

ESTUDO TEÓRICO DE UM CICLO CATALÍTICO DE PRODUÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO A PARTIR DE CO₂ E CH₄

Lauren Z. Menges¹, Magno P. de Farias¹ e Daví A. C. Ferreira^{1*}

¹ Laboratório de Dinâmica e Reatividade Molecular (LDRM), Instituto de Química (IQ), Universidade de Brasília (UnB), Campus Universitário Darcy Ribeiro, Brasília-DF, Brasil. *dacf@unb.br

Palavras-Chave: CO₂, Processo Monsanto, BOMD.

Introdução

A aplicação de CO₂ em síntese tem se mostrado uma alternativa para a retirada deste gás da lista das espécies indesejadas da química (ARESTA; DIBENEDETTO; QUARANTA, 2016; ZHANG *et al.*, 2022). A reintrodução do CO₂ como matéria-prima mostra-se como uma estratégia ambientalmente atraente (ARESTA; DIBENEDETTO; QUARANTA, 2016; IEA, 2023; ZHANG *et al.*, 2022). Dentre estas alternativas na síntese orgânica se encontram a hidrogenação homogênea do CO₂, catalisada pelos complexos de metais de transição (ZHANG *et al.*, 2022). Em geral, este processo depende da ativação do complexo, gerando uma ligação M-H, inserção de CO₂ e liberação do composto oxigenado. Diversos sistemas catalíticos podem ser explorados para este processo, em tese, bastando ao centro metálico ser moderadamente oxofílico, robusto termicamente e capaz de apresentar barreiras de incorporação de CO₂ brandas (HAZARI; HEIMANN, 2017). Diante disto, compostos organometálicos a base de Ni e Pd podem ser vistos como candidatos promissores para esta tarefa. Neste contexto, entram os compostos organometálicos macrocíclicos nitrogenados do tipo pinça. Complexos do tipo pinça já foram amplamente explorados na química de coordenação ao longo das últimas décadas. Dentre os compostos que ganharam destaque estão os macrocíclicos do tipo M(II)-diazapiridinofânico (MENEGHETTI; LUTZ; KRESS, 2001). A forma de ocorrência destes compostos depende da natureza do metal, das condições de cristalização e dos ligantes frontais. Sendo assim, a forma hexacoordenada ou tetracoordenada se manifestam com extremas para este mesmo composto. Diante das vantagens apresentadas por esta classe de catalisadores, investigamos a possível aplicação dos sistemas investigados por Meneghetti e colaboradores na produção de carboxilatos a partir de metano e gás carbônico.

Material e Métodos

Inicialmente foi proposto um mecanismo de incorporação do CO₂ na ligação Pd-CH₃, conforme apresentado na **Figura 1**, cujo catalisador é estruturalmente apresentado na **Figura 2**.

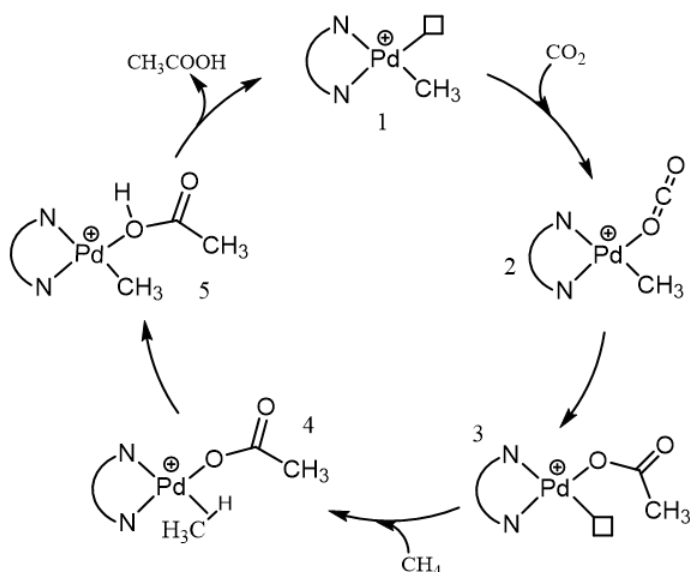


Figura 1 Ciclo catalítico proposto para a produção de ácido acético via catalisador Pd(II)-diazapiridinofânico.

