

# Estudo de dois novos catalisadores orgânicos para a ciclo adição de CO<sub>2</sub> aos epóxidos para a formação de ciclo carbonatos orgânicos.

Daniel F. Leite<sup>1\*</sup> (PG), Ubirajara P. Rodrigues Filho<sup>1</sup> (PQ), Francisco C. A. Lima<sup>2</sup> (PQ).

<sup>1</sup>Universidade de São Paulo, USP, Instituto de Química, Campus em São Carlos, Departamento de Química e Física Molecular, Laboratório de Materiais Híbridos e Inorgânicos, São Carlos, SP - Brasil.

<sup>2</sup>Universidade Estadual do Piauí, UESPI, Departamento de Química, Campus Torquato Neto, Teresina, PI - Brasil.

\*e-mail: danieldff@iqsc.usp.br

Palavras Chave: Ciclo adição, CO<sub>2</sub>, epóxidos, catalisadores, cálculo.

## Introdução

Dentre as formas de se aproveitar o CO<sub>2</sub>, destaca-se a ciclo adição ao epóxidos, com a formação de ciclo carbonatos. A reação é tecnologicamente interessante pois ciclo carbonatos possuem diversas aplicações. Para que a reação ocorra em tempo e condições viáveis, há a necessidade de se trabalhar com catalisadores. Dentre os catalisadores mais comumente utilizados, destacam-se os sais orgânicos.<sup>1</sup> Porém pouco foi reportado com relação a um estudo da geometria e tamanho do catalisador, principalmente o cátion, e o desempenho deste na reação.<sup>2</sup> Assim este trabalho tem por objetivo: estudar a influência da geometria do cátion do catalisador sobre a eficiência na reação. Para isto irá se comparar dois novos catalisadores orgânicos baseados em benzotriazol e DABCO, com catalisadores já conhecidos na literatura, baseados em imidazol e alquilamônio. O estudo será feito comparando dados experimentais de cinética da reação e cálculos teóricos dos catalisadores e caminho da reação.

## Resultados e Discussão

Síntese dos catalisadores brometo de 1-propil-3-metilimidazólio (PIMBr) e brometo de 1-propil-4-azo-1-azôniobiciclo[2,2,2]octano (P-DABCOBr) por reação do tipo S<sub>N</sub>2 utilizando-se 1-bromopropano como agente alquilante. A reação procedeu em acetonitrila a 80°C por 48h. A purificação de ambos os catalisadores foi verificada por cromatografia em camada delgada. Ambos os catalisadores foram analisados por FTIR apresentando bandas que indicavam a formação do produto desejado.

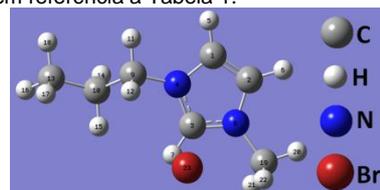
Para a parte teórica utilizou-se o programa Gaussian 09<sup>®</sup> para realizar os cálculos. Escolheu-se o método *ab initio* Teoria do Funcional de Densidade (DFT) com o funcional B3LYP. A base escolhida foi 6-311G++ (d,p). Todos os catalisadores, bem como os reagentes epóxidos e produtos ciclo carbonatos tiveram suas geometrias otimizadas e energia e modos vibracionais calculados por este método. Para validar a escolha do método e da base usada nos cálculos foi feita a

comparação com dados experimentais da geometria do PIMBr. Para tanto pegou-se as medidas de distâncias de ligação de difratometria de raios X do anel imidazólio de moléculas semelhantes à do estudo e comparou-se com os valores obtidos pelo cálculo. O resultado é apresenta na Tabela 1. A Figura 1 apresenta os esquema do PIMBr.

**Tabela 1.** Parâmetros de distâncias de ligação calculados e experimentais para o PIMBr. Os valores denominados "Teórico" são referentes ao calculado. Todos os outros são valores retirados da literatura.

Distâncias (Å)	Teórico	819420 <sup>3</sup>	819422 <sup>3</sup>	685809 <sup>4</sup>	685810 <sup>4</sup>
R3,4	1,343	1,329	1,337	1,329	1,327
R3,8	1,343	1,331	1,330	1,329	1,332
R1,4	1,386	1,382	1,388	1,381	1,381
R4,9	1,471	1,472	1,482	1,476	1,476
R2,8	1,386	1,388	1,378	1,381	1,382
R8,19	1,462	1,461	1,464	1,469	1,467
R1,2	1,357	1,342	1,353	1,351	1,352

**Figura 1.** Modelo Molecular de bolas e varetas obtida a partir de cálculos para o estado fundamental do sal PIMBr. Os números nos átomos fazem referência a Tabela 1.



## Conclusões

Os sais orgânicos são fáceis de se obterem e purificar. Os resultados dos cálculos são promissores uma vez que as distâncias diferenciam-se apenas em centenas de angstroms, ou seja, o método de cálculo escolhido é eficiente para o sistema de trabalho.

## Agradecimentos

Agradecimento à: CNPq e FAPESP

<sup>1</sup>North, M.; Pasquale, R.; Young, C. Green Chem. **2010**, 12, p. 1415.

<sup>2</sup>Sun, H.; Zhang, D. J. of Phys. Chem. **2007**, 111, p. 8036.

<sup>3</sup>Kohmoto, S.; et al. J. of Mol. Structure. **2011**, 998, p. 192.

<sup>4</sup>Leclercq, L.; et. al. J. of Mol Structure. **2008**, 892, p. 433.