

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA POLITÉCNICA

**ESTUDO SOBRE CATALISADORES HOMOGÊNEOS PARA
SÍNTESE DE POLICARBONATOS E CARBONATOS
CÍCLICOS A PARTIR DE CO₂ E EPÓXIDOS**

João Paulo C. C. Sertã

RIO DE JANEIRO

MARÇO/2016



Universidade Federal
do Rio de Janeiro

Escola Politécnica

Estudo sobre catalisadores homogêneos para síntese de policarbonatos e carbonatos cíclicos a partir de CO₂ e epóxidos

João Paulo C. C. Sertã

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia Ambiental da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro.

Orientador: Claudinei de Souza Guimarães

Rio de Janeiro

Abril de 2016

ESTUDO SOBRE CATALISADORES HOMOGÊNEOS PARA SÍNTESE
DE POLICARBONATOS E CARBONATOS CÍCLICOS A PARTIR DE
CO₂ E EPÓXIDOS

João Paulo Cardoso Costa Sertã

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL DA ESCOLA POLITÉCNICA
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
ENGENHEIRO AMBIENTAL.

Examinado por:

Prof. Michelle Gonçalves Mothé

Sr. David Rodrigues da Silva Maia

Prof. Claudinei de Souza Guimarães

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

ABRIL DE 2016

Sertã, João Paulo Cardoso Costa

Estudo sobre catalisadores homogêneos para síntese de policarbonatos e carbonatos cíclicos a partir de CO₂ e epóxidos/João Paulo C. C. Sertã. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2016.

IX, 55 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Claudinei de Souza Guimarães

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia Ambiental 2016

Referências Bibliográficas: p. 50-55.

1.Introdução Teórica, 2.Metodologia Experimental,
3.Discussão dos Resultados I. Guimarães, Claudinei de Souza
II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica,
Curso de Engenharia Ambiental III. Estudo sobre catalisadores
homogêneos para síntese de policarbonatos e carbonatos
cíclicos a partir de CO₂ e epóxidos.

Agradecimentos

Os experimentos, resultados e análises reportados nesse trabalho foram desenvolvidas por mim, João Paulo Cardoso Costa Sertã, na Faculdade de Engenharia de Biociências na Universidade Católica de Leuven, Bélgica, sob a orientação do Professor Paolo P. Pescarmona e supervisão da então aluna de PhD Masoumeh Taherimehr.

Inicialmente, gostaria de agradecer ao professor Paolo Pescarmona por me conceder a oportunidade de conduzir essa pesquisa na Faculdade de Biociências da Universidade Católica de Leuven. Também gostaria de agradecer a Masoumeh Taherimehr, minha supervisora diária, cuja ajuda e assistência foram fundamentais para realização da pesquisa. Sou muito grato ao Professor Claudinei por ter aceito o convite de ser meu orientador na UFRJ, permitindo assim a transferência desse conhecimento para o Brasil.

Agradeço também ao programa Ciências Sem Fronteiras por financiar meus estudos na Bélgica.

A todos os meus amigos e a minha família, especialmente minha mãe, minha irmã e meu pai. Cabe aqui uma dedicatória especial ao meu pai, Otavio Borges Sertã, cujos sábios conselhos são sempre o melhor guia.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Ambiental.

Estudo sobre catalisadores homogêneos para síntese de policarbonatos e carbonatos cíclicos a partir de CO₂ e epóxidos

João Paulo C. C. Sertã

Janeiro/2016

Orientador: Claudinei de Souza Guimarães

Curso: Engenharia Ambiental

Esse trabalho estuda a aplicabilidade de CO₂ para síntese de dois produtos que têm uma ampla gama de aplicações práticas: policarbonatos e carbonatos cíclicos. Epóxidos são compostos com um alto nível de energia livre e que na presença de um catalisador, e frequentemente de um co-catalisador, são capazes de reagir com o dióxido de carbono e formar esses produtos. Esse trabalho investiga uma série de catalisadores capazes de promover essa reação. O desempenho do catalisador diamino-bis(fenolato) de ferro(III) é detalhadamente estudado através da análise de todas as variáveis que influenciam essa reação. Adicionalmente, dois catalisadores com núcleo de zinco e o silsequioxano a7b3 parcialmente condensado também são estudados.