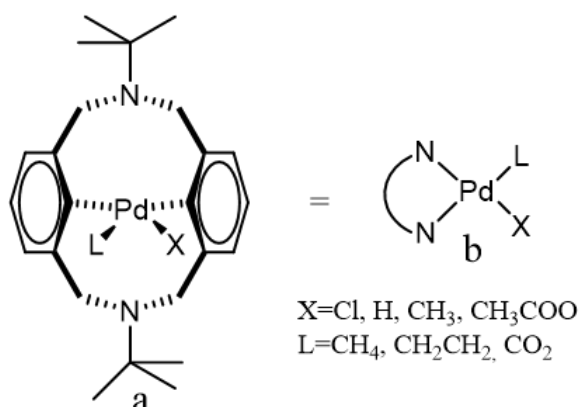


Figura 2 Catalisador Pd(II)-diazapiridinofânico (a) e sua representação simplificada (b). Note que os fragmentos frontais dependerão do estágio do processo. Note que X=Cl somente se o sistema for a forma precursora do catalisador.

Uma vez com a proposta estabelecida (ciclo catalítico da **Figura 1**), todas as estruturas moleculares dos passos representativos do ciclo foram previamente otimizadas usando o pacote Gaussian 09 (FRISCH *et al.*, 2013), através do modelo GFN2-xTB (BANNWARTH *et al.*, 2021; BANNWARTH; EHLERT; GRIMME, 2019; LU, 2020). Após esta etapa, aplicou-se a técnica NEB (JÓNSSON; MILLS; SCHENTER, 1998), de varredura de caminhos de reação, numa tentativa de verificar os caminhos de mais baixa energia que conectam os estados de repouso entre os passos apresentados no ciclo catalítico. Uma vez obtidas as energias de ativação para cada passo da reação, foram determinadas funções de velocidade para cada passo da reação. A técnica NEB, implementada no pacote Orca 5 (NEESE, 2022), foi executada através do método GFN2-xTB, uma aproximação semiempírica baseada na Teoria do Funcional de Densidade (PARR; WEITAO, 1994).

O processo de carboxilação do metano foi explorado através de técnicas baseadas na Dinâmica Molecular de Born-Openheimer (BOMD) (HELGAKER; UGGERUD; JENSEN, 1990; UGGERUD; HELGAKER, 1992). As simulações do tipo BOMD foram desempenhadas

usando um intervalo de 350 fs, divididos em 700 passos de 0,5 fs cada. As forças foram calculadas usando o método Semiempírico via módulo QuickStep(VANDEVONDELE *et al.*, 2005), implementado no pacote CP2K(HUTTER *et al.*, 2014), utilizando o modelo PM6(STEWART, 2007). As simulações BOMD foram realizadas no ensemble NVT a 298,15 K usando a família de termostatos do tipo Nosè-Hoover(EVANS; HOLIAN, 1985; HOOVER, 1985; NOSÉ, 1984), com temperatura constante no intervalo de simulação.

Resultados e Discussão

Para descrever o processo de inserção do CO₂, otimizamos as estruturas 2, 3, 4 e 5 do ciclo catalítico. As estruturas otimizadas são apresentadas na **Figura 3**.

