâmetros geométricos relacionados nas figuras 5.18 e 5.19 sugerem um comportamento distinto. De fato, é possível dizer com base nas distâncias C-H(O₁), que as interações repulsivas entre isobuteno e o modelo não são tão acentuadas na conformação paralela ao plano Al-O₁-Si (distâncias menores) quanto na conformação transversal ao mesmo plano (distâncias maiores). Essa diferença em relação aos resultados obtidos por Garcia-Serrano pode ser justificada com base no método utilizado pelos autores (HF), incapaz de descrever adequadamente interações de van der Waals.

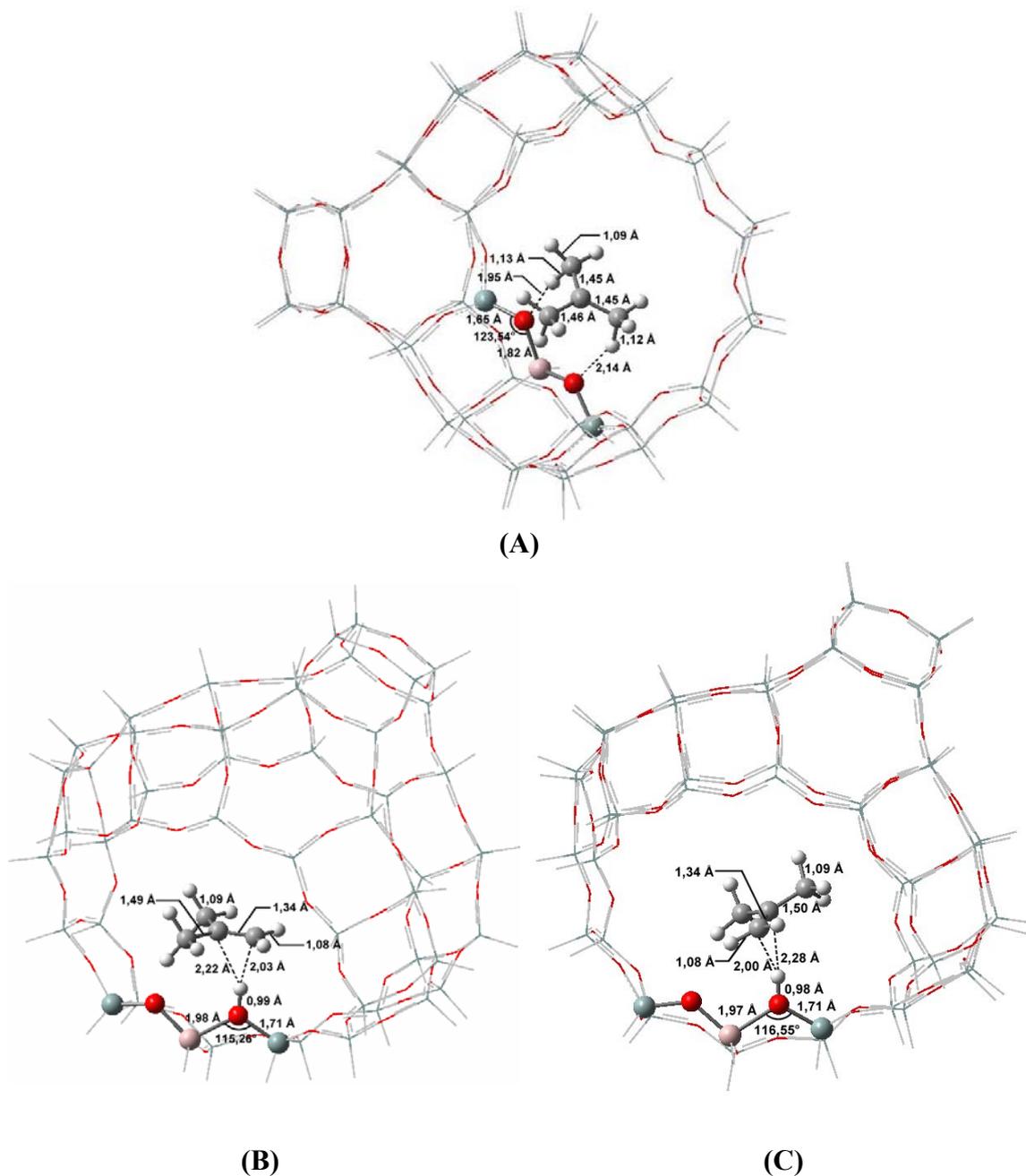


Figura 5.19 – Estruturas correspondentes ao (A) cátion *t*-butila e isobuteno adsorvidos em O_1 (modelo T_{48}) nas conformações (B) paralela ao plano Al- O_1 -Si e (C) transversal ao plano Al- O_1 -Si determinadas com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(*d,p*):MNDO).

O cátion *t*-butila adsorvido no modelo T_{48} , figura 5.19 (A), foi caracterizado como mínimo na superfície de energia potencial (ausência de frequências negativas). Porém, deve-se ressaltar que essa estrutura se converte no complexo de adsorção de isobuteno em H- T_{48} , figura 5.19 (B), sem qualquer barreira de energia. Essa tendência

inviabilizou a caracterização do cátion *t*-butila adsorvido em T₃₀, visto que todas as tentativas resultaram em eliminação e formação do complexo de adsorção de isobuteno em H-T₃₀.

Ao contrário de outros sistemas carbocatiônicos que se convertem nos respectivos alcóxidos, o cátion *t*-butila prefere eliminar um próton, possivelmente em razão das ligações hidrogênio que se formam entre os átomos de hidrogênio metílicos e os de oxigênio do modelo. Com efeito, observa-se na figura 5.19 (A) o alongamento daquelas ligações C-H, cujos átomos de hidrogênio interagem com os átomos de oxigênio do modelo. A interação mais forte se verifica em O₁ (distância H-O₁ de 1,95 Å), pois, nesse caso, o aumento é mais significativo.

As figuras 5.20 e 5.21 mostram, respectivamente, as estruturas dos alcóxidos *n*-butila, *i*-butila, *s*-butila e *t*-butila adsorvidos em T₃₀ e T₄₈ e explicita os parâmetros geométricos mais relevantes determinados com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(*d,p*):MND0).

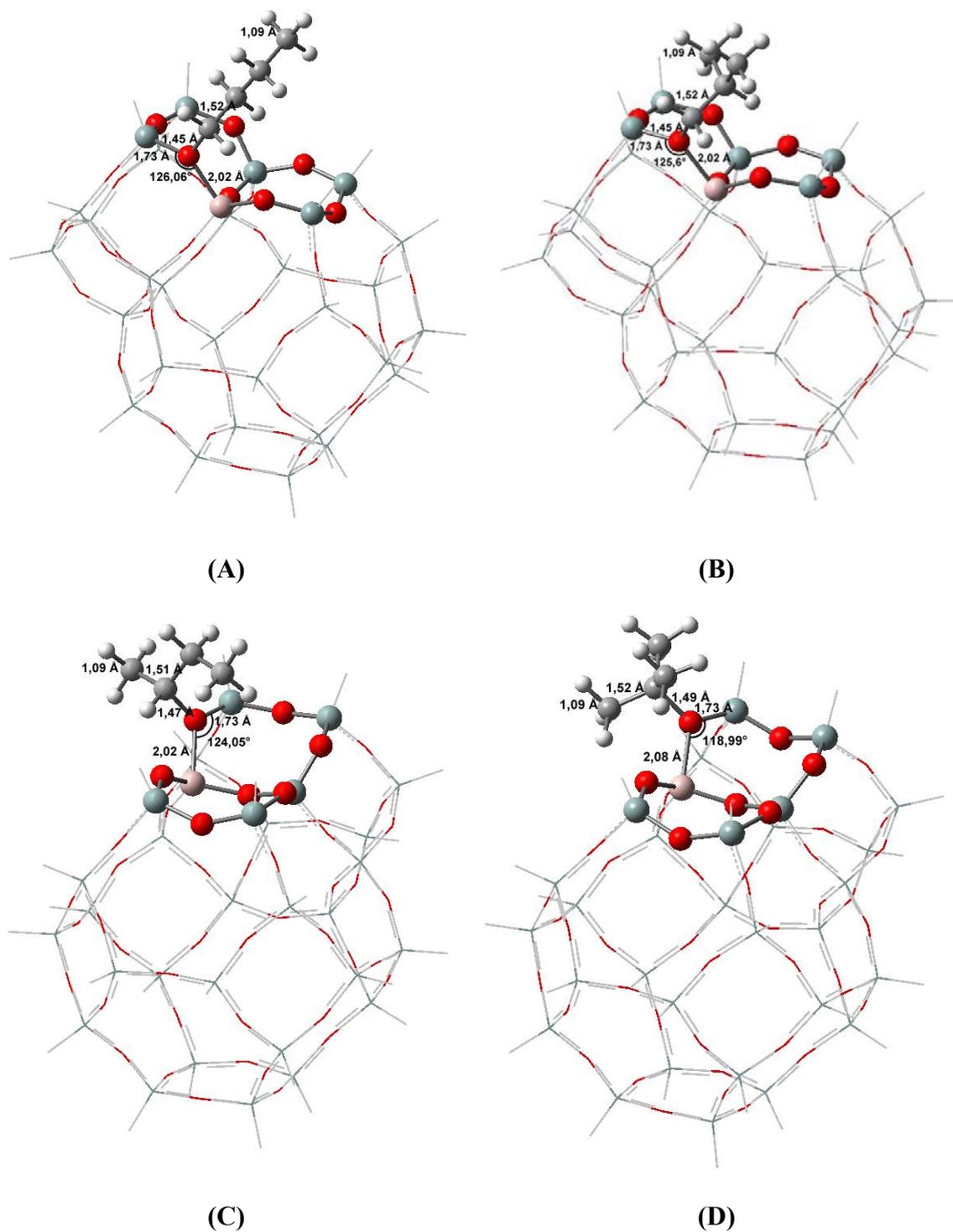


Figura 5.20 – Estruturas dos alcóxidos (A) *n*-butila, (B) *i*-butila, (C) *s*-butila e (D) *t*-butila adsorvidos em T₃₀ determinadas com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(*d,p*):MND0).