A primeira parte consiste em um estudo realizado sobre o assunto discutido. Uma pequena introdução é seguida pela descrição de uma série de mecanismos reportados para diferentes catalisadores e uma descrição sobre como diferentes condições de reação afetam a formação do produto. Assuntos relacionados ao tópico também são brevemente introduzidos. Na segunda parte, todos os procedimentos experimentais, síntese de catalisadores, suas caracterizações, caracterização dos produtos e cálculo dos resultados são reportados. A última parte é uma análise crítica dos resultados obtidos.

Palavras-chave: CO₂, epóxidos, catalisador, carbonato cíclico e policarbonato

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Environmental Engineer.

A study of homogeneous catalysts for the synthesis of cyclic carbonates and polycarbonates from CO₂ and epoxides

João Paulo C. C. Sertã

January/2016

Advisor: Claudinei de Souza Guimarães

Course: Environmental Engineering

This work studies the application of CO₂ for the synthesis of two products that have a wide range of applications: cyclic and polycarbonates. Epoxides are a high energy level compound that, in the presence of a catalyst and oftentimes a co-catalyst, is capable of reacting with the thermodynamically stable carbon dioxide to form such products. This work investigates a series of different catalysts capable of promoting this reaction. The activity of the iron(III) diamine-bis(phenolate) complex is thoroughly studied by analyzing all variables influencing the reaction in the presence of this catalyst. Additionally, two Zn centered catalyst and the incompletely condensed silsesquioxane a7b3 are also studied.

The first part consists of a study done on the topic of discussion. A small introduction is followed by a series of mechanisms reported for different catalysts and a description of how different features and reaction conditions affect their activity. Subjects related to the topic are also briefly introduced. On the second part, all experimental procedures are reported together with the synthesis of complexes, their characterization, the characterization of the products obtained and the calculations of the results. The final part consists on a discussion of the results obtained, where a critical analysis of the reported data is made.

Keywords: CO₂, epoxide, catalyst, cyclic carbonates and polycarbonates

Conteúdo

I. Revisão da Literatura	1
1. Introdução	1
1.1 Conceitos Iniciais.....	3
1.2 Início e desenvolvimento da copolimerização de epóxidos e CO₂.....	4
2. Rotas de Inserção de de CO₂ no Epóxido.....	5
2.1 Rotas Monometálicas	5
2.2 Rotas Bi-metálicas.....	6
2.3 Rotas Não-Metálicas	8
3. Conversão do reagente e seletividade do produto	10
3.1 Catalisadores metálicos.....	10
3.1.1 Influência do núcleo metálico	10
3.1.2 Influência da Estrutura do Ligante	11
3.2 Cocatalisadores.....	13
3.3 Substratos.....	14
3.4 Solvente e Condições de Reação.....	15
4. Propriedades e Características dos Copolímeros	17
5. Melhorias Futuras	18
II. Metodologia Experimental	20
1. Trabalhando com a Unidade Alto Rendimento.....	20
2. Trabalhando em Anídricas.....	22
3. Análise do Produto.....	22
3.1 Análise de ¹H RMN	22
3.2 Análise Infravermelha	Error! Bookmark not defined.
3.3 Análise GPC.....	32
4. Catalisador FeX.....	33
4.1 Síntese.....	33
4.2 Caracterização.....	35
4.2.1 Caracterização por Infravermelho	35
4.2.2 Caracterização por ¹ H RMN.....	36