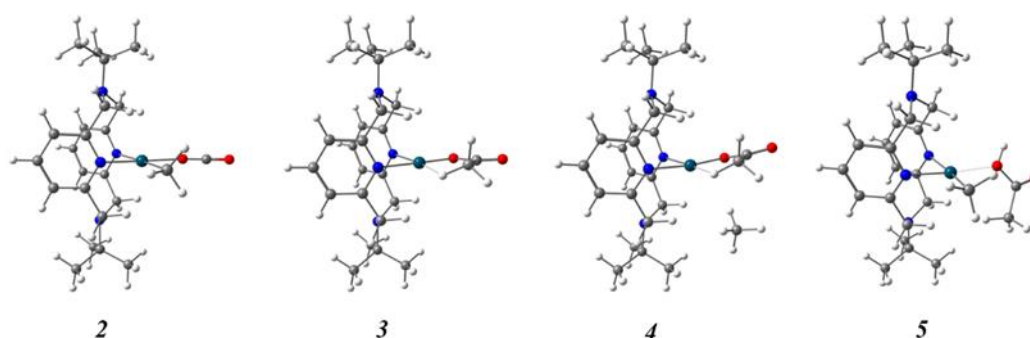


Figura 3 Estruturas otimizadas dos passos representativos apresentados na **Figura 1**.

A partir destas estruturas, foi possível realizar o cálculo do caminho de ligação, que conecta a estrutura 2 à 3, bem como a 4 à 5. Os resultados destas buscas estão sumarizados nas **Figuras 4 e 5**.

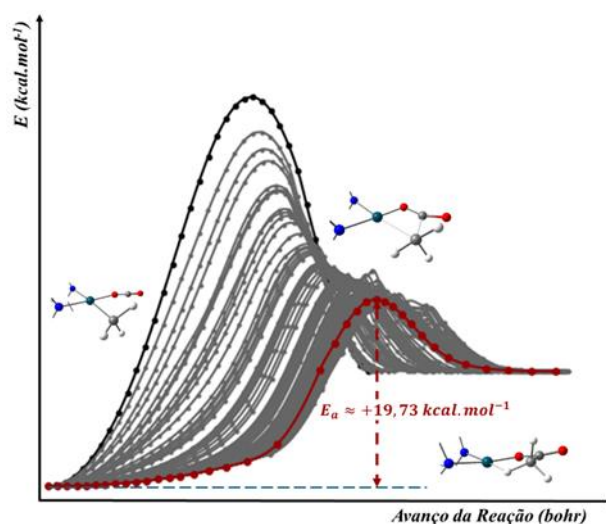


Figura 4 Superfície de energia potencial para a inserção de CO₂ na ligação Pd-CH₃. Note que a coordenada de mais baixa energia se encontra destacada em vermelho.

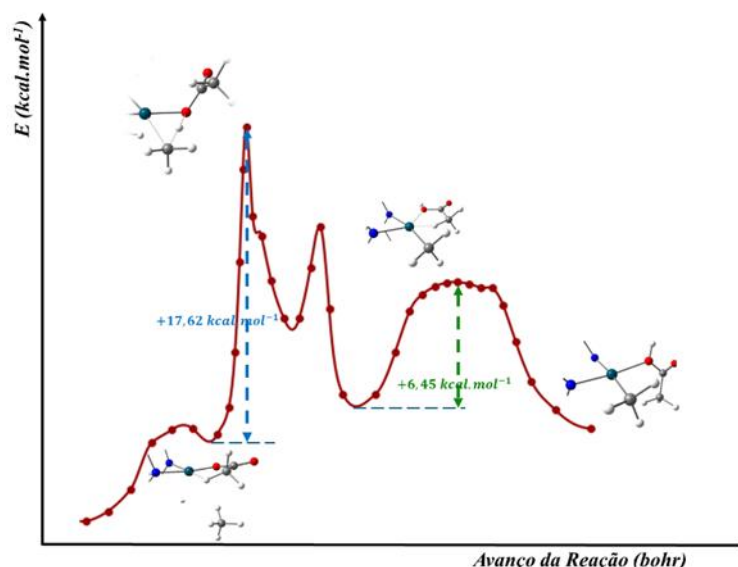


Figura 5 Caminho de reação para a incorporação de CH₄ no processo de eliminação do ácido acético.

