

MCM41 e AlMCM41 funcionalizados com imidazólio e 4-aminopiridínio para reação de cicloadição de CO₂ a óxido de estireno

Rebecca P. R. dos Anjos (PG)¹, Vanessa M. dos Santos (IC)¹, Matheus B. M. Oliveira (IC)¹, Ana L. Lima (PQ)¹, Claudio J. de A. Mota (PQ)^{1,*}

*cmota@iq.ufrj.br

¹Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Rio de Janeiro, Brasil

Resumo/Abstract

RESUMO –Foram sintetizados materiais mesoporosos baseados em MCM41 e Al-MCM41, funcionalizados com iodetos de imidazólio e 4-aminopiridínio. Esses catalisadores e seus precursores foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de difração por raios X (DRX), fisissorção de N₂, análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia por ressonância magnética nuclear com rotação no ângulo mágico (RMN MAS) com polarização cruzada (CP) de ²⁹Si e polarização direta para ²⁷Al. O teor de amina incorporada ao suporte foi determinado por análise elementar de C, H e N. Os catalisadores foram testados frente à reação de cicloadição de CO₂ ao óxido de estireno (OE), na proporção 1:126 I⁻:OE. A reação foi conduzida por 12 horas, com pressão de CO₂ a 50 bar, agitação de 300 rpm e temperatura de 100 °C. O material com maior atividade catalítica foi o imid+Al-MCM41, que apresentou maior funcionalização e maior área específica.

Palavras-chave: MCM-41, iodeto de amônio quaternário, catalisador heterogêneo, cicloadição de CO₂.

ABSTRACT - Mesoporous materials based on MCM41 and Al-MCM41 were synthesized and functionalized with imidazolium and 4-aminopyridinium iodides. These catalysts and their precursors were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction spectroscopy (XRD), N₂ physisorption, thermogravimetric analysis (TGA), nuclear magnetic resonance spectroscopy with magic angle rotation (NMR MAS) with cross polarization (CP) for ²⁹Si and direct polarization for ²⁷Al. The content of amine on the materials was determined by elemental analysis of C, H and N. The catalysts were used in the cycloaddition of CO₂ to styrene oxide (SO), with molar proportion 1:126 I⁻:OE. The reaction was carried out for 12 hours, CO₂ pressure of 50 bar, 300 rpm and 100 °C. The material with the highest conversion was imid+AlMCM41, which showed greater functionalization and higher specific area.

Keywords: MCM-41, quaternary ammonium iodide, heterogeneous catalyst, CO₂ cycloaddition.

Introdução

A queima de combustíveis fósseis vem resultando em um aumento da concentração de CO₂ na atmosfera, levando à diversas questões ambientais, como mudanças climáticas e aquecimento global. A captura e conversão de CO₂ é uma tecnologia que visa diminuir o impacto das emissões de CO₂ na atmosfera. Ela destaca-se por converter esse gás em produtos de maior valor agregado, apresentando vantagens econômicas e ambientais.¹

Uma classe de compostos de importância industrial que podem ser sintetizados a partir do CO₂ são os carbonatos orgânicos cíclicos (COCs). Suas aplicações são amplas, como eletrólitos em baterias de íon-lítio, aditivos de combustível, solventes polares apróticos, entre outras. A síntese dos COCs ocorre pela cicloadição do CO₂ a epóxidos. Os catalisadores utilizados podem ser homogêneos ou heterogêneos; estes últimos apresentam

vantagens pela possibilidade de reuso e separação facilitada.¹

Nesse trabalho, foram sintetizados catalisadores híbridos com sais quaternários de amônio ancorados em sílica e sílica-alumina mesoporosa. A atividade desses materiais foi avaliada frente à cicloadição de CO₂ ao óxido de estireno.

Experimental

O procedimento de funcionalização ocorreu através do método de pós-síntese.² Sucintamente, o suporte foi funcionalizado com 3-cloropropiltietoxissilano; na sequência, realizou-se a substituição nucleofílica bimolecular com imidazol ou 4-aminopiridina e, por fim, a amina foi quaternizada com iodeto de metila, conforme ilustrado na Figura 1.