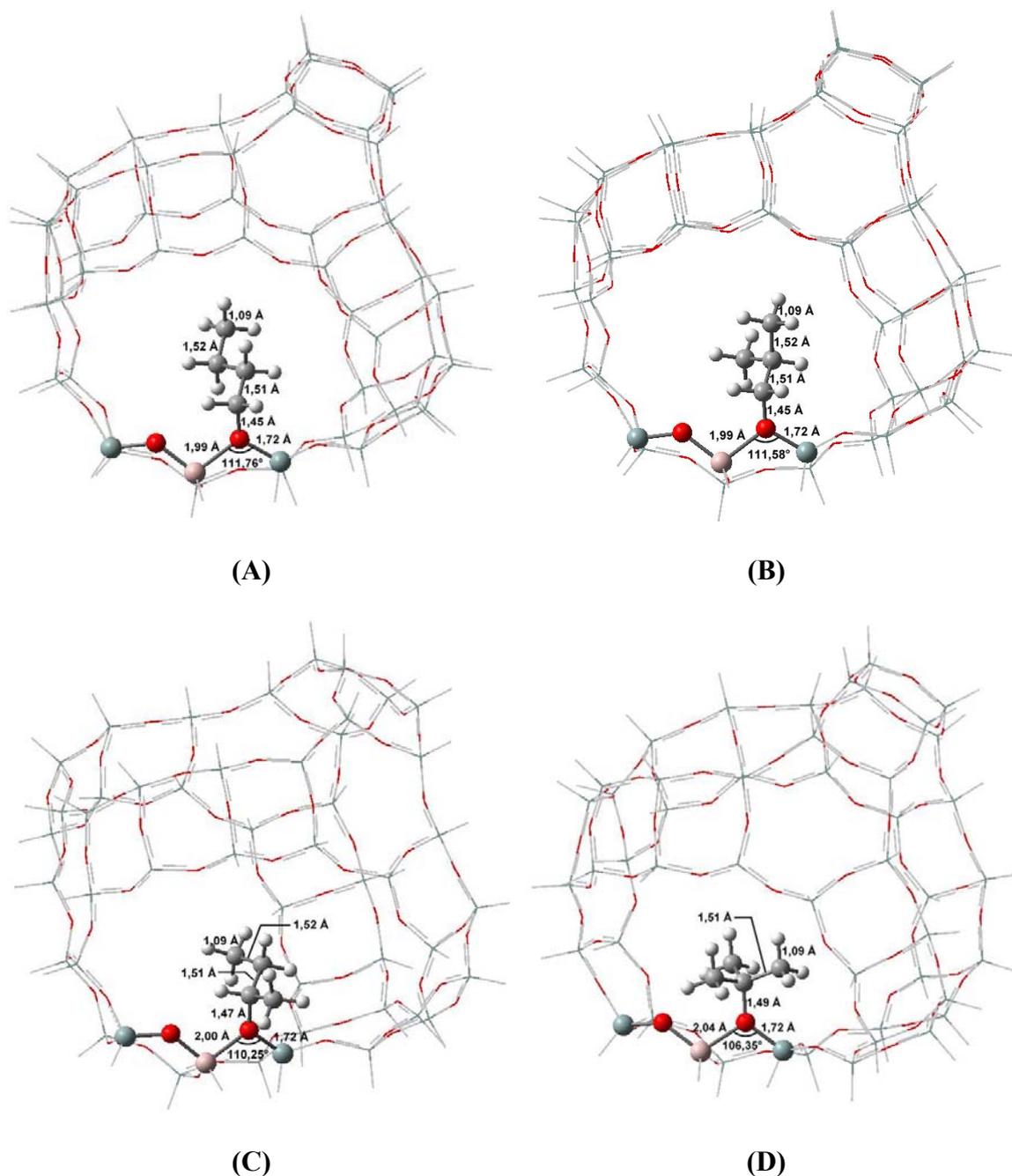


Figura 5.21 – Estruturas correspondentes aos alcóxidos (A) *n*-butila, (B) *i*-butila, (C) *s*-butila e (D) *t*-butila adsorvidos em T₄₈ determinadas com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(*d,p*):MNDO).

De acordo com os parâmetros geométricos explicitados nas figuras 5.20 e 5.21, observa-se que o comprimento da ligação C-O₁ e a medida do ângulo Al-O₁-Si refletem a repulsão estérica entre a cadeia hidrocarbônica e a estrutura do modelo. Com

efeito, observa-se que a distância C-O₁ aumenta e o ângulo Al-O₁-Si se torna mais agudo quando o volume estérico aumenta. Com base nesses parâmetros geométricos é possível estabelecer a seguinte ordem crescente de repulsão estérica: 1° < 2° < 3°. Comparando-se os respectivos alcóxidos adsorvidos em T₃₀ e T₄₈, não se observa diferenças significativas entre os parâmetros geométricos, com exceção do ângulo Al-O₁-Si, mais agudo no último modelo. Essa diferença também é observada entre H-T₃₀ e H-T₄₈.

A estabilidade relativa de todas as espécies C₄H₉⁺ é explicitada na tabela 5.8. De acordo com os valores determinados com o método ONIOM(QM/6-31G(*d,p*):MNDO), utilizando-se os funcionais B3LYP e PBE1PBE e o método MP2 (apenas modelo T₄₈), os alcóxidos são as espécies mais estáveis, enquanto o cátion *t*-butila apresenta o maior conteúdo energético, em se tratando do modelo T₄₈.

Em relação aos complexos π , os resultados apresentados na tabela 5.8 mostram que, de fato, a conformação paralela ao plano Al-O₁-Si é a mais estável, conforme sugerem as distâncias C-H(O₁).

Em ambos os casos, se observa que a estabilidade relativa dos alcóxidos é equivalente, pois as diferenças de energia não são significativas. Esse resultado sugere que os efeitos estéricos, responsáveis pela desestabilização dos alcóxidos em outros sistemas catalíticos, conforme mostram Sauer (H-FER), Corma (H-MOR), van Santem (CHA, TON, MOR) e colaboradores, não são tão significativos em zeólita Y (SAUER, 2005; BORONAT, 2004; ROSANSKA, 2003).

Embora as diferenças não sejam significativas, os valores relacionados na Tabela 5.8 mostram que a ordem de estabilidade é contrária àquela baseada em repulsão estérica. Com efeito, em se tratando do modelo T₄₈, a ordem de estabilidade dos

alcóxidos é: $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$. Esse comportamento é semelhante àquele observado em alcóxidos do sistema $C_4H_7^+$. Com efeito, essa ordem é análoga àquela determinada com base na estabilidade termodinâmica dos respectivos álcoois em fase gasosa, considerando-se o mesmo nível teórico dispensado aos alcóxidos adsorvidos em T_{48} , pois reflete apenas o caráter covalente dessas espécies, uma vez que, em zeólita Y, os efeitos estéricos são negligenciáveis.

Por outro lado, o modelo T_{30} apresenta um comportamento distinto. Com efeito, o alcóxido secundário (*s*-butila) assume a posição de maior estabilidade, ao passo que o alcóxido terciário (*t*-butila) se torna a espécie de mais alta energia. Esse resultado pode ser explicado com base na diferença de rigidez dos dois modelos. Com efeito, a maior rigidez do modelo T_{30} impede que ângulo Al-O₁-Si se torne mais agudo, de modo que a repulsão estérica entre a cadeia carbônica e a estrutura do modelo seja minimizada. Esse comportamento não é observado em T_{48} , em razão de sua maior flexibilidade. De fato, ângulos Al-O-Si mais agudos favorecem a estabilidade dos alcóxidos, mesmo em se tratando de sistemas terciários.

De modo geral, os resultados sugerem que dois fatores afetam a estabilidade dos alcóxidos em zeólitas. Em sistemas catalíticos que apresentam restrições estéricas significativas, a estabilidade dos alcóxidos é fortemente afetada pela repulsão estérica entre a cadeia carbônica e a superfície da zeólita. Nesses casos, os alcóxidos são tão “instáveis” que o seu conteúdo energético supera até mesmo o de carbocátions adsorvidos, conforme mostraram Sauer, Corma, van Santen e colaboradores. Por outro lado, em sistemas catalíticos que apresentam restrições estéricas relativamente menores, a estabilidade dos alcóxidos aumenta expressivamente. Nesse caso, a estabilidade dessas espécies é termodinâmica e reflete apenas o seu caráter eminentemente covalente.

Além disso, os resultados evidenciam as diferenças entre os diversos sistemas catalíticos, na medida em que a estabilidade relativa das espécies $C_4H_9^+$, em zeólita Y, é distinta daquela observada em outros catalisadores.

Tabela 5.8 – Estabilidade relativa* das espécies $C_4H_9^+$ adsorvidas em T_{30} e T_{48} determinada com o método ONIOM(QM/6-31G(d,p):MND0).

Modelo		T_{30}				T_{48}					
		B3LYP		PBE1PBE		B3LYP		PBE1PBE		MP2	
Sítio		O ₁	O ₄								
Complexo π (B)**		5,2	9,5	5,5	10,6	6,1	10,0	7,0	11,4	8,8	11,5
Complexo π (C)***		6,8	11,7	7,6	11,4	8,2	12,1	9,2	13,1	9,9	13,7
Cátion <i>t</i> -Butila		-		-		20,0		23,4		-	
Alcóxido	<i>n</i> -But	1,0	4,8	1,6	5,2	2,7	7,8	4,0	7,6	3,0	7,4
	<i>i</i> -But	1,2	4,2	1,4	4,9	1,6	7,1	3,0	7,0	2,1	6,8
	<i>s</i> -But	0,0	3,9	0,0	4,1	1,1	6,5	2,0	6,5	1,2	6,6
	<i>t</i> -But	4,3	9,3	4,3	9,5	0,0	4,2	0,0	4,4	0,0	4,4

* Os valores (em kcal.mol⁻¹) se referem às entalpias determinadas a 25°C e 1 atm de pressão.

** Conformação paralela ao plano Al-O₁-Si

*** Conformação transversal ao plano Al-O₁-Si

Em face dessas considerações, decidiu-se avaliar a estabilidade dos alcóxidos em um modelo (T_{36}), constituído por 126 átomos ($Si_{136}O_{54}H_{36}$), que representa a cavidade da zeólita chabazita. A estrutura cristalina dessa zeólita apresenta poros de tamanho pequeno (oito átomos de oxigênio) e cavidades menores que as da zeólita Y. Assim, é possível avaliar o efeito da cavidade sobre a estabilidade relativa das espécies $C_4H_9^+$.

A figura 5.22 mostra as estruturas dos alcóxidos *n*-butila, *i*-butila, *s*-butila e *t*-butila adsorvidos na cavidade do modelo T₃₆.

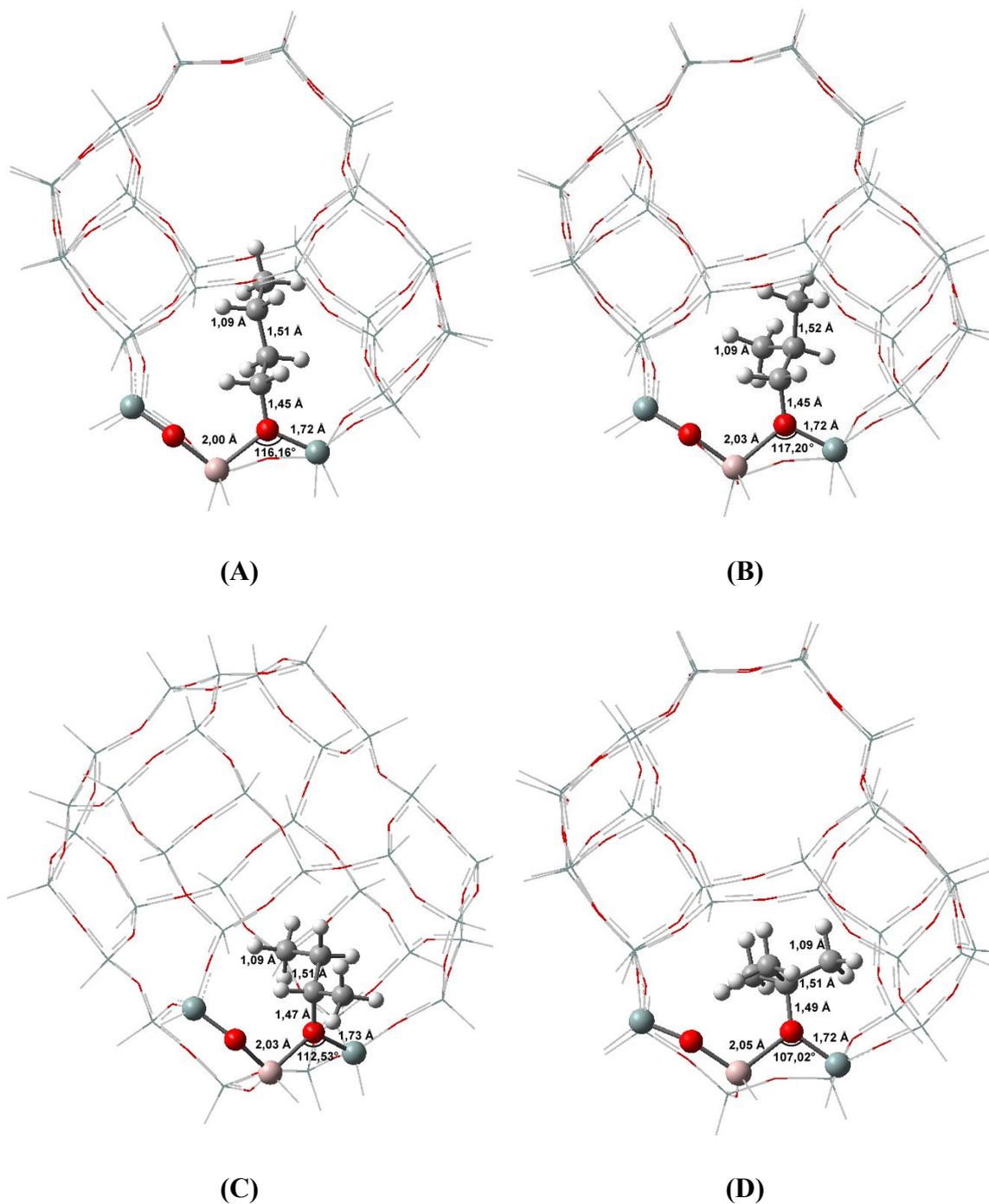


Figura 5.22 – Estruturas correspondentes aos alcóxidos (A) *n*-butila, (B) *i*-butila, (C) *s*-butila e (D) *t*-butila adsorvidos em T₃₆ (chabazita) determinadas com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(*d,p*):MNDO).