4.2.3	Caracterização por UV-Vis	38
III.	Discussão dos Resultados.....	39
1.	Catalisador FeX.....	39
1.1	Efeitos da facilidade de saída e nucleofilicidade do co-catalisador.....	39
1.2	Efeitos da Razão entre catalisador e co-catalisador	40
1.3	Efeitos da estrutura do epóxido	41
1.4	Efeitos do tempo de reação	45
1.5	Efeito da presença de água	45
1.6	FeCl vs FeBr	46
2.	Catalisador de Zn.....	47
3.	a7b3 Silsesquioxano.....	48
IV.	Conclusão	52
	Referência Bibliográficas.....	53

Lista de Abreviaturas e Siglas

1,2 EH – 1,2 Epóxi Hexano

CC – Carbonato Cíclico

CCH – Carbonato de Ciclohexeno

CCVCH – Carbonato Cíclico de 4-Vinil-1-ciclohexeno

CE – Carbonato de Estireno

Clorofórmio-d – Clorofórmio deuterado

GPC – Cromatografia de Permeação em Gel

FTO – Frequência de Turnover

FTIR - Espectofotometria de Absorção de Infravermelho com Transformada de Fourier

M_n – Número Médio do Peso Molecular

NBu₄Br – Tetrabutilamônio de bromo

NBu₄Cl – Tetrabutilamônio de cloro

NTO – Número de Turnover

OCH – Óxido de Ciclo-hexeno

OE – Óxido de Estireno

OP – Óxido de Propileno

PC – Policarbonato

PCP – Policarbonato de Propileno

PCCH – Policarbonato de Ciclohexeno

PDI – Polidispersão

PPNCl - Amônio di(trifenilfosforanilido) de Cloro

PCVCH – Policarbonato de 4-Vinil-1-ciclohexeno

scCO₂ – Dióxido de Carbono em estado supercrítico

THF - Tetrahidrofurano

UAR – Unidade de Alto Rendimento

UN – Unidade de Repetição para Cadeia Polimérica

VCHO - 4-Vinil-1-ciclohexeno 1,2-epóxi

I. Revisão da Literatura

1. Introdução

A intensa emissão de dióxido de carbono resultante de atividades industriais ao longo dos últimos duzentos anos levou a um acúmulo excessivo de aproximadamente o equivalente a um “*teraton*” dessa molécula na atmosfera [1]. Essa alta concentração de CO₂ foi diretamente associada a um aumento da temperatura média da terra. Esse conhecimento estimulou a comunidade científica internacional a desenvolver pesquisas que propusessem maneiras de mitigar esse problema. Atualmente, existem diversos estudos que estão sendo desenvolvidos com foco em melhorar tecnologias renováveis e sustentáveis para produção de energia como uma forma alternativa às energias fósseis [1]. Outra área de estudo sendo desenvolvida é a captura de CO₂, para a qual estão sendo aplicadas tecnologias como absorção, adsorção, membranas e biotecnologia. [2] A captura de dióxido de carbono por membranas tem recebido atenção crescente, já que apresenta uma série de vantagens em comparação à outras técnicas mais convencionais [2-4].

Em paralelo a esses estudos, a aplicação de CO₂ como matéria prima para a produção de produtos químicos também vem sendo investigado [5]. Por ser um material amplamente disponível, de baixo custo e com baixo nível de toxicidade, o dióxido de carbono tem potencial para se tornar uma fonte segura e renovável de carbono. Contudo, a realização de reações com CO₂ não é trivial; por ser um produto de reações exotérmicas ele é a forma mais oxidada do carbono [6]. Isso significa que essas são moléculas com um nível de energia muito baixo, sendo necessário a aplicação de uma alta quantidade de energia quando usado como matéria prima [7]. Existem uma série de medidas que podem ser tomadas para minimizar essa barreira do baixo nível de energia. Um método conhecido consiste na remoção de determinado produto da reação de modo a desloca-la para direita. Outra alternativa para promover a reação do CO₂ é reagindo o mesmo com materiais que tenham alto nível de energia livre como hidrogênio, compostos insaturados, compostos de anéis de poucos membros e organometálicos. A produção de policarbonatos e carbonatos cíclicos a partir de epóxidos e CO₂ é um exemplo de aplicação desse último método [6-9].