Através da exploração do caminho de reação da **Figura 4**, percebemos que a inserção de CO₂ na ligação Pd-CH₃ (+19,73 kcal.mol⁻¹) ocorre com uma barreira muito inferior à demandada por etapas similares no processo Monsanto. Experimentalmente (KINNUNEN; LAASONEN, 2001), a energia livre de ativação para a inserção do CO na ligação Ir-CH₃ apresenta um valor médio de +24,95 kcal.mol⁻¹. A etapa de eliminação do ácido acético da esfera de coordenação do sítio catalítico depende da captura de uma molécula de metano (CH₄), cujo caminho de reação é apresentado na **Figura 5**. A aproximação do CH₄ estabiliza fracamente o sistema que, em seguida, através de uma barreira de +17,62 kcal.mol⁻¹, regenera a ligação Pd-CH₃, mantendo a molécula de ácido acético na esfera de coordenação do sítio ativo do catalisador. Em um estudo apresentado por Ziegler e colaboradores (HRISTOV; ZIEGLER, 2003), foi verificado que a energia livre de ativação de adição oxidativa (ativação C-H), via catalisador do tipo RhCl₃, foi de 24,8 kcal.mol⁻¹. Em outras palavras, o caminho de reação de produção de ácido acético através de catalisadores tipo Pd(II)-diazapiridinofênico precisa ser explorado experimentalmente, visto que se mostra um candidato promissor à rota de produção de ácido acético.

Destacamos que este processo, como aqui descrito, pode ter elevado impacto, visto que dois gases estufa são transformados em um insumo industrial de alta relevância, através de uma energética relativamente branda.

Por fim, para verificar a dinâmica do processo, realizamos cálculos do tipo BOMD a fim de verificar temporalmente o processo de inserção do CO₂ na ligação Pd-CH₃ e, também, para comparação entre métodos aplicados neste estudo. O processo está sumarizado na **Figura 6**.

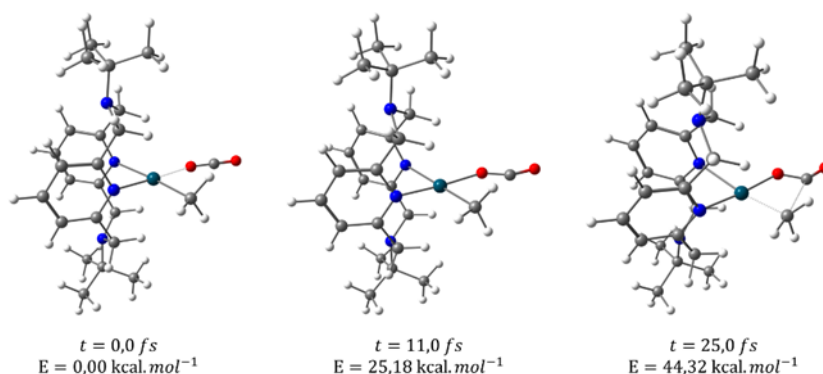


Figura 6 Passos relevantes da BOMD para o processo de inserção de CO₂ na ligação Pd-CH₃.

Com o avanço do tempo, é observada a coordenação do CO₂ ao paládio. Este processo não é energeticamente favorecido. Após a coordenação, é observada a inserção do CO₂ na ligação Pd-CH₃, cuja barreira observada foi de +19,14 kcal.mol⁻¹; valor similar ao observado anteriormente.

Conclusões

Nosso estudo aponta para a possibilidade de inserção de CO₂ na ligação Pd-CH₃ de complexos do tipo Pd(II)-diazapiridinofânico. Além disto, apontamos para a possibilidade de, através desse catalisador, se produzir ácido acético utilizando dois gases estufa: CO₂ e CH₄. Ambas as técnicas utilizadas neste estudo apontam para os mesmos resultados.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao ProIC/DGP/UnB e FAPDF pelo suporte. D.A.C.F. agradece ao PET-Química/UnB/SESu/MEC pela bolsa de tutor.