De acordo com os parâmetros relacionados nessa figura, o ângulo Al-O-Si e o comprimento da ligação O-C refletem a repulsão estérica entre a cadeia hidrocarbônica e a estrutura cristalina do modelo. Com base nessa distorção é possível estabelecer a seguinte ordem de repulsão estérica: *n*-butila < *i*-butila < *s*-butila < *t*-butila *n*. A estabilidade relativa dessas espécies está relacionada na tabela 5.9.

Tabela 5.9 – Estabilidade relativa* das espécies C₄H₉⁺ adsorvidas em T₃₆ (chabazita) determinada com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(*d,p*):MNDO).

Alcóxido	E _{relativa} (kcal.mol ⁻¹)
<i>n</i> -butila	0,0
<i>i</i> -butila	4,4
<i>s</i> -butila	5,3
<i>t</i> -butila	12,3

* Os valores se referem às entalpias determinadas a 25°C e 1 atm de pressão.

De acordo com os valores relacionados nessa tabela, a estabilidade dos alcóxidos reflete o grau de repulsão estérica entre a cadeia hidrocarbônica e estrutura cristalina do modelo T₃₆ (chabazita), ao contrário do que ocorre no modelo T₄₈ (zeólita Y).

Deve-se observar ainda que o conteúdo energético do alcóxido terciário (*t*-butila) é equivalente ao do cátion *t*-butila adsorvido no modelo T₄₈. Admitindo-se que a estabilidade dessa espécie carbocatiônica em T₃₆ (chabazita) seja equivalente àquela observada em T₄₈ (zeólita Y), é possível dizer que o alcóxido terciário é tão “instável” quanto o íon carbênio adsorvido na superfície da zeólita chabazita. A estabilidade do

cátion *t*-butila pode ser ainda maior, considerando-se eventuais interações (ligação hidrogênio) entre o cátion *t*-butila e a estrutura do modelo T₃₆.

Considerando-se apenas as espécies envolvidas na protonação de isobuteno, pode-se determinar a termodinâmica do processo de adsorção e reação de isobuteno em H(O₁)T₄₈, mediado pelo cátion *t*-butila. A adsorção envolve a formação do complexo π , em que o isobuteno encontra-se paralelo ao plano Al-O₁-Si (conformação mais estável). Os valores estão relacionados na tabela 5.10.

Tabela 5.10 – Propriedades termoquímicas* associadas à adsorção e reação de isobuteno em H(O₁)T₄₈ determinada com o método ONIOM(QM/6-31g(*d,p*):MNDO).

Espécie	ΔH (kcal.mol ⁻¹)		ΔS (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)		ΔG (kcal.mol ⁻¹)	
	B3LYP	PBE1PBE	B3LYP	PBE1PBE	B3LYP	PBE1PBE
Funcional						
Complexo π (A)	-6,2	-8,4	-35,4	-36,5	4,3	2,5
Cátion <i>t</i>-butila	12,3	14,5	-39,6	-40,8	24,1	26,7
Alcóxido <i>t</i>-butila	-5,7	-15,5	-48,6	-50,0	10,2	-0,5
Alcóxido <i>i</i>-butila	-4,3	-12,5	-46,0	-44,6	8,0	0,8

* Os valores, determinados a 25°C e 1 atm de pressão, se referem aos reagentes isolados: H(O₁)T₄₈ e isobuteno.

Em termos relativos, os valores relacionados na tabela 5.10 não são equivalentes àqueles determinados por Corma, Sauer e colaboradores (Tabela 5.7). Esse comportamento já era esperado, na medida em que as espécies C₄H₉⁺ apresentam estabilidades relativas distintas daquelas determinadas por esses autores. As principais diferenças se referem à formação dos alcóxidos, pois, em sendo essas espécies as mais estáveis, sua formação é exotérmica em relação aos reagentes H(O₁)T₄₈ e isobuteno, ao

passo que se torna endotérmica em H-MOR (Corma e colaboradores) e H-FER (Sauer e colaboradores).

De acordo com os valores relacionados nessa tabela, o complexo π não constitui a espécie mais estável na adsorção de isobuteno em HT₄₈. Porém, observa-se, freqüentemente, a formação dessa espécie em detrimento do alcóxido terciário. Assim, é possível dizer, com base no fato de que a formação do alcóxido é preterida em relação à eliminação (em nenhum caso observou-se a formação da espécie covalente), que a barreira de energia associada ao primeiro processo (formação do alcóxido) é maior que aquela associada ao segundo processo (eliminação do próton). Nesse caso, os efeitos predominantes são de natureza estérica.

Em sendo a eliminação o processo preferencial, esse resultado talvez explique o fato do alcóxido terciário ainda não ter sido caracterizado experimentalmente. Com efeito, observa-se freqüentemente nos processos de adsorção de isobuteno em zeólitas protônicas o dímero resultante das reações de alquilação que envolvem íons carbênios (cátion *t*-butila) e olefinas (isobuteno). Por outro lado, Correa e colaboradores observaram que a eliminação e a formação do dímero constituem os processos mais usuais na adsorção de cloreto de *t*-butila em zeólitas trocadas com íons metálicos (CORRÊA, 2002; CORREA, 2003). Além disso, Mota e colaboradores mostraram que a alquilação de isobuteno com 2-butenos pode ser catalisada por zeólitas Y sem acidez de Brønsted (zeólitas Y trocadas com íons metálicos), desde que se adicione um iniciador de íons carbênios: halogenetos de butila (MOTA, 2005).

Em face dessas considerações, é possível inferir um equilíbrio entre o cátion *t*-butila e isobuteno adsorvido em HY, através dos quais as reações de alquilação de isobuteno com 2-butenos ocorrem. Nesse caso, a formação do alcóxido constitui uma

forma de desativação do catalisador, na medida em que inviabiliza e impede a regeneração do sítio ácido de Brønsted, em razão do alto custo energético. De fato, alguns estudos de troca H/D envolvendo isobutano e zeólitas protônicas sugerem um equilíbrio entre isobuteno e o cátion *t*-butila, com base no fato de que a adição de pequenas quantidades da olefina (isobuteno) à carga resulta no aumento da taxa de troca (HUA, 2001).

5.3.1.1 – ANÁLISE VIBRACIONAL

Os estados vibracionais das espécies envolvidas na adsorção e reação do isobuteno em $\text{H}(\text{O}_1)\text{T}_{48}$, obtidos a partir das frequências determinadas em ONIOM(PBE1PBE/6-31g(*d,p*):MND0), estão relacionados na figura 5.23. Os estados vibracionais de isobuteno e do cátion *t*-butila em fase gasosa, obtidos a partir das frequências determinadas em mesmo nível teórico, também estão relacionados nessa figura.

Os estados vibracionais entre 1500 e 500 cm^{-1} são característicos da estrutura cristalina de zeólitas Y e de hidrocarbonetos, ao passo que os modos vibracionais destacados pela linha pontilhada correspondem ao estiramento das ligações Si-H e Al-H e, portanto, não fazem parte do espectro vibracional de zeólitas Y. A frequência associada ao estiramento da ligação $\text{O}_1\text{-H}$ em $\text{H}(\text{O}_1)\text{T}_{48}$ (3892 cm^{-1}) não é equivalente ao experimental (3650 cm^{-1}).

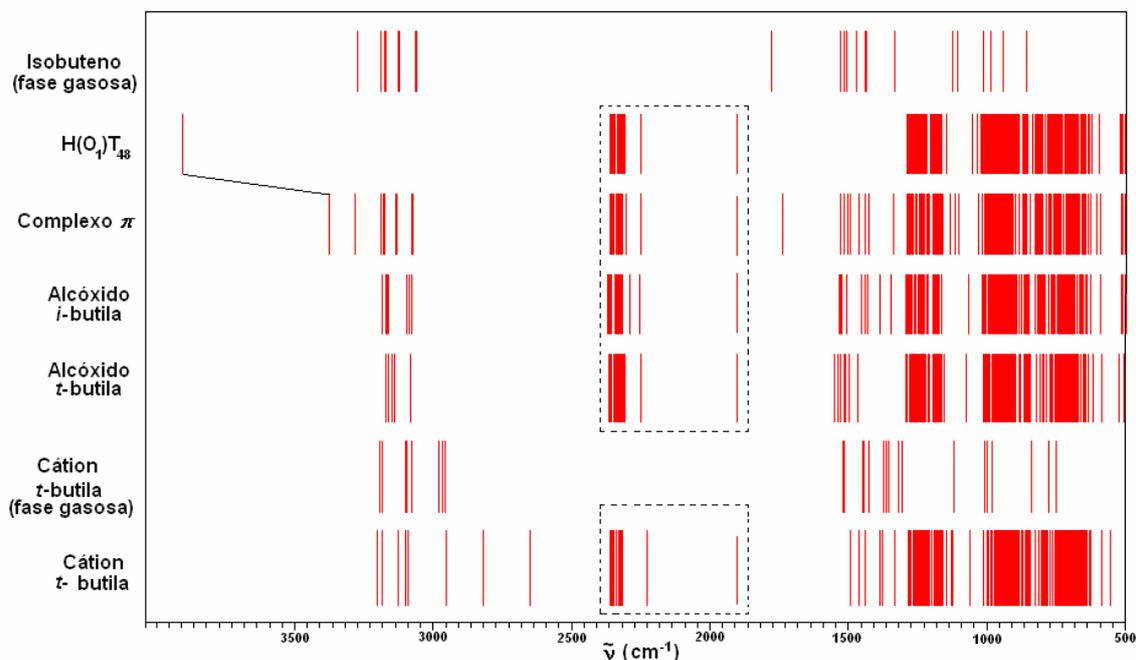


Figura 5.23 – Espectro vibracional de isobuteno, cátion *t*-butila e das espécies $C_4H_9^+$ envolvidas na adsorção e reação de isobuteno em $H(O_1)T_{48}$ determinado com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31g(*d,p*):MNDO).