Ambos compostos podem ser aplicados em processos importantes e oferecem novas possibilidades de aplicação com melhorias futuras. Apesar dos carbonatos cíclicos serem

considerados subprodutos da reação do epóxido com CO₂, esse composto encontra aplicação em uma grande variedade de setores. As boas propriedades físicas dos *carbonatos de etileno e propileno* (ponto de ebulição alto, ponto de fulgor alto, alta polaridade e biodegradabilidade) permitem que ele atue como solvente para remoção de gordura, limpeza de tintas e outros processos de limpeza com pouco odor e toxicidade [10-11]. Os carbonatos cíclicos também são utilizados como solventes de eletrólitos em baterias Li-íon. [8,11-12]

Apesar disso, os polycarbonatos são os compostos verdadeiramente desejados; suas propriedades físicas incluem transparência, resistência ao calor e à força e durabilidade. [9] Devido a essas qualidades únicas e excepcionais, esse material tem uma ampla gama de aplicações no nosso dia a dia, como lentes de óculos, janelas de aviões, CDs e DVDs. [8,13] A atual produção de polycarbonatos é baseada na reação de Fosgênio com sais de Bisfenol A, [14] que é posteriormente utilizado como blocos de formação dos polímeros. [8] O uso de fosgênio como um agente intermediário de reação implica em uma série de prejuízos ambientais graves, [14] dado que o mesmo é uma substância altamente tóxica e extensivamente aplicada no processo produtivo. Adicionalmente, o processo também envolve a aplicação de grandes quantidades de cloreto de metileno, uma substância carcinogênica, e produz grandes volumes de efluentes líquidos. [15] Essas considerações permitem entender por que a copolimerização de CO₂ é uma alternativa atraente para formação de polímeros.

No entanto, esses materiais pertencem à classes diferentes de polycarbonatos, onde aquele proveniente de fosgênio e Bisfenol A possui propriedades mais adequadas para aplicações práticas. [8] Por exemplo, a baixa temperatura de transição vítrea do polycarbonato de propileno, que varia entre 35-40°C, em comparação com uma temperatura de 150°C para o polímero de bisfenol, faz com que o primeiro seja muito menos rígido que o segundo. [8] Tais características conferem ao copolímero de CO₂ uma baixa competitividade de mercado e enfatiza a necessidade de investigações científicas mais aprofundadas.

Existem alguns cientistas que acusam essa linha de pesquisa como não sendo parte da “química verde”. [9] O fato dos níveis de CO₂ na atmosfera não se reduzirem significativamente ao ser utilizados como fonte de matéria prima é sabido e bem aceito [6]. Essa iniciativa oferece, contudo, uma rota mais limpa na produção de polycarbonatos,

podendo futuramente servir como um substituto sustentável para o método atualmente aplicado. Além disso, também é um esforço focado em desviar a nossa dependência do petróleo para fontes renováveis, dado que aproximadamente 7% de todos os recursos de petróleo são destinados a produção de polímeros [6].

1.1 Conceitos Iniciais

Inicialmente, o epóxido é ativado por um ácido de Lewis através do átomo de oxigênio que é seguido pela abertura do anel do epóxido, processo que deriva do ataque nucleofílico. O nucleófilo pode ser adicionado à mistura da reação como co-catalisador (compostos usualmente aplicados são aminas heterocíclicas, fosfinas e sais quaternários) ou ele pode ser acoplado à estrutura do catalisador, eliminando a necessidade de se adicionar esse material [5].