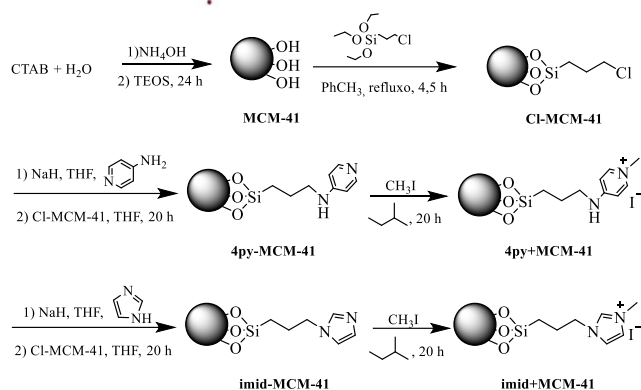


Figura 1. Esquema de síntese dos materiais quaternizados.

Síntese da sílica MCM41

A síntese foi conduzida utilizando 14,4 g de brometo de hexacetyltrimetilamônio (CTAB) dissolvidos em 720 mL de água deionizada sob agitação por 2 horas. Em seguida, foram adicionados à solução 48 mL de hidróxido de amônio e 60 mL de tetraetoxissilano (TEOS). Posteriormente, o sistema foi mantido em agitação por 24 h. O sólido branco formado foi filtrado, lavado com água deionizada e etanol e seco em estufa. Para remoção do tensoativo foi realizada calcinação a 550 °C por 6 horas, com taxa de aquecimento de 14 °C min⁻¹.³

Síntese da sílica-alumina Al-MCM41

A síntese foi realizada dissolvendo 1,2 g de isopropóxido de alumínio em 37,3 mL de TEOS. Paralelamente, foram dissolvidos 7,8 g do CTAB em 232,5 mL de NH₄OH 30% e 88,5 mL de água deionizada. Ambos os sistemas ficaram sob agitação vigorosa por 2 horas. As duas soluções foram misturadas e o sistema foi colocado sob refluxo por um período de 72 horas. O sólido foi filtrado, lavado com água deionizada e seco em estufa. Na sequência, material foi calcinado inicialmente a 330 °C por 3 horas a uma taxa de aquecimento de 1 °C min⁻¹, com posterior aumento para 550 °C por mais 3 horas, com a mesma taxa de aquecimento.⁴

Síntese do Cl-MCM41 e Cl-Al-MCM41

A síntese foi realizada sob atmosfera inerte de N₂. Foram adicionados 9,1 g de suporte em aproximadamente 150 mL de tolueno seco. Após o sistema entrar em refluxo foram adicionados 9 mL de 3-cloropropiltriethoxissilano (3-CPTS). Após 1,5 hora, foram coletados 21 mL de etanol, que é um subproduto da reação, e adicionados mais 9 mL de 3-cloropropiltriethoxissilano (3-CPTS). A suspensão obtida foi filtrada e o papel de filtro contendo o material foi fechado e transferido para a aparelhagem de Soxhlet, onde permaneceu sob refluxo por 20 horas com uma mistura 1:1 de éter etílico e diclorometano.³

Síntese das aminas imid-MCM41, 4-py-MCM41, imid-Al-MCM41 e 4py-Al-MCM41

A síntese foi realizada preparando-se uma solução contendo 1,5 g de 4-aminopiridina, no caso do material 4py-MCM-41 e misturados a 32 mL de tetra-hidrofurano seco (THF). Essa solução foi adicionada gota a gota à uma solução de hidreto de sódio (NaH) em 12 mL de THF seco sob atmosfera inerte e em banho de gelo. Após agitação da mistura por 2 horas a temperatura ambiente, 3 g de Cl-MCM41 em 16 mL de THF seco foram adicionados lentamente ao meio reacional a 0°C com auxílio de um funil de adição. A dispersão resultante foi agitada por 18 horas a 70 °C. Posteriormente, a suspensão foi filtrada e o papel de filtro contendo o material foi transferido para a aparelhagem de Soxhlet onde permaneceu sob refluxo por 20 horas com uma mistura 1:1 de éter etílico e diclorometano. Quantidades análogas de reagentes foram utilizados para a substituição do cloro pelo imidazol no material de Cl-Al-MCM41 e para a substituição do cloro pela 4-aminopiridina nos materiais de Cl-MCM41 e Cl-Al-MCM41.³

Quaternização das aminas imid-MCM41, 4-py-MCM41, imid-Al-MCM41 e 4py-Al-MCM41

A síntese foi conduzida utilizando 2,7 g de imid-MCM-41, 35 mL de isopentano e 200 µL de iodoetano (CH₃I) em um sistema mantido em refluxo sob atmosfera de N₂ e agitação por 18 h. A mesma metodologia e quantidades análogas de reagentes foram utilizados para a quaternização dos demais materiais.

Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores e seus precursores foram caracterizados por espectroscopia ao infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de difração por raios X (DRX), fisissorção de N₂, análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia por ressonância magnética nuclear com rotação no ângulo mágico (RMN MAS) e polarização cruzada de ²⁹Si e polarização direta para ²⁷Al. Os suportes foram caracterizados por espectroscopia do infravermelho por Transformada de Fourier com piridina adsorvida como molécula sonda. A quantidade de material incorporado ao suporte foi averiguada por análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN).

Avaliação catalítica dos materiais

Os catalisadores testados foram inicialmente secos em mufla a 130 °C por 3 horas, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. A proporção molar utilizada foi de 1:126 entre iodeto e óxido de estireno (OE). Todos os materiais sintetizados foram testados para a conversão de óxido de estireno ao seu carbonato correspondente, conforme ilustra a Figura 2. Após a secagem, o sólido foi transferido para o reator, com posterior adição do epóxido. O sistema foi fechado e a reação, conduzida por um período de 12 horas,

com pressão de CO₂ inicial de 50 bar, 300 rpm e temperatura de 100 °C.⁵

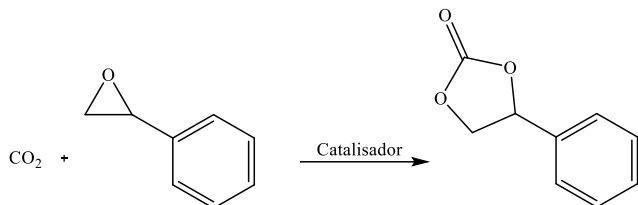


Figura 2. Reação de CO₂ com óxido de estireno para produção de carbonato de estireno

Ao final, o aquecimento foi desligado e o reator submerso em uma mistura de gelo, etanol e NaCl até alcançar temperatura inferior a 10°C. Então, o sistema foi aberto e o conteúdo do reator foi filtrado sob vácuo. Do filtrado, foi retirada uma alíquota de 20 µL, que foi diluída em 1480 µL de diclorometano. A solução foi analisada por meio de injeção em cromatógrafo a gás, modelo 7890 da Agilent, acoplado a um espectrômetro modelo 5975 Network da Agilent, com ionização por impacto de elétrons a 70 eV. A coluna utilizada foi do tipo HP-5MS, de fase estacionária apolar. O gás de arraste utilizado foi hélio com razão de divisão de 20:1. A temperatura do injetor foi de 250 °C. A programação da temperatura da coluna foi 70 - 220 °C, em uma taxa de aquecimento de 15°C/min. A análise ocorre por 20 minutos. Por análise cromatográfica, foram injetadas alíquotas de 0,2 µL. Cada amostra foi analisada três vezes.

Resultados e Discussão

Os catalisadores e seus precursores foram caracterizados por FTIR (Figura 3). Em todos os espectros estão presentes bandas características das ligações Si-O-Si em cerca de 450, 800 e 1080 cm⁻¹, e O-H, em cerca de 3500 cm⁻¹, presentes no suporte. Nos materiais funcionalizados observou-se a banda característica de ligações C-H em cerca de 2950 cm⁻¹, que confirmam que a funcionalização ocorreu. Nos materiais contendo amina observou-se banda característica de ligação C-N em cerca de 1450 cm⁻¹, confirmando a substituição do cloro pelo nitrogênio da amina nos materiais.⁶

Nos difratogramas de raios X dos suportes (Figura 4) é possível observar os três planos indexados como (100), (110) e (200), típicos da estrutura hexagonal da MCM41 e Al-MCM41. Entretanto, depois das subseqüentes funcionalizações há uma diminuição significativa dos planos de refração, o que pode ser atribuído ao preenchimento dos poros devido à funcionalização da sílica.