Os espectros vibracionais das espécies adsorvidas em $H(O_1)T_{48}$ são, de forma aproximada, superposições daqueles correspondentes ao modelo e isobuteno ou cátion *t*-butila em fase gasosa. Em se tratando do complexo π , a adsorção de isobuteno provoca o deslocamento da banda associada ao estiramento da ligação O_1-H em cerca de 529 cm^{-1} , em direção a valores menores. O deslocamento observado experimentalmente é relativamente menor (cerca de -388 cm^{-1}). Porém, os modos vibracionais associados aos estiramentos das ligações C-H do cátion *t*-butila adsorvido em $H(O_1)T_{48}$ (região próxima a 3000 cm^{-1}) não são equivalentes à sobreposição dos espectros vibracionais de $H(O_1)T_{48}$ e do cátion *t*-butila em fase gasosa. De certo modo, as interações entre o cátion *t*-butila e a superfície do modelo $H(O_1)T_{48}$ desloca esse modos vibracionais, removendo-lhes a “degenerescência”. O modo vibracional correspondente ao estiramento da ligação hidrogênio O-HC em 2638 cm^{-1} é observado.

Esse valor é relativamente maior que aquele determinado por Sauer e colaboradores (2245 cm^{-1}), indicando que, nesse caso, a intensidade da ligação hidrogênio é relativamente maior. Razão pela qual, a eliminação é o processo preferencial em zeólita Y (SAUER, 2005).

5.4 – O SISTEMA $C_6H_{11}^+$ (CÁTION CICLO-HEXILA)

Em relação a outros sistemas carbocatiônicos, poucos estudos têm sido dedicados ao íon $C_6H_{11}^+$ (cátion ciclo-hexila). Porém, essa espécie é, freqüentemente, associada aos mecanismos que racionalizam os processos de ciclização catalisados por zeólitas, através dos quais hidrocarbonetos leves são convertidos em aromáticos.

De acordo com Thomson e colaboradores, a etapa lenta dos processos de ciclização em fase gasosa corresponde à conversão do cátion metil-ciclopentila no íon ciclo-hexila. Os autores estudaram os mecanismos de ciclização do hexadieno protonado com o método B3LYP/6-311+G(2*d*,*p*) e determinaram uma barreira de energia associada à etapa lenta de 9,6 kcal.mol⁻¹. Esse resultado é razoável, na medida em que o cátion ciclo-hexila se converte rapidamente no íon metil-ciclopentila, em condições normais (THOMSON, 2004).

Em sendo o cátion ciclo-hexila uma espécie associada às reações catalisadas por zeólitas, a sua caracterização como mínimo na superfície de energia torna-se importante, na medida em que oferece subsídios à compreensão dos mecanismos envolvidos nos processos de conversão de hidrocarbonetos e, em particular, de ciclização.

5.4.1 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

As figuras 5.24 e 5.25 mostram, respectivamente, as estruturas do cátion ciclo-hexila e dos alcóxidos ciclo-hexila e metil-ciclopentila (primário, secundário e

terciário) adsorvidos no átomo de oxigênio O₁ do modelo T₄₈. Os parâmetros geométricos explicitados nessas figuras foram determinados com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(*d,p*):MNDO). De acordo com os valores relacionados na figura 5.24, a estrutura do cátion ciclo-hexila adsorvido em T₄₈ é semelhante àquela determinada por Thomson e colaboradores, em fase gasosa. As diferenças não são significativas, uma vez que a natureza das interações entre o cátion e a estrutura do modelo é eminentemente eletrostática. Com efeito, não se observa ligações hidrogênio, cuja intensidade seja capaz de modificar significativamente a estrutura do cátion ciclo-hexila, conforme em outros sistemas carbocatiônicos considerados anteriormente.

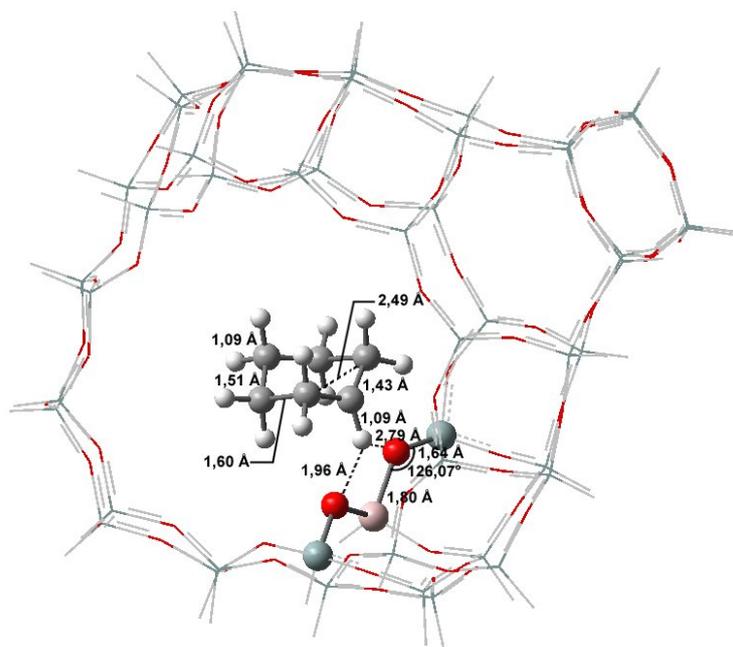


Figura 5.24 – Estrutura do cátion ciclo-hexila adsorvido em HT₄₈ determinada com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(*d,p*):MNDO).

O ângulo Al-O₁-Si dos alcóxidos reflete a repulsão estérica entre a cadeia hidrocarbônica e a estrutura do modelo. Com base nesse parâmetro, é possível

estabelecer a seguinte ordem de repulsão estérica: metil-ciclopentila terciário > ciclo-hexila = metil-ciclopentila secundário > metil-ciclopentila primário.

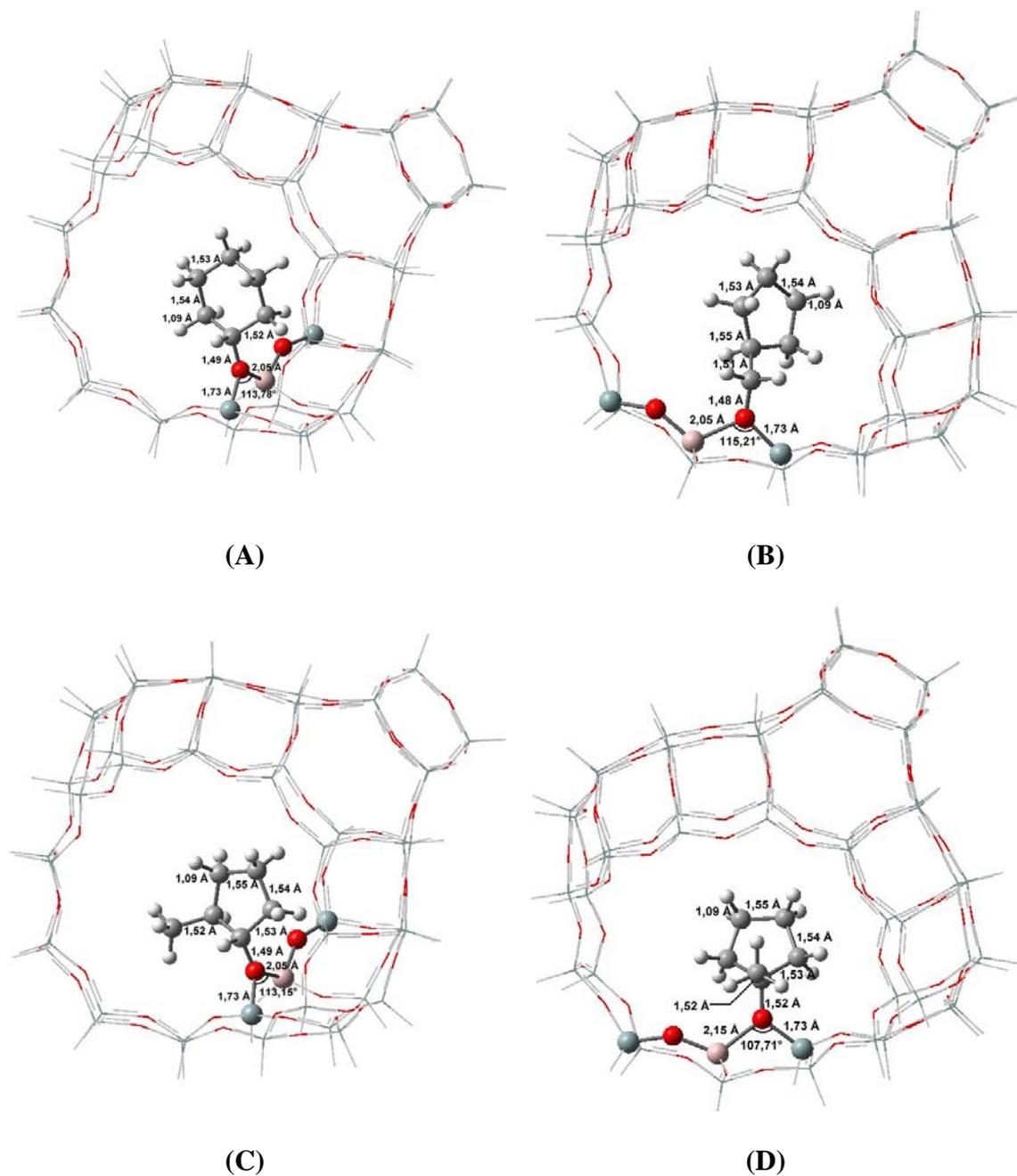


Figura 5.25 – Estruturas correspondentes aos alcóxidos (A) ciclo-hexila e metil-ciclopentila (B) primário, (C) secundário e (D) terciário adsorvidos no átomo de oxigênio O_1 do modelo T_{48} determinadas com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(d,p):MNDO).

A tabela 5.11 apresenta a estabilidade relativa de todas as espécies $C_6H_{11}^+$ adsorvidas em T_{48} . De acordo com os valores relacionados nessa tabela os alcóxidos são expressivamente mais estáveis que o cátion ciclo-hexila.

Ao contrário dos sistemas $C_4H_7^+$ e $C_4H_9^+$, a ordem de estabilidade dos alcóxidos metil-ciclopentila 1°, 2 e 3° reflete o grau de repulsão estérica entre a cadeia carbônica e a estrutura do modelo T_{48} . Com efeito, os alcóxidos primário e terciário são as espécies, respectivamente, mais e menos estáveis, pois a repulsão estérica é relativamente maior no terciário e menor no primário, conforme sugerem os parâmetros geométricos relacionados na figura 5.25. Além disso, essa ordem é oposta àquela determinada com base na estabilidade termodinâmica dos respectivos álcoois em fase gasosa, considerando-se o mesmo nível teórico dispensado aos alcóxidos. Com efeito, em fase gasosa, a ordem de estabilidade dos álcoois derivados de metil-ciclopentila é 3° > 2° > 1°. Essa diferença sugere que os efeitos estéricos são significativos nos processos que envolvem o sistema $C_6H_{11}^+$ catalisados por zeólita Y.

Por outro lado, o grau de repulsão estérica no alcóxido de ciclo-hexila é semelhante àquele observado no alcóxido metil-ciclopentila secundário, conforme sugerem os parâmetros geométricos relacionados na figura 5.25; porém, sua estabilidade é expressivamente maior. Essa diferença pode ser explicada em termos da conformação transversal ao plano Al-O₁-Si, que parece minimizar os efeitos estéricos. Com efeito, esse mesmo comportamento é observado no alcóxido ciclobutila, cuja conformação transversal ao plano Al-O₁-Si é a mais estável.

Tabela 5.11 – Estabilidade relativa* das espécies $C_6H_{11}^+$ adsorvidas no modelo T_{48} determinada com o método ONIOM(DFT/6-31G(d,p):MNDO).