Subsequente à abertura do anel do epóxido tem-se a inserção do CO₂. Foi proposto que a ativação da molécula de dióxido de carbono se dá através do átomo do carbono (pouco eletrofílico) pelo par de elétrons do oxigênio ligado ao ácido de Lewis do catalisador (Figura 1) [16]. Essa etapa da reação apresenta maior intensidade quando a disponibilidade eletrônica e estérica do par de elétrons do oxigênio é alta, o que significa que o ligante do catalisador e a estrutura do radical do epóxido (R) irão influenciar o ritmo de inserção de CO₂. Além disso, foi comprovado que a saída de carbono da estrutura formada é comparativamente lenta [9].

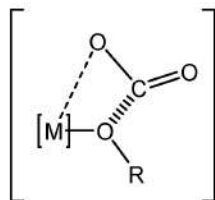


Figura 1: *Transition stage proposed to occur during carbon dioxide insertion. Source: Darensbourg, D. J.; Lee, W.-Z.; Phelps, A. L.; Guidry, E. Organometallics 2003, 22, 5585.*

A partir desse ponto a reação pode tomar dois cursos diferentes: sofrer fechamento do anel de modo a formar carbonatos cíclicos, compostos por cinco membros e que são termodinamicamente estáveis e portanto não sofrerão outras aberturas de anéis, ou continuar a reação com a inserção alternada de CO₂ e epóxidos para produzir policarbonatos [6]. Se o

processo de copolimerização ocorrer, existe a possibilidade de duas moléculas de epóxidos serem inseridas em seguida uma das outras, levando a formação indesejada das ligações de éter na estrutura do policarbonato (Figura 2) [17].

Os tipos de catalisadores mais estudados para essa reação são catalisadores homogêneos com núcleos metálicos, como Al, Cr, Fe, Co, Zn e lantanídeos [7,17,18]. Catalisadores homogêneo não metálicos, como o pirogalol, e catalisadores heterogêneos também estão sendo estudados [19,20].

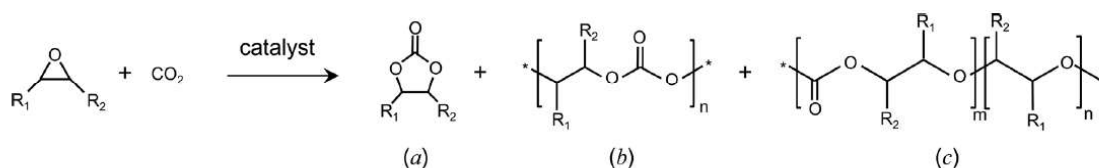


Figura 2: Possíveis produtos da reação de epóxidos com CO₂: (a) carbonatos cíclicos, (b) policarbonatos, (c) policarbonatos com ligações de éter. Source: P. P. Pescarmona and M. Taherimehr, *Catal. Sci. Technol.*, 2012, 2, 2169.

1.2 Início e desenvolvimento da copolimerização de epóxidos e CO₂

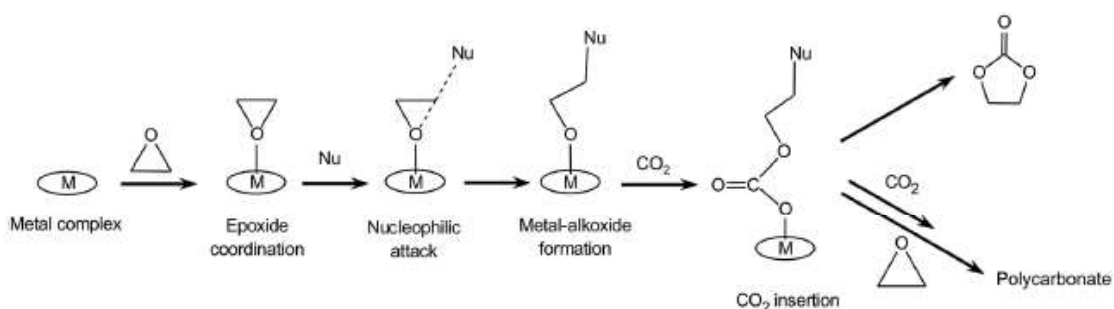
Em 1969 Inoue et al. produziram policarbonato de propileno com uma mistura de ZnEt₂ e água a partir de OP e CO₂, marcando o nascimento desse ramo de estudo científico [21]. Essa reação apresentou uma FTO de 0,12h⁻¹ a 80°C e a uma pressão de 20-50 bars. Ao longo da década seguinte diversos experimentos foram realizados com catalisadores heterogêneos derivados da mistura de ZnEt₂ ou ZnO e álcool. Esses estudos foram marcados por uma grande dificuldade em se determinar o centro ativo do catalisador [6]. Contudo, esses obstáculos promoveram o desenvolvimento do primeiro catalisador homogêneo: o tetrafenilporforin de alumínio (tpp), também reportado por Inoue e Tadeka.²²