Referências

- ARESTA, M.; DIBENEDETTO, A.; QUARANTA, E. Insertion of CO₂ into E–X Bonds BT - Reaction Mechanisms in Carbon Dioxide Conversion. In: ARESTA, M.; DIBENEDETTO, A.; QUARANTA, E. (Org.). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2016. p. 85–141.
- BANNWARTH, C. *et al.* Extended tight-binding quantum chemistry methods. *WIREs Computational Molecular Science*, v. 11, n. 2, p. e1493, 1 mar. 2021.
- BANNWARTH, C.; EHLERT, S.; GRIMME, S. GFN2-xTB—An Accurate and Broadly Parametrized Self-Consistent Tight-Binding Quantum Chemical Method with Multipole Electrostatics and Density-Dependent Dispersion Contributions. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 15, n. 3, p. 1652–1671, 12 mar. 2019.
- EVANS, D. J.; HOLIAN, B. L. The Nose–Hoover thermostat. *The Journal of Chemical Physics*, v. 83, n. 8, p. 4069–4074, 15 out. 1985.
- FRISCH, M. J. *et al.* *Gaussian 09*. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2013
- HAZARI, N.; HEIMANN, J. E. Carbon Dioxide Insertion into Group 9 and 10 Metal–Element σ Bonds. *Inorganic Chemistry*, v. 56, n. 22, p. 13655–13678, 20 nov. 2017.
- HELGAKEK, T.; UGGERUD, E.; JENSEN, H. J. A. Integration of the classical equations of motion on ab initio molecular potential energy surfaces using gradients and Hessians: application to translational energy release upon fragmentation. *Chemical Physics Letters*, v. 173, n. 2, p. 145–150, 1990.
- HOOVER, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physical Review A*, v. 31, n. 3, p. 1695–1697, 1 mar. 1985.



HRISTOV, I. H.; ZIEGLER, T. Density Functional Theory Study of the Direct Conversion of Methane to Acetic Acid by RhCl₃. *Organometallics*, v. 22, n. 17, p. 3513–3525, 1 ago. 2003.

HUTTER, J. *et al.* cp2k: atomistic simulations of condensed matter systems. *WIREs Computational Molecular Science*, v. 4, n. 1, p. 15–25, 2014.

IEA. *CO₂ Emissions in 2022, Paris*.

JÓNSSON, H.; MILLS, G.; SCHENTER, G. K. Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions. *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*. [S.l.]: WORLD SCIENTIFIC, 1998. p. 385–404.

KINNUNEN, T.; LAASONEN, K. The oxidative addition and migratory 1,1-insertion in the Monsanto and Cativa processes. A density functional study of the catalytic carbonylation of methanol. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 542, n. 1, p. 273–288, 2001.

LU, T. *gau_xtb: A Gaussian interface for xtb code*. . [S.l.: s.n.]. , 2020

MENEGHETTI, S. P.; LUTZ, P. J.; KRESS, J. Neutral and Cationic Palladium(II) Complexes of a Diazapyridinophane. Structure, Fluxionality, and Reactivity toward Ethylene. *Organometallics*, v. 20, n. 24, p. 5050–5055, 1 nov. 2001.

NEESE, F. Software update: The ORCA program system—Version 5.0. *WIREs Computational Molecular Science*, v. 12, n. 5, p. e1606, 1 set. 2022.

NOSÉ, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of Chemical Physics*, v. 81, n. 1, p. 511–519, 1 jul. 1984.

PARR, R. G.; WEITAO, Y. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. [S.l.]: Oxford University Press, 1994.

STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements. *Journal of Molecular Modeling*, v. 13, n. 12, p. 1173–1213, 2007.

UGGERUD, E.; HELGAKER, T. Dynamics of the reaction CH₂OH⁺ → CHO⁺ + H₂. Translational energy release from ab initio trajectory calculations. *Journal of the American Chemical Society*, v. 114, n. 11, p. 4265–4268, 1 maio 1992.

VANDEVONDELE, J. *et al.* Quickstep: Fast and accurate density functional calculations using a mixed Gaussian and plane waves approach. *Computer Physics Communications*, v. 167, n. 2, p. 103–128, 2005.

ZHANG, M. *et al.* *Insights into the Capture of CO₂ by Nickel Hydride Complexes*. *Catalysts*. [S.l.: s.n.]. , 2022