Espécie		$E_{relativa}$ (kcal.mol ⁻¹)		
Funcional		B3LYP	PBE1PBE	
Cátion ciclo-hexila		38,2	40,1	
Alcóxidos	Ciclo-hexila	0,0	0,0	
	Metil-ciclopentila	Primário	8,0	9,2
		Secundário	10,1	10,9
		Terciário	11,3	12,7

* Os valores se referem às entalpias determinadas a 25°C e 1 atm de pressão.

5.5 – SISTEMAS $C_7H_{11}^+$ (CÁTION NORBORNILA) E $C_{10}H_{15}^+$ (CÁTION ADAMANTILA)

O sistema $C_7H_{11}^+$ (cátion 2-norbornila) tem sido objeto de controvérsias, desde que foi proposto por Winstein e Trifran para explicar as taxas relativas incomuns associadas à solvólise de brosilatos *exo* e *endo* de 2-norbornila. As discussões se referem à sua natureza “clássica” ou “não clássica”.

Porém, nas últimas décadas, diversos estudos de perturbação isotópica, CPMAS de ¹³C e difração de raio-X mostram que o cátion 2-norbornila apresenta uma estrutura “não clássica” (SAUNDERS, 1980; YANNONI, 1982; MONTGOMERY, 1987). Além disso, os deslocamentos químicos de ¹³C determinados por métodos teóricos (GIAO/MP2) são equivalentes aos experimentais, apenas quando a espécie “não clássica” é considerada (SCHELEYER, 1993). Os resultados teóricos mostram

ainda que, em fase gasosa, o cátion 2-norbornila apresenta uma estrutura simétrica (C_s), reproduzida na figura 5.26 (A) (SAUNDERS, 1987; KOCH, 1989).

O sistema $C_{10}H_{15}^+$ (cátion 1-adamantila), por sua vez, é o principal exemplo da habilidade de ligações C-C estabilizarem carbocátions. Inicialmente preparado por Olah e Schleyer, o cátion 1-adamantila, figura 5.26 (B), é um íon carbênio terciário em cabeça de ponte, estável em meio superácido. Três ligações C-C dispostas paralelamente ao orbital p favorecem, fortemente, as interações hiperconjugativas. Na medida em que ocorre a planificação do centro catiônico, cuja hibridação se converte em sp^2 , o comprimento das ligações $C_\alpha-C_\beta$ aumenta. Além disso, as interações hiperconjugativas provocam o encurtamento das ligações C_2-C_3 (SUNKO, 1979).

Os deslocamentos químicos de ^{13}C determinados por métodos teóricos (IGLO/DZ/MP2(FULL)/6-31G*) são razoavelmente equivalentes aos experimentais, figura 5.26 (B) (SCHELEYER, 1995). Em fase gasosa, essa espécie apresenta uma estrutura simétrica (C_{3v}).

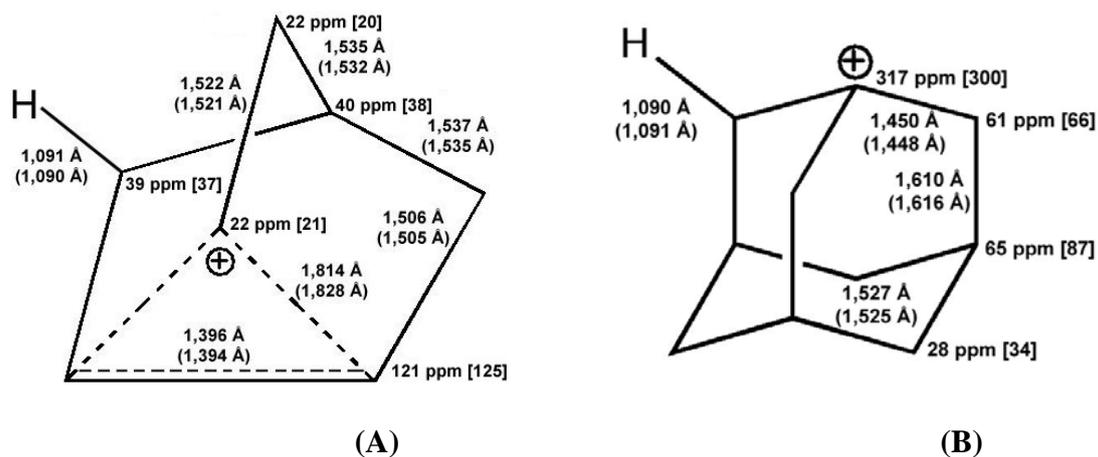


Figura 5.26 – Estrutura dos cátions (A) 2-norbornila (simetria C_s) e (B) 1-adamantila (simetria C_{3v}). Parâmetros geométricos determinados com os métodos PBE1PBE/6-31G(d,p) e MP2(FULL)/6-31G(d,p) (entre parênteses). Os deslocamentos químicos de ^{13}C em GIAO//MP2/6-31G(d,p) (valores experimentais entre colchetes).

As reações que envolvem derivados do adamantano são mediadas necessariamente por espécies carbocatiônicas, uma vez que o deslocamento direto (mecanismo S_N2) não ocorre por razões estéricas. Essa hipótese se justifica, ainda, com base no fato de que a conversão de derivados de 2-adamantano em sistemas terciários, substituindo-se o hidrogênio α por grupos metila, resulta no aumento da taxa de solvólise em cerca de 10^8 .

Em zeólitas, não há qualquer estudos sobre a natureza das espécies $C_7H_{11}^+$ e $C_{10}H_{15}^+$, ainda que as reações de derivados do adamantano sejam mediadas exclusivamente por íons carbênios.

5.5.1 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

As figuras 5.27 e 5.28 apresentam, respectivamente, as estruturas dos cátions 2-norbornila e 1-adamantila e explicita os parâmetros geométricos mais relevantes determinados com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(*d,p*):MNDO).

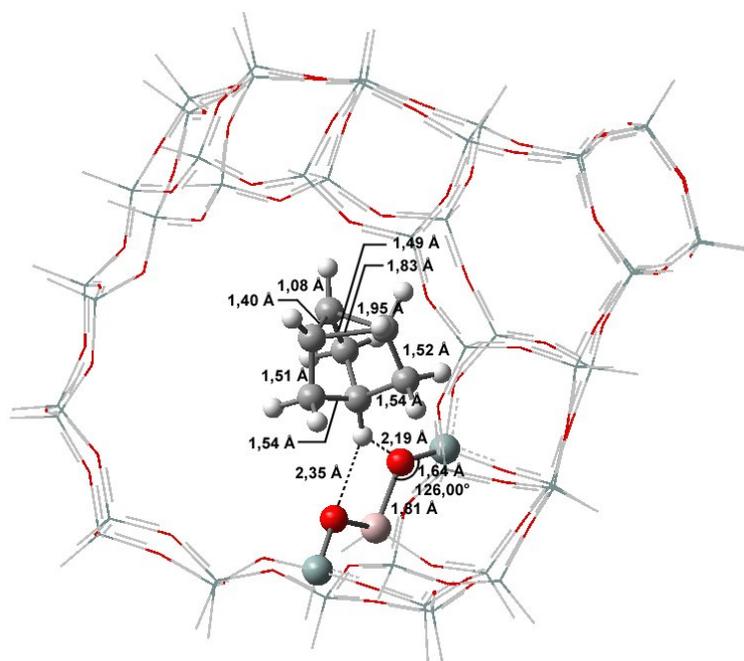


Figura 5.27 – Estrutura do cátion 2-norbornila adsorvido em T_{48} determinada com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(*d,p*):MNDO).

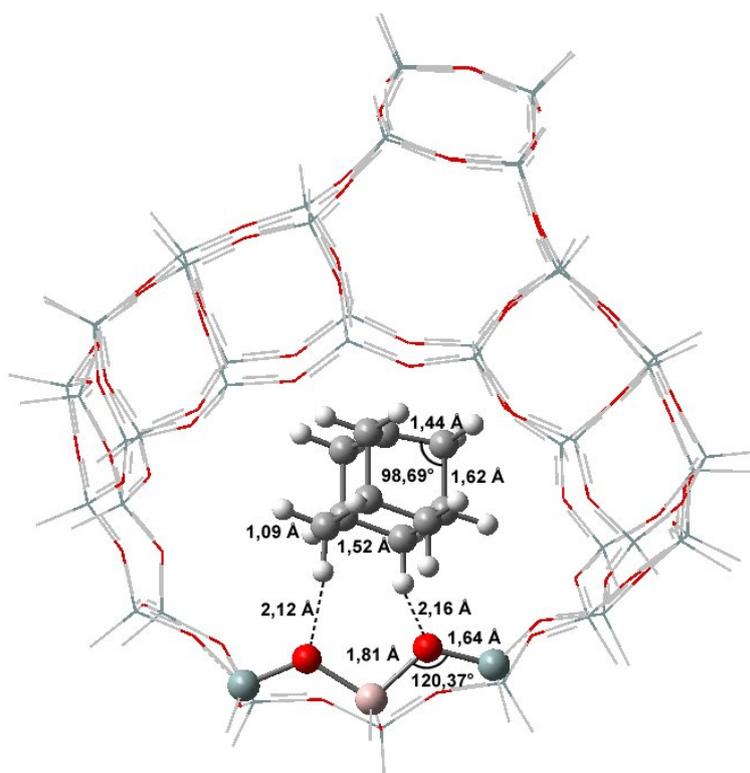


Figura 5.28 – Estrutura do cátion 1-adamantila adsorvido em T_{48} determinada com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(*d,p*):MNDO).

De acordo com os valores relacionados nessas figuras, as estruturas dos cátions 2-norbornila e 1-admantila são semelhantes àquelas determinadas em fase gasosa. Porém, as diferenças entre os comprimentos das ligações correspondentes sugerem que essas espécies não apresentam simetria. As maiores diferenças são observadas na espécie $C_7H_{11}^+$.

O centro catiônico encontra-se em uma posição diametralmente oposta a do átomo de alumínio. As tentativas de se inverter esse arranjo resultaram, invariavelmente, no alcóxido. Embora essa conformação não seja a mais estável, uma vez que a distância entre os centros de carga é relativamente maior, é possível comparar a estabilidade relativa dessas espécies com a de outros sistemas carbocatiônicos e, em sendo as diferenças significativas, atribuí-las à conformação pouco estável.

As figuras 5.29 e 5.30 mostram, respectivamente, os alcóxidos 2-norbonila e 1-adamantila adsorvidos no átomo de oxigênio O_1 do modelo T_{48} e explicita os parâmetros geométricos mais relevantes determinados com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(*d,p*):MNDO).

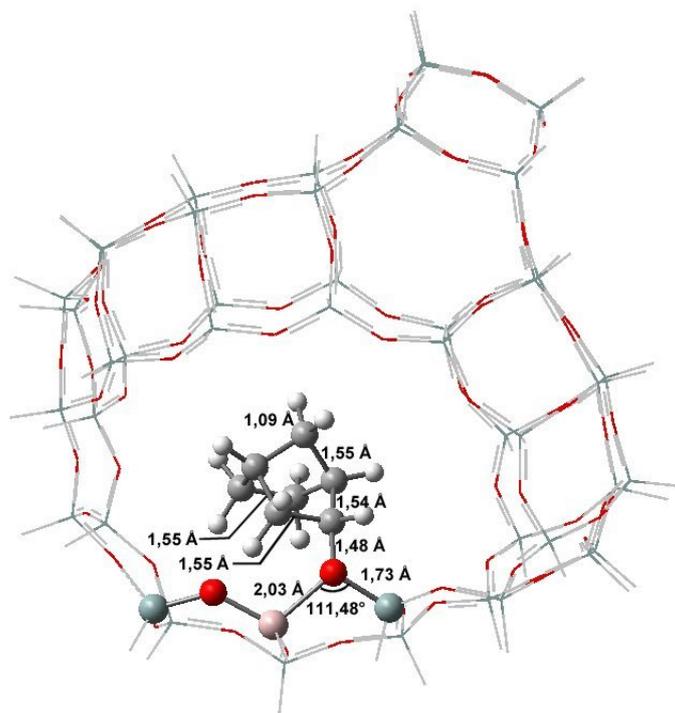


Figura 5.29 – Estrutura correspondente ao alcóxido 2-norbornila adsorvido no átomo de oxigênio O₁ do modelo T₄₈ determinada com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(*d,p*):MNDO).