O próximo grande passo foi dado por Darensbourg et. al quando uma série de complexos bis-fenóxido de Zn foram testados; apesar de os polímeros produzidos conterem uma alta proporção de ligações de éter, eles demonstraram um grau de atividade moderada para copolimerização de OP/CO₂ [23-24]. O último grande avanço foi marcado pelo desenvolvimento do catalisador diiminato-β de Zn na copolimerização de OCH/CO₂ [25-26]. Esse catalisador demonstrou diferenças de atividade catalítica substanciais com apenas pequenas mudanças na estrutura do seu ligante, fenômeno não observado em catalisadores antecedentes.

2. Rotas de Inserção de CO₂ no Epóxido

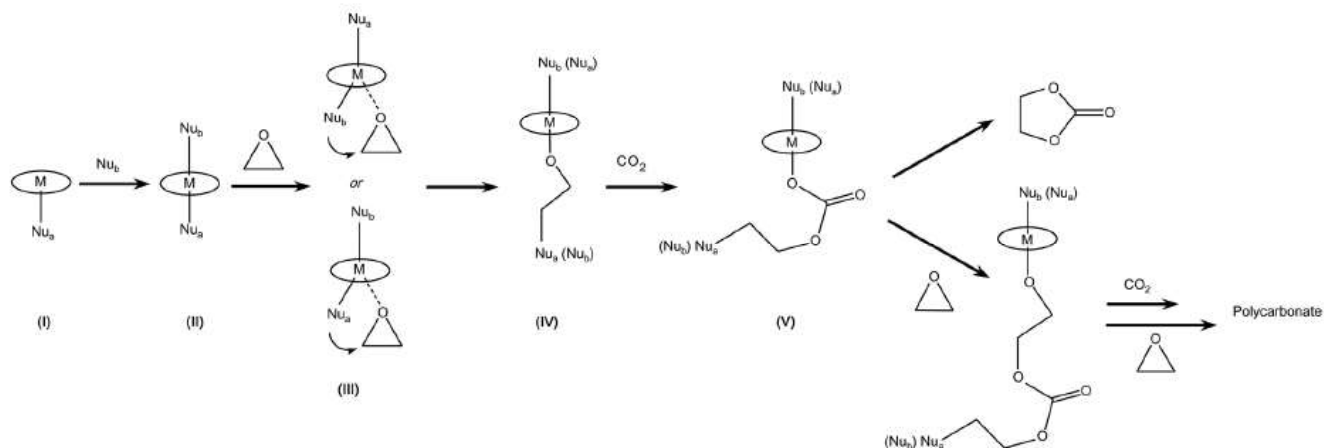
2.1 Rotas Monometálicas

Esse mecanismo pode ocorrer na presença de um ou dois nucleófilos [8]. O caso mais simples é aquele onde apenas um nucleófilo participa da reação (esquema 1); esse componente pode ser fazer parte da estrutura do ligante ou pode ser adicionado à mistura, como foi anteriormente explicado. Inicialmente, o epóxido é ativado pelo centro metálico e sofre abertura do anel após o ataque nucleofílico. A molécula de CO₂ é inserida entre a ligação metal-alcóxido, formando o carbonato intermediário que leva a duas possibilidades: formação de carbonatos cíclicos e o fim da reação ou a continuação da inserção de epóxido e CO₂ para formação de policarbonatos. A existência dessa rota de reação é sustentada por experimentos de rotulagem de isótopos [27].



