

Estudo Teórico da Cicloadição do CO₂ em Óxido de Etileno Catalisada pela Zeólita Y Impregnada com MX (M=Li e Na) e (X=Br e I).

Fábio Júnior F. da Silva Henrique*¹ (PG) e Claudio J. A. Mota*¹ (PQ)

*fabiofshenrique@gmail.com *cmota@iq.ufrj.br

1 – Universidade Federal do Rio de Janeiro - Instituto de Química - Cidade Universitária CT Bloco A, 21949-900, Rio de Janeiro, Brasil, Laboratório de Reatividade de Hidrocarbonetos, Biomassa e Catálise (LARHCO).

Palavras Chave: Catálise, Zeólita, Carbonato, DFT.

Introdução

Com o desenvolvimento de processos catalíticos, o dióxido de carbono (CO₂) tornou-se um reagente atraente para sínteses orgânicas¹. Dentre os compostos obtidos a partir do CO₂ destacam-se os carbonatos cíclicos, com alto interesse científico e industrial. Muitos catalisadores mostraram-se promissores no uso de CO₂ para obter carbonatos orgânicos, como sais de amônio quaternário, halogenetos metálicos, líquidos iônicos, etc. No entanto, o uso desses catalisadores é limitado pelo problema de separação e reuso. O uso de materiais porosos como suporte tem sido uma alternativa para resolver este problema.

Neste estudo, investigamos o potencial catalítico da zeólita Y trocada com diferentes metais alcalinos (LiY e NaY) e impregnada com halogenetos metálicos em promover a reação da cicloadição do CO₂ em óxido de etileno, tendo-se em vista o desenvolvimento de materiais que atuarão como catalisadores heterogêneos para a produção de carbonatos cíclicos.

A reação da cicloadição do CO₂ em óxido de etileno foi estudada em fase gasosa, na superfície dos halogenetos metálicos e na presença da zeólita Y impregnada com halogenetos metálicos, utilizando-se métodos baseados na Teoria do Funcional da Densidade: condições periódicas de contorno; funcional PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) e pseudopotenciais ultrasoft. A zeólita Y foi representada pela sua célula unitária primitiva e os halogenetos metálicos foram representados em forma de *clusters* formados por oito átomos.

Resultados e Discussão

Os cálculos mostraram que a cicloadição do CO₂ em óxido de etileno em fase gasosa envolve uma barreira de energia de 68,5 kcal.mol⁻¹. Na presença dos halogenetos metálicos, o mecanismo da reação possui três estados de transição (Figura 1), no qual o primeiro, que envolve o ataque nucleofílico do halogeneto ao epóxido, é a etapa lenta. Os iodetos metálicos demonstraram melhor desempenho (57.9 e 53.9 kcal.mol⁻¹ para o Lil e NaI, respectivamente), pelo fato deste halogeneto ser um melhor nucleófilo que o bromo (ET1), além de ser um melhor grupo de saída (ET3). Na presença das zeólitas LiY e NaY

impregnadas, a etapa que envolve o ataque nucleofílico é também a etapa lenta, envolvendo uma barreira de energia de 30.3 kcal.mol⁻¹ para a Lil/LiY e 26.7 kcal.mol⁻¹ para a NaI/NaY. Essas barreiras são efetivamente menores que as calculadas em fase gasosa e na superfície dos halogenetos metálicos, e evidencia o potencial catalítico desses materiais (Tabela 1).

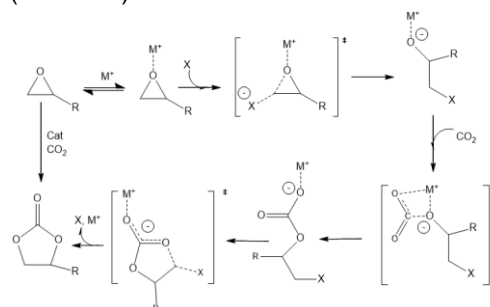


Figura 1. Mecanismo da reação da cicloadição do CO₂ em epóxidos na presença de catalisadores.

Tabela 1. Parâmetros cinéticos da conversão do CO₂ e epóxidos em carbonatos (kcal.mol⁻¹)

Energia de ativação	LiBr	Lil	NaBr	NaI	LiBr/LiY	LiI/LiY	NaBr/NaY	NaI/NaY
ET1	60.8	57.9	54.6	53.9	32.6	30.3	27.9	26.7
ET2	16.9	15.1	8.4	11.5	11.9	12.4	8.4	9.8
ET3	54.7	50.4	44.8	39.4	25.6	23.7	27.8	20.9

Conclusões

Estudos teóricos baseados em métodos DFT mostraram que as zeólitas LiY e NaY impregnadas com halogenetos metálicos são capazes de catalisar a reação da cicloadição de CO₂ em óxido de etileno para a obtenção de carbonatos cíclicos.

Agradecimentos

Os autores agradecem apoio financeiro da CAPES, CNPq, Faperj, Shell e a PGQU.

¹ Mota, C. J. A.; Monteiro, R. S.; Maia, E. B. V.; Pimentel, A. F.; Miranda, J. L.; Alves, R. M. B.; Coutinho, P. L. A. *Rev. Virtual Quim.* **2014**, *6* (1), 44–59.