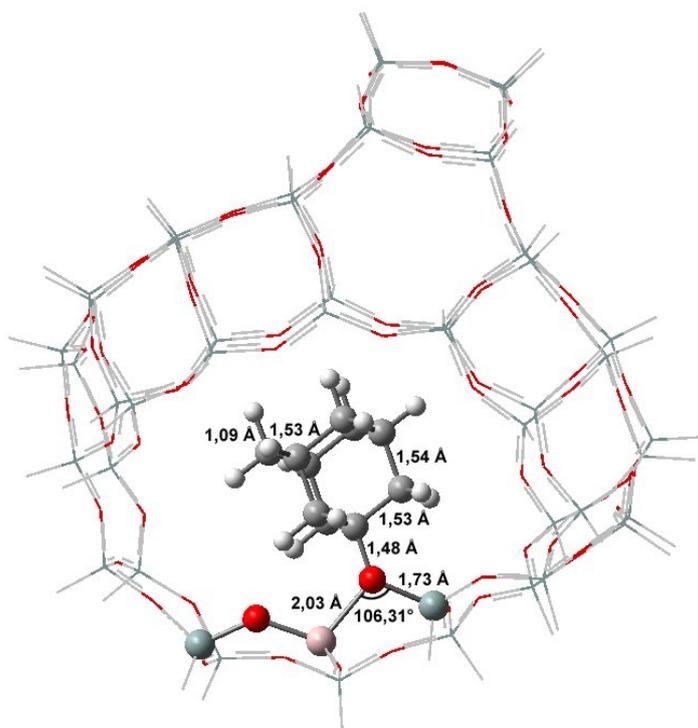


Figura 5.30 – Estrutura do alcóxido 1-adamantila adsorvido no átomo de oxigênio O₁ do modelo T₄₈ determinada com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(*d,p*):MNDO).

Em ambos os casos, se observa que as distorções associadas à estrutura do modelo T₄₈ são análogas à de outros sistemas considerados anteriormente. Com efeito, em razão do volume estérico do fragmento orgânico, a ligação Al-O₁ sofre um alongamento, enquanto o ângulo Al-O₁-Si se torna mais agudo. Com base nessas distorções é possível estabelecer a seguinte ordem de repulsão estérica: 1-adamantila > 2-norbornila.

A estabilidade relativa das espécies C₇H₁₁⁺ e C₁₀H₁₅⁺ é mostrada na tabela 5.12. Assim como em outros sistemas considerados anteriormente, o volume estérico das espécies covalentes parece não afetar expressivamente sua estabilidade relativa, uma vez que as diferenças de energia são equivalentes àquelas determinadas para os sistemas C₄H₇⁺ e C₄H₉⁺. Da mesma forma, a estabilidade relativa dos cátion 2-norbornila e 1-adamantila adsorvidos em T₄₈ não é afetada pela conformação pouco estável desses íons.

Tabela 5.12 – Estabilidade relativa* das espécies C₇H₁₁⁺ e C₁₀H₁₅⁺ adsorvidas em T₄₈ determinada com o método ONIOM(DFT/6-31G(d,p):MND0).

Espécie	E _{relativa} (kcal.mol ⁻¹)	
	B3LYP	PBE1PBE
Alcóxido 2-norbornila	0,0	0,0
Cátion 2-norbornila	37,8	39,2
Alcóxido 1-adamantila	0,0	0,0
Cátion 1-adamantila	39,8	40,9

* Os valores (em kcal.mol⁻¹) se referem às entalpias determinadas a 25°C e 1 atm de pressão.

5.5.1.1 – DESLOCAMENTOS QUÍMICOS DE ^{13}C

Os cátions 2-norbornila e 1-adamantila, incluindo-se os átomos descritos por métodos quânticos (camada alta ou *high layer*), foram destacados do modelo T_{48} e as valências livres substituídas por hidrogênio. Esse procedimento resultou nos cátions 2-norbornila e 1-adamantila adsorvidos em T_3 .

Os deslocamentos químicos associados aos átomos dessas novas estruturas não otimizadas foram determinados com o método GIAO/PBE1PBE/6-31G(*d,p*). Os valores de ^{13}C estão relacionados na figura 5.31.

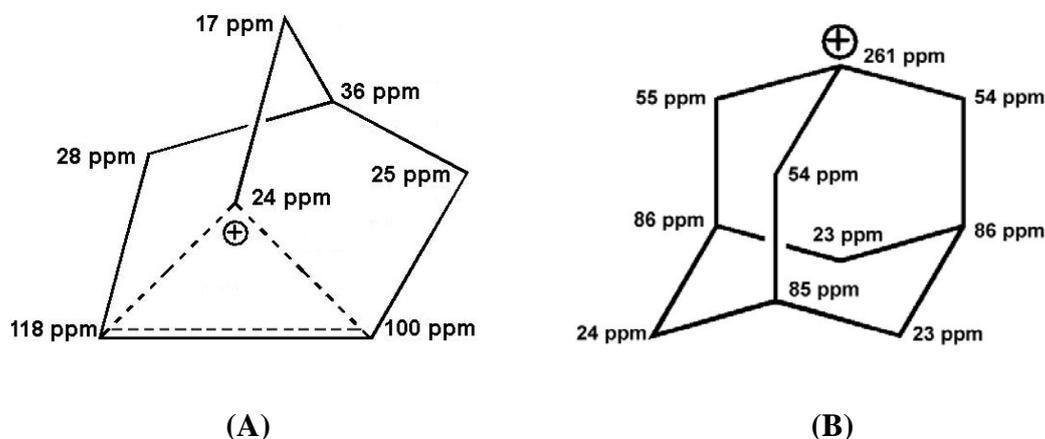


Figura 5.31 – Deslocamentos químicos de ^{13}C dos cátions (A) 2-norbornila e 1-adamantila adsorvidos em T_3 determinados com o método GIAO/PBE1PBE/6-31G(*d,p*) e referenciados por TMS (GIAO/B3LYP/6-31+G(2*d,p*)).

De acordo com os valores relacionados nessa figura, os deslocamentos químicos de ^{13}C dos cátions 2-norbornila e 1-adamantila adsorvidos em T_{48} não são equivalentes àqueles determinados em fase gasosa (Figura 5.26). Essa diferença pode ser explicada pela ausência de simetria das espécies adsorvidas, que resulta na redução

do grau de degenerescência dos átomos de carbono equivalentes. Essa redução é mais acentuada em se tratando do cátion em 2-norbornila, conforme sugerem os parâmetros geométricos relacionados na figura 5.27.

5.6 – ÍONS CARBÔNIO (C-BUTÔNIO)

Os íons carbônios são freqüentemente associados aos processos eletrofilicos que envolvem hidrocarbonetos saturados. Em zeólitas, a formação de espécies hipercoordenadas ainda é objeto de discussões, uma vez que esses materiais não apresentam propriedades superácidas. Porém, como explicar as reações de ativação de alcanos sem considerar hipóteses mecanísticas pouco exequíveis ou a presença de impurezas olefinicas como alternativas prováveis?

Por outro lado, os estudos teóricos mostram que os íons carbônios apresentam um caráter transiente em zeólitas. Em geral, os mecanismos propostos são concertados e essas espécies são, invariavelmente, caracterizadas como estados de transição.

A tabela 5.13 relaciona as energias de ativação associadas à protonação de ligações C-C de alcanos, catalisada por zeólitas (BLOWERS, 2006). Comparando-se os valores obtidos por métodos teóricos e experimentais, verifica-se que os primeiros superestimam as barreiras de energia. De acordo com Blowers, essa diferença pode ser atribuída aos modelos utilizados na avaliação dessas barreiras, uma vez que não representam a estrutura de uma zeólita em particular e, portanto, não incluem interações de longo alcance. Estudos envolvendo sistemas moleculares mais representativos da

estrutura cristalina de zeólitas (58T), em nível HF/6-31G*, mostram que a barreira de energia diminui cerca de 14,5kcal.mol⁻¹, quando esses efeitos são incluídos.

Tabela 5.13 – Energias de ativação associadas à protonação de ligações C-C de alcanos determinadas por métodos teóricos e experimentais.

Métodos	Teórico			Experimental	
Autor	Blowers*	Rigby**	Zygmunt***	Narbeshuberg	
Modelo	T ₃	T ₃	T ₅	H-ZSM-5	HY
Alcano	CH ₃ CH ₂ CH ₃	CH ₃ CH ₂ CH ₃	CH ₃ CH ₃	CH ₃ CH ₂ CH ₃	CH ₃ CH ₂ CH ₃
ΔH^\ddagger (kcal.mol ⁻¹)	62,1/62,6	68,0	73,7	37,1	39,5

* CBS(QB3)//B3LYP/6-31G*

** MP2/6-31G*//HF/3-21G

*** MP2(FULL)/6-31G*// MP2(FULL)/6-31G*

Em sendo possível caracterizar íons carbênios como espécies persistentes em reações catalisadas por zeólitas, utilizando-se metodologias híbridas, é razoável estender essa abordagem aos processos que envolvem hidrocarbonetos saturados, tendo-se em vista a caracterização de íons carbênios como intermediários.

5.6.1 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 5.32 apresenta a estrutura do estado de transição correspondente à protonação da ligação entre os carbonos secundários do *n*-butano pelo sítio ácido de Brønsted em O₁ do modelo T₄₈. O único modo vibracional dessa estrutura que apresenta frequência imaginária corresponde à protonação da ligação C-C. A estrutura do íon c-

butônio adsorvido em T_{48} é mostrada na figura 5.33. Ao contrário de todos os trabalhos presentes na literatura, essa espécie foi caracterizada como mínimo na superfície de energia potencial (ausência de frequências negativas). Em ambos os casos, os parâmetros geométricos em destaque foram determinados com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(*d,p*):MNDO).

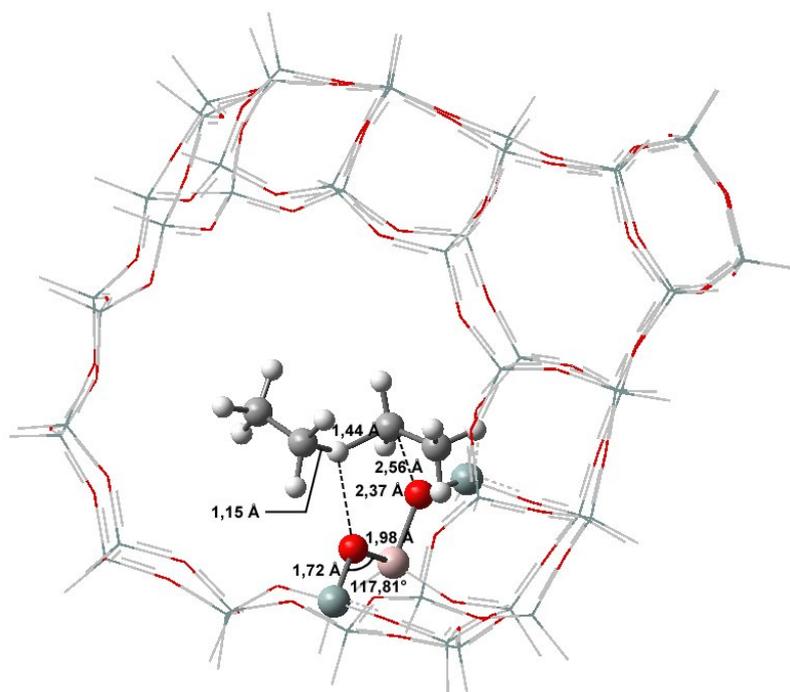


Figura 5.32 – Estrutura do estado de transição correspondente à protonação da ligação C-C de *n*-butano pelo modelo $H(O_1)T_{48}$ determinada com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(*d,p*):MNDO).