Figura 3. Espectros de FTIR dos materiais imid+MCM41, 4py+MCM41, imid+Al-MCM41 e 4py+Al-MCM41 e seus precursores.

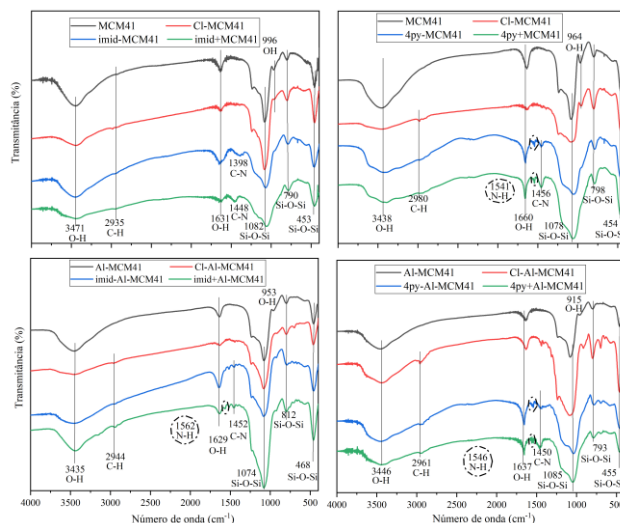
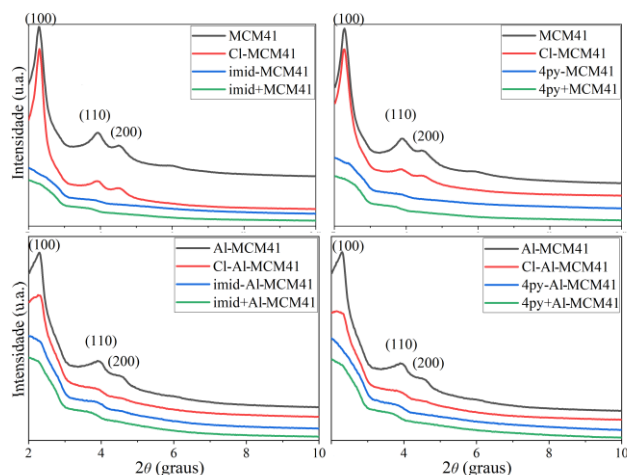


Figura 4. Difratogramas de raios x dos materiais imid+MCM41, 4py+MCM41, imid+Al-MCM41 e 4py+Al-MCM41 e seus precursores.



Os valores obtidos na fisissorção de N₂ são apresentados na Tabela 1. Os valores de área superficial foram obtidos através do método BET e os de volume de poro, através do método BJH. Há uma forte redução da área com a funcionalização dos suportes, o que corrobora o preenchimento dos poros com os grupos orgânicos.

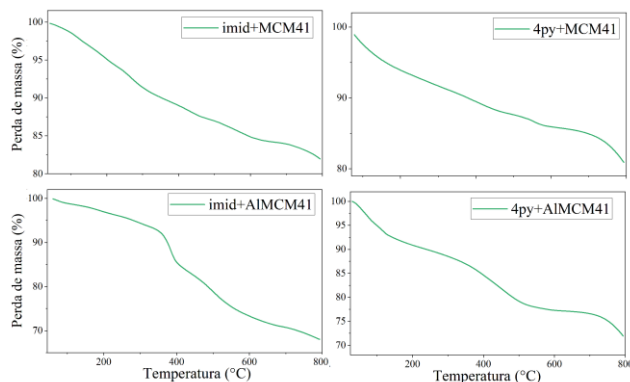
Tabela 1. Valores obtidos através da fissorção de N₂.

Amostra	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{poro} (cm ³ g ⁻¹)	D _{poro} (nm)
MCM41	812	0,6	3
imid+MCM41 ^a	1	0,003	42
4py+MCM41 ^a	8	0,03	16
Al-MCM41 ^b	860	0,8	3
imid+Al-MCM41 ^b	22	0,08	17
4py+Al-MCM41 ^b	12	0,05	19

^a Silica MCM-41; ^b Silica-Alumina MCM-41.