Esquema 1: Rota monometálica na presença de um nucleófilo. Fonte: P. P. Pescarmona and M. Taherimehr,

A rota monometálica envolvendo dois nucleófilos foi estudada para complexos de metal de salen [8]. Esses complexos tem uma estrutura plana com o nucleófilo presente na posição axial. Esse mecanismo prevê a adição de um co-catalisador que contenha o segundo nucleófilo. Esse nucleófilo adicional se liga ao centro metálico na posição *trans* axial para reduzir a força de interação entre o centro metálico e o nucleófilo já presente; isso irá promover a ativação e a abertura do anel do epóxido. O carbonato será formado pelo ataque eletrofílico do CO₂ no alcóxido intermediário. O policarbonato é o produto mais provável de ser formado por esse mecanismo, já que a presença do nucleófilo na posição *trans* tende a induzir a abertura de uma nova molécula de epóxido [28].

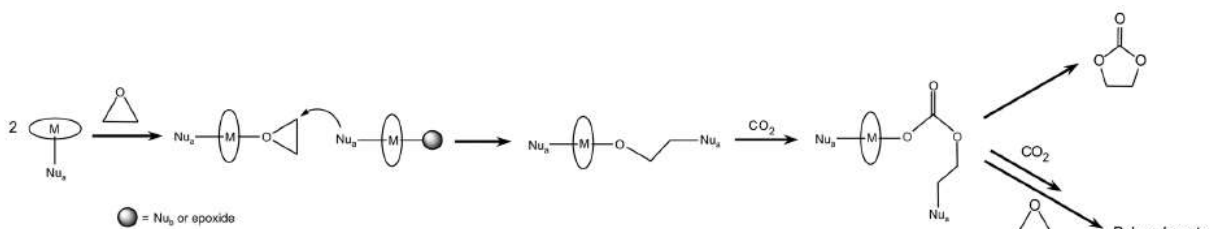


Esquema 2: Rota monometálica na presença de dois nucleófilos. Source: P. P. Pescarmona and M. Taherimehr, *Catal. Sci. Technol.*, 2012, 2, 2169.

O composto intermediário, formado com a ligação do segundo nucleófilo, é comprovadamente mais eficiente na abertura de anéis de epóxido e na adição de CO₂ com nucleófilos aniônicos do que com aqueles de caráter neutro [9]. Apesar de não ser universalmente aceito, foi sugerido que duas cadeias distintas de copolímeros podem se desenvolver a partir de cada um dos nucleófilos de um único centro metálico [9].

2.2 Rotas Bi-metálicas

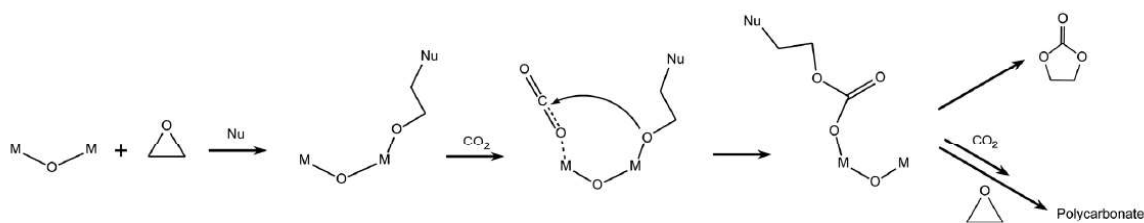
Existem três mecanismos diferentes que foram descritos para esta rota [8]. Desses três, apenas um tem uma dependência de segunda ordem em relação a concentração do catalisador; portanto, é um mecanismo que envolve a participação de duas moléculas de catalisador com um núcleo metálico cada. Esse mecanismo se assemelha muito à rota monometálica com a participação de um nucleófilo previamente descrita. Eles se diferem na etapa inicial da reação, de modo que o nucleófilo que ataca o epóxido ativado nesse mecanismo faz parte da estrutura de um segundo complexo metálico [29]. A partir daí a reação ocorre da mesma forma: o dióxido de carbono é inserido e a reação continua para produzir carbonatos cíclicos ou se propaga de modo a gerar policarbonatos. Existem dois fatores que favorecem essa rota: a ausência de um co-catalisador quando a razão epóxido/catalisador é baixa e quando o co-catalisador é uma base de Lewis fraca [8,20]. Quando se aplica um co-catalisador forte a rota favorecida é a monometálica com dois nucleófilos [30].