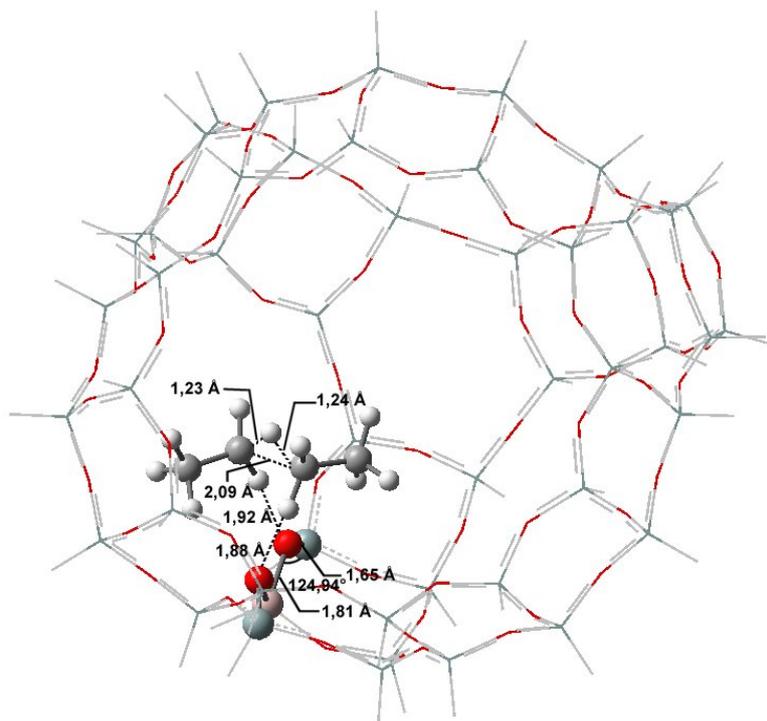


Figura 5.33 – Estrutura do cátion c-butônio adsorvido em T_{48} determinada com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(*d,p*):MNDO).

A partir da análise vibracional dessas espécies, é possível determinar a termodinâmica do processo de adsorção e protonação de n-butano, mediado pelo íon c-butônio. Em zeólitas, os íons carbônios, freqüentemente, se decompõem em alcanos e alcóxidos. Essa possibilidade também foi avaliada, considerando-se a decomposição do íon c-butônio em etano e etila adsorvida no átomo de oxigênio O_1 do modelo T_{48} . A figura 5.34 mostra a superfície de energia potencial desse processo. Os valores correspondentes à formação de cada uma das espécies estão relacionados na tabela 5.14.

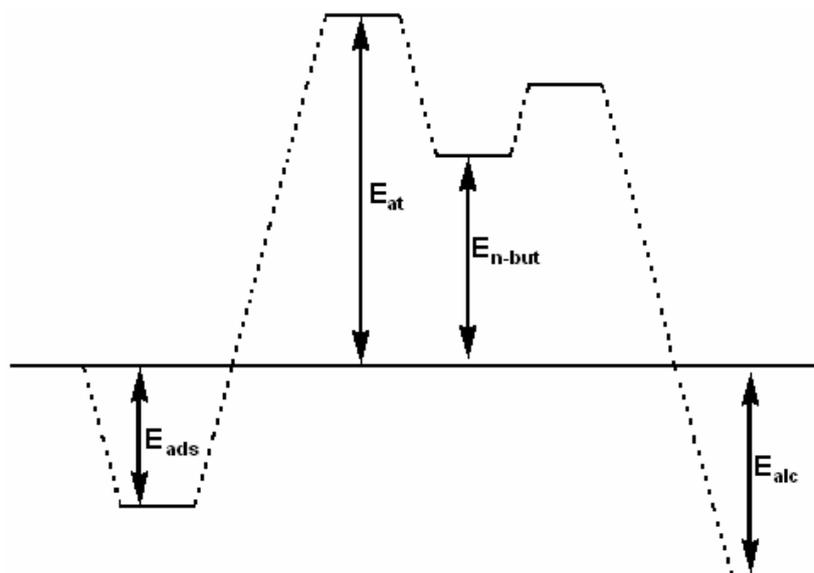


Figura 5.34 – Superfície de energia correspondente à adsorção e protonação de *n*-butano, mediada pelo íon *c*-butônio.

De acordo com os valores relacionados nessa tabela, a energia de ativação é equivalente àquelas explicitadas na tabela 5.13; ou seja, em geral, os métodos teóricos superestimam as barreiras de energia associadas à protonação de ligações C-C de alcanos. Em sendo um intermediário, a energia do íon *c*-butônio é menor que a do estado de transição. A formação do alcóxido é endotérmica em relação aos reagentes.

Tabela 5.14 – Propriedades termoquímicas* associadas aos processos de adsorção e protonação de *n*-butano em $H(O_1)T_{48}$ determinadas com o método ONIOM(DFT/6-31G(*d,p*):MND0).

Funcional	B3LYP	PBE1PBE
E_{ads}	-3,2	-4,5
E_{at}	64,1	65,2
E_{n-but}	51,3	57,4
E_{alc}	9,3	10,6

* Os valores de entalpia (em kcal.mol⁻¹), determinados a 25°C e 1 atm de pressão, se referem a figura 5.34.

5.7 – CONCLUSÕES

A caracterização experimental de espécies carbocatiônicas simples como intermediários envolvidos em reações catalisadas por zeólitas ainda não foi concretizada. Em face dessa limitação, diversas propostas mecanísticas alternativas têm sido apresentadas. Em geral, os alcóxidos são identificados como intermediários e os carbocátions como estados de transição dessas reações. Porém, os resultados apresentados neste trabalho mostram que espécies carbocatiônicas simples constituem mínimos na superfície de energia potencial de reações catalisadas por zeólitas.

Em geral, as estruturas das espécies carbocatiônicas adsorvidas em zeólitas são semelhantes àquelas determinadas em fase gasosa. As diferenças observadas se devem às interações entre o carbocátion e a superfície do catalisador. Em alguns casos, as interações locais (ligação hidrogênio) são predominantes e determinam a estabilidade relativa da espécie em questão.

Em se tratando do sistema catalítico considerado (zeólita Y), cujos efeitos estéricos são menores que em outras zeólitas, os carbocátions não são mais estáveis que os alcóxidos. Porém, na presença de espécies iônicas (NaCl ou NaBr) ou considerando-se sistemas catalíticos que apresentam maiores restrições estéricas (chabazita), a diferença de estabilidade entre essas espécies diminui sensivelmente.

Em se tratando do sistema $C_4H_9^+$, os resultados sugerem um equilíbrio entre isobuteno e o cátion *t*-butila. Nesse caso, a formação do alcóxido é preterida, por razões estéricas.

As barreiras de energia associadas aos mecanismos concertado ou bimolecular (S_N2) e iônico ou unimolecular (S_N1) são equivalentes, em se tratando da

conversão de halogenetos de alquila (C_4H_7X , $X=Cl$ e Br) em zeólita Y trocada com sódio (Na^+).

VI

REFERÊNCIAS

A

Aronson, M. T.; Gorte, R. J.; Farneth, W. E.; White, D., *J. Am. Chem. Soc.*, 111, p. 840, 1989.

B

Bakowies, D.; Thiel, W., *J. Phys. Chem.* 100(25), p. 10580, 1996.

Barbosa, L. A. M. M.; van Santen, R. A. *Catal. Lett.*, 63, p. 97, 1999.

Barrer, R. M. *Zeolites: Synthesis, structure, technology and application.*, (H. Drzaj *et al* Eds.), Elsevier Sc. Publishers, 24, p. 1, 1985.

Barthomeuf, D., *Mat. Chem. and Phys.*, 17, p. 49, 1987.

Becke, A. D. *Phys. Rev. A*, 38, p. 3098, 1988.

Biscardi, J. A.; Meitzner, G. D.; Iglesia, E., *J. Catal.*, 170, p. 192, 1998.

Blowers, P.; Zheng, X., *J. Phys. Chem. A*, 110, p. 2455, 2006.

Boronat, M., Viruela, P. M., Corma, A., *J. Am. Chem. Soc.*, 126, p. 3300, 2004.

Boronat, M., Zicovich-Wilson, C. M., Viruela, P., Corma, A., *Chem.-Eur. J.*, 7, p. 1295, 2001.

Boronat, M., Zicovich-Wilson, C. M., Viruela, P., Corma, A. *J. Phys. Chem. B*, 105, p. 11169, 2001.

Breck, D. W., *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley & Sons, New York, 1974.

C

- Carl, P. J.; Larsen, S. C., *J. Phys. Chem. B*, 104 (28), p. 6568, 2000.
- Chen, N. Y.; Garwood, W. E. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1986, 28, 185-264.
- Choudary, V.R.; Mayadevi, S.; Singh, A. P., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 91, p. 2935, 1995.
- Corma, A.; Orchilles, A. V., *Microp. and Mesop. Mat.*, 35-36, p. 21, 2000.
- Corma, A.; *Chem. Rev.*, 97, p. 2373, 1997.
- Corma, A., *Zeolite Microporous Solids: Synthesis Structure and Reactivity*, NATO ASI Series, 352, Kluwer Academic, Holanda, 1992.
- Corma, A.; Fornés, V.; Rey, F., *Appl. Catal.*, 59, p. 267, 1990.
- Correa, R. J.; Mota, C. J. A., *Applied Catalysis A: General*, 255 (2), p. 255, 2003.
- Correa, R. J., Mota, C. J. A., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4, p. 4268, 2002.
- Csicséry, S. M.; *Pure Appl. Chem.*, 58, p. 841, 1986.
- Cusumano, J. A., *Perspectives in Catalysis*, J. M. Thomas e K, Zamarev (eds.), IUPAC, Chemistry for the 21st Century, Blackwell Scientific Publication, 1992.

D

- Davidson, E. R.; Feller, D. *Chem. Rev.* 1986, p. 86, 681.
- Delley, B.; Hill, J-R.; Freeman, C. M., *J. Phys. Chem. A*, 103, p. 3772, 1999.
- Dewar, M.; Thiel, W., *J. Am. Chem. Soc.* 99, p. 4499, 1977.
- Dunning Jr., T. H. Hay, P. J., *Modern Theoretical Chemistry*, Ed. H. F. Schaefer, III Plenum, New York, vol. 3, 1976.

F

- Farcasiu, D.; Hancu, D. *Catal. Lett.*, 53, p. 3, 1998.

Farneth, W. E.; Gorte, R. J. *Chem. Rev.*, 95, p. 615, 1995.

Foresman, J. B.; Frisch, *Æ.*, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian, Inc, Pittsburgh, PA, USA, 1996.

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. A. 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.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. 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. I.; Nanayakkara, A.; 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.11*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2001.

G

Garcia-Serrano, L. A.; Flores-Sandoval, C. A.; Zaragoza, I. P., *J. Phys.: Condens. Matter*, 16, S2311–S2317, 2004.

Gédeon, A.; Favre, D. E.; Reichert, D., *J. Phys. Chem. A*, 103, p. 6691, 1999.