A análise termogravimétrica dos materiais funcionalizados apresentou três eventos de perda de massa. A perda da massa até 150 °C ocorre devido à dessorção de água da superfície do material; a segunda, de 150 a 600 °C, está relacionada à decomposição dos grupamentos orgânicos ancorados ao suporte. Por fim, a terceira perda de massa, a partir de 600 °C, está relacionada à desidroxilação dos grupamentos silanóis presentes na estrutura da sílica mesoporosa. A Figura 5 mostra os TGAs dos materiais quaternizados. As massas percentuais entre 150 e 600 °C foram de 12,1% para imid+MCM41, 5% para 4py+MCM41, 24,8% para imid+Al-MCM41 e 15,0% para 4py+Al-MCM41, o que sugere que o material de imid+Al-MCM41 foi o mais funcionalizado, seguido do 4py+Al-MCM41.

Figura 5. Termogramas dos materiais quaternizados.



Nos espectros de RMN MAS por polarização cruzada para ²⁹Si dos materiais quaternizados é possível observar sinais referentes aos sítios Q² [Si(OSi)₂(OH)₂], Q³ [Si(OSi)₃(OH)] e Q⁴ [Si(OSi)₄], presentes na sílica mesoporosa e sinais correspondentes aos sítios T² [CSi(OSi)₂(OH)] e T³ [CSi(OSi)₃], confirmando a

funcionalização nesses materiais.⁷ Os sinais desses sítios foram destrinchados, gerando uma menor razão para o material 4py+Al-MCM41, seguido do imid+Al-MCM41, indicando que os materiais suportados em sílica-alumina MCM-41 foram os mais funcionalizados. Os espectros de RMN de ²⁹Si estão dispostos na Figura 6.

Nos espectros de RMN MAS por polarização direta para ²⁷Al dos materiais quaternizados é possível observar o predomínio dos sítios Al^{IV} (intrarede) em relação aos sítios Al^{VI} (extrarede) (Figura 7).

Figura 6. Espectros de RMN CP/MAS de ²⁹Si dos materiais quaternizados.

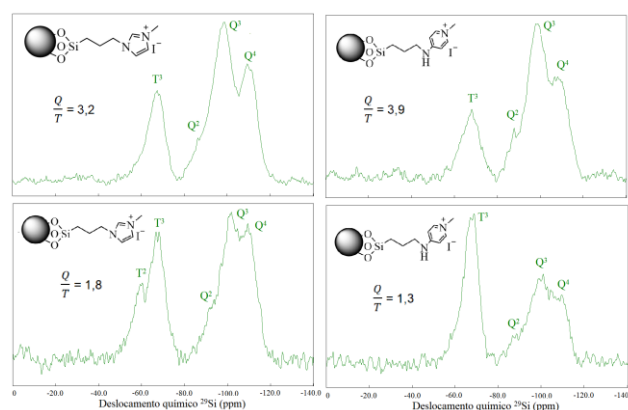
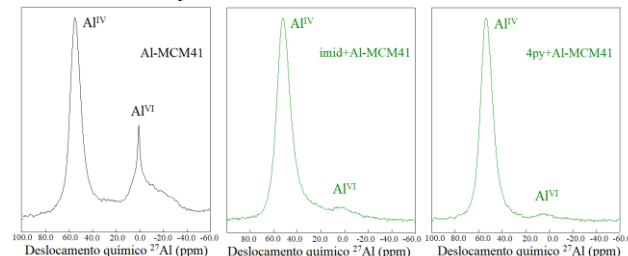


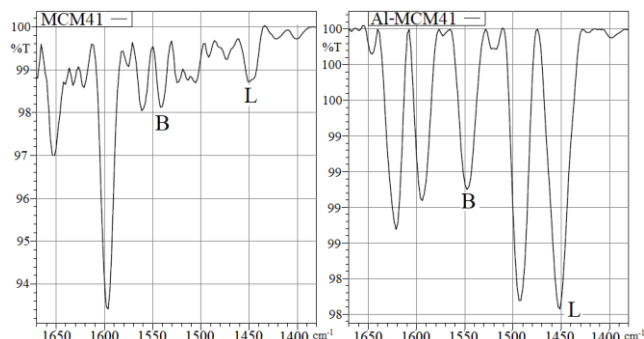
Figura 7. Espectros de RMN MAS de ²⁷Al dos materiais quaternizados e suporte AlMCM41



Os espectros de FTIR de piridina como molécula sonda para caracterizar a acidez dos materiais são mostrados na Figura 8. No suporte de sílica MCM41 é possível observar banda em 1540 cm⁻¹, referente a acidez de Bronsted, em 1450 cm⁻¹, referente à acidez de Lewis^{1,8}. Essas bandas podem ser oriundas dos grupos SiOH ou de impurezas no material. Outra explicação é pela formação de ligações hidrogênio com o átomo de nitrogênio da piridina.

Já no suporte de Al-MCM41 as bandas em 1540 e 1450 cm⁻¹, relativas à interação da piridina com sítios ácidos de Bronsted e Lewis (L), respectivamente, aparecem com grande intensidade, evidenciando a maior acidez desse material.

Figura 8. Espectros de infravermelho com adsorção de piridina nos suportes de sílica MCM41 e sílica-alumina MCM41.



Os resultados das análises CHN são apresentados na Tabela 2. O material com mais sítios de nitrogênio após a funcionalização foi o imid+Al-MCM41.

Tabela 2. Valores de obtidos de análise CHN para as aminas intermediárias.

Amostra	%C	%H	%N	%Sítios de N (mmol g ⁻¹)
imid+MCM41 ^a	4,1	3,4	0,8	0,6
4y+MCM41 ^a	5,4	2,9	1,0	0,7
imid+Al-MCM41 ^b	14,2	2,6	4,4	3,1
4py+Al-MCM41 ^b	7,9	3,1	1,1	0,7

^a Sílica MCM-41; ^b Sílica-Alumina MCM-41.

Os resultados de atividade catalítica dos materiais quaternizados frente à cicloadição do CO₂ ao óxido de estireno estão dispostos na Tabela 3, juntamente com os resultados de conversão e seletividade ao carbonato de estireno (CE).

Tabela 3. Desempenho catalítico frente aos materiais quaternizados à formação de carbonato de estireno calculados a partir dos dados obtidos por CG-MS.

Amostra	% Conversão	% Seletividade CE
imid+MCM41 ^a	1	100
4y+MCM41 ^a	1	100
imid+Al-MCM41 ^b	70	100
4py+Al-MCM41 ^b	5	100

^a Sílica MCM-41; ^b Sílica-Alumina MCM-41.

Os materiais contendo alumínio na estrutura do suporte apresentaram maiores atividades, demonstrando que a maior acidez desses materiais é importante para a ativação do epóxido durante a reação.⁹ O material imid+Al-MCM41 apresentou a maior atividade. Esse catalisador também apresentou maior funcionalização e maior área específica. Apesar de se utilizar a mesma proporção entre o nitrogênio e iodeto presentes em todos os catalisadores, a maior funcionalização sugere uma maior disponibilidade de iodeto, que atua para abrir o anel epóxido. Além disso, também pode ser expressa pela maior área superficial específica do imid+Al-MCM41.

Também foram testados os materiais não quaternizados, contendo apenas os grupos aminos. Os resultados estão dispostos na Tabela 4.

Tabela 4. Desempenho catalítico das aminas intermediárias frente à formação de carbonato de estireno calculados a partir dos dados obtidos por CG-MS.

Amostra	% Conversão	% Seletividade CE
imid-MCM41 ^a	1	100
4y-MCM41 ^a	2	100
imid-Al-MCM41 ^b	28	100
4py-Al-MCM41 ^b	14	92

^a Sílica MCM-41; ^b Sílica-Alumina MCM-41.

As aminas incorporadas ao suporte de sílica-alumina também apresentaram maior atividade quando comparadas aos similares de sílica mesoporosa. Isso corrobora a importância dos sítios ácidos para a ativação do epóxido durante a reação. O imid-Al-MCM41 continuou apresentando maior atividade do que o 4py-Al-MCM41, provavelmente pelo efeito de maior disponibilidade dos sítios ativos de nitrogênio durante as reações de cicloadição.