Gianetto, G; *Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales*, Ed. Caracas, 1990.

Gonzales, N. O.; Chakraborty, A. K.; Bell, A. T., *Catal. Lett.*, 50, p. 135, 1998.

Gonzales, N. O.; Bell, A. T.; Chakraborty, A. K., *J. Phys. Chem. B*, 101, p. 10058, 1997.

H

Hansford, R. C., *Ind. Eng. Chem.*, 39, p. 849, 1947.

Hansford, R. C.; Waldo, P. G.; Drake, L. C.; Honig, R. E., *Ind. Eng. Chem.*, 44, p. 1108, 1952.

Hattori H., Takahashi, O.; Takagi, M.; Tanabe, K., *J. Catal.*, 68, p. 132, 1981.

Haw, J. F., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4, p. 5431, 2002.

Haw, J. F., Nicholas, J. B., *J. Am. Chem. Soc.*, 120, p. 11804, 1998.

Haw, J. F., Nicholas, J. B., Xu, T., Beck, L. W., Ferguson, D. B., *Acc. Chem. Res.*, 29, p. 259, 1996.

Haw, J. F., Xu, T., Zhang, J., Munson, E. J., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 2733, 1994.

Haw, J. F.; Richardson, B. R.; Oshiro, I. S.; Lazo, N. D.; Speed, J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 111, p. 2052, 1989.

Hohenberg, P.; Kohn, W., *Phys. Rev.*, 136, p. 864, 1964.

Hua, W.; Sassi, A.; Goepfert, A.; Taulelle, F.; Lorentz, C.; Sommer, J., *Journal of Catalysis*, 204, p. 460, 2001.

I

Ishikawa, H.; Yoda, E.; Kondo, J. N.; Wakabayashi, F.; Domen, K., *J. Phys. Chem. B*, 103, p. 5681, 1999.

J

Jacobs, P. A., *Carboniogenic Activity of Zeolites*, Elsevier, New York, 1977.

Jirak, Z.; Vrastilav, V.; Bosacek, V., *Phys. Chem Solids*, 96, p. 1089, 1980.

K

Kazansky, V. B., Frash, M. V., van Santen, R. A., *Appl. Catal. A*, 146, p. 225, 1996.

Kazansky, V. B., Senchenya, I. N., *Catal. Lett.*, 8, p. 317, 1991.

Kazansky, V. B., *Acc. Chem. Res.*, 24, p. 379, 1991.

Kirschhock, C. E. A.; Hunger, B.; Jacobs, P. A., *J. Phys. Chem. B*, 104 (3), p. 439, 2000.

Koch, W.; Holthausen, M. C., *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Second Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2001.

Koch, W.; DeFress, D. J.; Liu, B., *J. Am. Chem. Soc.*, 111, p. 1527, 1989.

Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* 140, p. 1133, 1965.

Kramer, G. J.; van Santen, R. A., *Chem. Rev.*, 95, p. 637, 1995.

L

Lai, P. P.; Rees, L. V. C., *J. Chem. Soc. Faraday*, 1976.

Lamberti, C. *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 104 (36), p. 8641, 2000.

Lazo, N. D., Richardson, B. R., Schettler, P. D., White, J. L., Munson, E. J., Haw, J. F., *J. Phys. Chem.*, 95, p. 9420 1991.

Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, 37, 785, 1988.

Lersch, P.; Bandermann, F., *Appl. Catal.*, 75, 133, 1991.

Levine, I. A., *Quantum chemistry*, 4th edition, Prentice-Hall, Inc., USA, 1991.

Lim, K. H.; Grey, C. P., *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (40), p. 9768, 2000.

M

Makarova, M. A.; Bates, S. P.; Dwyer, J. *J. Am. Chem. Soc.*, 117, p. 11309, 1995.

Maxwell, I. E., *Adv. Catal.*, 31, p. 1, 1982.

McVicker, G. B.; Kramer, G. M.; Ziemiak, J. J., *J. Catal.*, 83, 286, 1983.

Miyamoto, A.; Elanany, M.; Koyama, M.; Kubo, M.; Broclawika, E., *Applied Surface Science*, 246, p.96, 2005.

Montgomery, L. K.; Grendze, M. P.; Huffman, J. C., *J. Am. Chem. Soc.*, 109, p. 4749, 1987.

Morokuma, K.; Meseras, F., *J. Comput. Chem.*, 16, p. 1170, 1995.

Mota, C. J. A.; Rosenbach Jr, N., *J. Braz. Chem. Soc.*, 16, p. 691, 2005.

Mota, C. J. A.; Correa, R. J.; Sousa-Aguiar, E. F.; Ramirez-Solis, A.; Zicovich-Wilson, C., *J. Phys. Chem. B*, 108(30), p. 10658, 2004.

Mota, C. J. A.; Sommer J.; Hachoumy, M., *et al.*, *Journal of Catalysis*, 172 (1), p. 194, 1997.

N

Nanda, D. N.; Jug, K. *Theor. Chim. Acta.*, 57, p. 95. 1980.

Noronha, L. A.; Mota, C. J. A.; Souza-Aguiar, E. F., *Catalysis Today*, 101, p. 9, 2005.

O

Olah, G. A., Molnar, A., *Hydrocarbon Chemistry*, Wiley, New York, 1995.

Olah, G. A., Prakash, G. K. S., Williams, R. E., Field, L. D. Wade, K., *Hypercarbon Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1987.

Olah, G. A., *United States Patent*, June 11, 4523040, 1985.

Olah, G. A., *Carbocations and Electrophilic Reactions*, Verlag Chemie, Weinheim, Germany, 1973.

Olah, G. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 94, p. 808, 1972.

Olah, G.A.; Baker, E. B.; Evans, J. C.; Tolgyesi, W.S.; McIntyre, J.S.; Bastien, I. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (7), p.1360, 1964.

Olson, D. H.; Haag, W.O.; Lago, R.M.; *J. Catal.*, 61, p. 390, 1980.

P

Pearson, R. G., *Chemical Hardness: Applications from Molecules to Solids*, John Wiley & Sons, Inc, 1997.

Pentunchi, J. O.; Marcelin, G.; Hall, W. K. *J. Phys. Chem.*, 96 (24), p. 9967, 1992

Perdew, J.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.*, 77, p. 3865, 1996.

Prakash, G. K., Schleyer, P. v. R., *Stable Carbocation Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1997.

R

Ribeiro, F. R. *et al.* (eds.), *Zeolites: Science and Technology*, Martinus Nijhoff, Amsterdam, 1984.

Roberts, J. D.; Casanova, J.; Kent, D. R.; Goddard III, W. A., *PNAS*, 100 (1), p. 15, 2003.

Roberts, J. D.; Mazur, R. H.; White, W. N.; Semenov, D. A.; Lee, C. C.; Silver, M. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 81, p. 4390, 1959.

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

Rosenbach Jr., N.; Mota, C. J. A., *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 731, p. 157, 2005.

Rosenbach Jr., N.; Mota, C. J. A.; Bhering, D. L., *Angew. Chem. Internat. Ed.*, 43, p. 3050, 2004.

Rozanska, X., van Santen, R. A., Demuth, Th., Hutschka, F., Hafner, J. *J. Phys. Chem. B*, 107, p. 1309, 2003.

Rozanska, X.; Demuth, Th.; Hutschka, F.; Hafner, J.; van Santen, R. A. *J. Phys. Chem. B*, 106, p. 3248, 2002.

S

Sauer, J., Tuma, C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 4769–4771, 2005.

Sauer, J., Clark, L. A., Sierka, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 936, 2004.

Sauer, J., Clark, L. A., Sierka, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 2136, 2003.

Sauer, J.; Nachtigall, P.; Nachtgallová, D., *J. Phys. Chem. B*, 104 (8), p. 1738, 2000.

Sauer, J.; Brändle, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 120, p. 1556, 1998.

Sauer, J.; Ugliengo, P.; Garrone, E.; Saunders, V. R., *Chem. Rev.*, 94, p. 2095, 1994.

Saunders, M.; Laidig, M.; Wiberg, K.; Schleyer, P. v. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 110, p. 7652, 1988.

Saunders, M.; Jarret, R. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 98, p. 1567, 1987.

Saunders, M.; Kates, M. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 102, p. 6867, 1980.

Scherzer, J., *ACS Symp. Ser.*, 248, p. 157, 1984.

Scheleyer, P. v. R.; Maerker, C., *Pure Appl. Chem.*, 67, p. 755, 1995.

Scheleyer, P. v. R.; Sieber, S., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 32, p. 1606, 1993.

Shannon, R. D.; Gardner, K. H.; Stanley, R. H., *J. Phys. Chem.*, 89, p. 4778, 1985.

Siehl, H.-U.; Saunders, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 102, p. 6868, 1980.

Sillar, K.; Burk, P., *J. Phys. Chem. B*, 108, p. 9893, 2004.

Sinclair, P. E., de Vries, A., Sherwood, P., Catlow, C. R. A., van Santen, R. A., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 94, p. 3401, 1998.

Smart, L.; Moore, E.; *Solid State Chemistry, An Introduction*, Chapman & Hall, Londres, 1992.

Smith, J. V. *Origin and structure of zeolite*, ACS Monograph, 171, p. 3, 1976.

Sodupe, M.; Solans-Monfort, X.; Branchadell, V.; Sauer, J.; Orlando, R.; Ugliengo, P., *J. Phys. Chem. B*, 109, p. 3539, 2005.

Sommer, J., Hachoumy, M., Garin, F., Barthomeuf, D., and Vedrine, J. C., *J. Am. Chem. Soc.*, 117, p. 1135, 1995.

Sommer, J.; Olah, G. A.; Prakash, G. K. S., *Superacids*, Wiley, New York, 1985.

Spoto, G., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 90 (18), p. 2827, 1994.

Spoto, G.; Bordiga, S.; Lamberti, C.; Geobaldo, F.; Zecchina, A. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 26, p. 1243, 1997.

Su, B. L.; Jaumain, D., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 197, p. 263, 2003.

Sun, T.; Seff, K., *Chem. Rev.*, 94 (4), p. 857, 1994.

Sunko, D. E.; Starcevic, S. H.; Pollack, S. K.; Hehre, W. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 101, p. 6163, 1979.

T

Thomas, C. L., *Chemistry of Cracking Catalysts*, Ind. Eng. Chem., 41, 2564-2572, 1949.

Thomson, K. T.; Joshi, Y. V.; Bhan, A., *J. Phys. Chem. B*, 108, p. 971, 2004.

U

Umansky, B. S.; Hall, W. K., *J. Catal.*, 124, p. 97, 1990.

Umansky, B. S.; Engelhardt, J.; Hall, W. K., *J. Catal.*, 127, p. 128, 1990.

V

Vayssilov, G. N.; Stauffer, M; Belling, T., *J. Phys. Chem. B*, 103 (37), p. 7920, 1999.

Viruela, P.; Zicovich-Wilson, C. M.; Corma, A. *J. Phys. Chem.*, 97, p. 13713, 1993.

Vosloo, A. C.; Espinoza, R. L.; Steynberg, A. P.; Jager, B., *Applied Catalysis A*, 186, p. 13, 1999.

W

Weisz, P. B.; Frilette, V. J.; *J. Phys. Chem.*, 64, 382, 1960.

Weisz, P.B., *Chemtech.*, 498-505, 1973.

Y

Yang, R. T.; Takahashi, A.; Munson, C. L.; Chinn, D., *Langmuir*, 17, p. 8405, 2001.

Yannoni, C. S.; Macho, V.; Myhe, P. C., *J. Am. Chem. Soc.*, 104, p. 907, 1982.

Ziegler, T. *Chem Rev.* 91, 651, 1991.

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](#)