Conclusões

Os suportes de MCM41 e Al-MCM41 foram funcionalizados para incorporar sais quaternários de amônio. Essa funcionalização foi confirmada por FTIR, TGA, RMN MAS por polarização cruzada de ²⁹Si e análise elemental CHN. O material mais funcionalizado foi o imid+Al-MCM4. Além disso, esse material apresentou maior área específica dentre os materiais quaternizados. Os difratogramas de raios X mostram uma diminuição da resposta das reflexões características, que podem ser relacionadas ao preenchimento dos poros do suporte ao

longo das funcionalizações, que é confirmado pelos valores de volume de poro. O RMN MAS de ^{27}Al mostrou que o alumínio presente no suporte foi incorporado à rede mesoporosa e continuou íntegro depois das funcionalizações. O material com maior atividade catalítica foi o imid+Al-MCM41, devido à maior acidez do suporte e, possivelmente, à maior funcionalização e área específica e ao maior grau de funcionalização dos sítios ativos.

Agradecimentos

CNPq, Finep, FAPERJ, além do Laboratório de Inorgânica do IQ/UFRJ e o Laboratório de RMN de sólidos do IQ/UFRJ.

Referências

- (1) Marciniak, A. A.; Lamb, K. J.; Ozorio, L. P.; Mota, C. J. A.; North, M. Heterogeneous Catalysts for Cyclic Carbonate Synthesis from Carbon Dioxide and Epoxides. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2020**, *26*, 100365. <https://doi.org/10.1016/J.COGLSC.2020.100365>.
- (2) Lima, A. L. de; Vieira, J. S. C.; Ronconi, C. M.; Mota, C. J. A. Tailored Hybrid Materials for Biodiesel Production: Tuning the Base Type, Support and Preparation Method for the Best Catalytic Performance. *Mol. Catal.* **2018**, *458*, 240–246. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.09.032>.
- (3) De Lima, A. L.; Mbengue, A.; San Gil, R. A. S.; Ronconi, C. M.; Mota, C. J. A. Synthesis of Amine-Functionalized Mesoporous Silica Basic Catalysts for Biodiesel Production. *Catal. Today* **2014**, *226*, 210–216. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.01.017>.
- (4) Naik, S. P.; Bui, V.; Ryu, T.; Miller, J. D.; Zmierzak, W. Al-MCM-41 as Methanol Dehydration Catalyst. *Appl. Catal. A Gen.* **2010**, *381* (1–2), 183–190. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.04.007>.
- (5) Ozorio, L. P.; Henrique, F. J. S.; Comerford, J. W.; North, M.; Mota, C. J. A. Zeolite-Mediated Production of Cyclic Organic Carbonates: Reaction of CO₂ with Styrene Oxide on Zeolite y Impregnated with Metal Halides. *React. Chem. Eng.* **2021**, *6* (4), 672–678. <https://doi.org/10.1039/d1re00036e>.
- (6) Appaturi, J. N.; Adam, F. A Facile and Efficient Synthesis of Styrene Carbonate via Cycloaddition of CO₂ to Styrene Oxide over Ordered Mesoporous MCM-41-Imi/Br Catalyst. *Appl. Catal. B Environ.* **2013**, *136–137*, 150–159. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.01.049>.
- (7) Udayakumar, S.; Lee, M. K.; Shim, H. L.; Park, S. W.; Park, D. W. Imidazolium Derivatives Functionalized MCM-41 for Catalytic Conversion of Carbon Dioxide to Cyclic Carbonate. *Catal. Commun.* **2009**, *10* (5), 659–664. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.11.017>.
- (8) Chakraborty, B.; Viswanathan, B. Surface Acidity of MCM-41 by in Situ IR Studies of Pyridine Adsorption. *Catal. Today* **1999**, *49* (1–3), 253–260. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00431-3](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00431-3).
- (9) Comerford, J. W.; Ingram, I. D. V.; North, M.; Wu, X. Sustainable Metal-Based Catalysts for the Synthesis of Cyclic Carbonates Containing Five-Membered Rings. *Green Chem.* **2015**, *17* (4), 1966–1987. <https://doi.org/10.1039/c4gc01719f>.