Esquema 3: Rota bimetalica com segunda ordem de dependência em relação a concentração do catalisador. Fonte: P. P. Pescarmona and M. Taherimehr, *Catal. Sci. Technol.*, 2012, 2, 2169.

Estudos teóricos também sustentam a teoria de que o ataque nucleofílico de um epóxido ativado pode ocorrer pela ligação metálica de um carbonato de alquilo [31]. Esse estudo sugere que uma cadeia de carbono pode ser transferida de um catalisador para abrir o anel do epóxido ativado em um segundo catalisador, formando uma nova ligação metal-alcóxido.

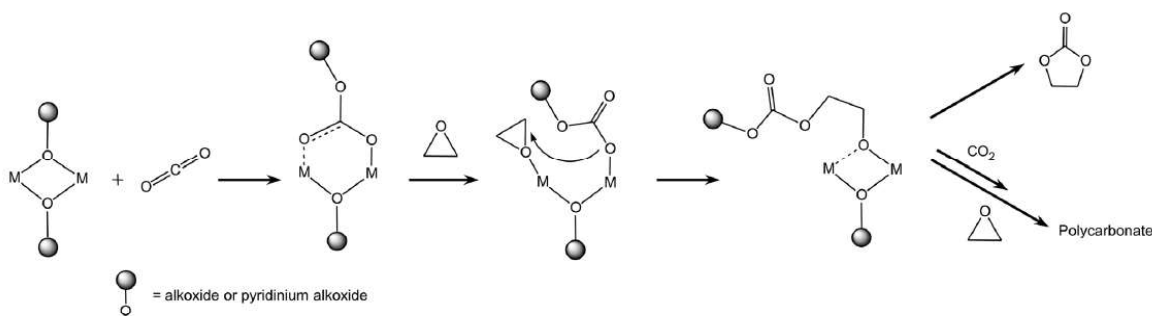
Quando o catalisador tem dois núcleos metálicos incorporados a sua estrutura é possível que ambos, tanto o epóxido quanto a molécula de CO₂, sejam ativadas simultaneamente por cada um dos núcleos metálicos [8]. O epóxido ativado sofre o ataque nucleofílico e a consequente abertura de seu anel para então atacar o CO₂ no núcleo metálico adjacente. Nesta rota o tetrabutylamônio de bromo ganha uma segunda função, além de fornecer o nucleófilo para a abertura do opóxido, ele também é capaz de reagir com o CO₂ de modo a formar um sal de carbomato (Bu₃N⁺-CO₂) que é mais facilmente ativado pelo núcleo metálico do que o CO₂ na sua forma mais comum [32].



Esquema 4: Rota bimetalica com um catalisador de dois núcleos metálicos. Fonte: P. P. Pescarmona and M. Taherimehr, *Catal. Sci. Technol.*, 2012, 2, 2169.

Para catalisadores com dois centros metálicos que contém um grupo alcóxido ou arilóxido em sua estrutura a inserção de CO₂ precede a ativação do epóxido [8]. Nesse caso, a inserção de CO₂ envolve a formação de um carbonato bidente como uma etapa de transição, seguido da ativação do epóxido pelo centro metálico vizinho. A abertura do anel e sua inserção na crescente cadeia é a etapa que determina o ritmo da reação [18].

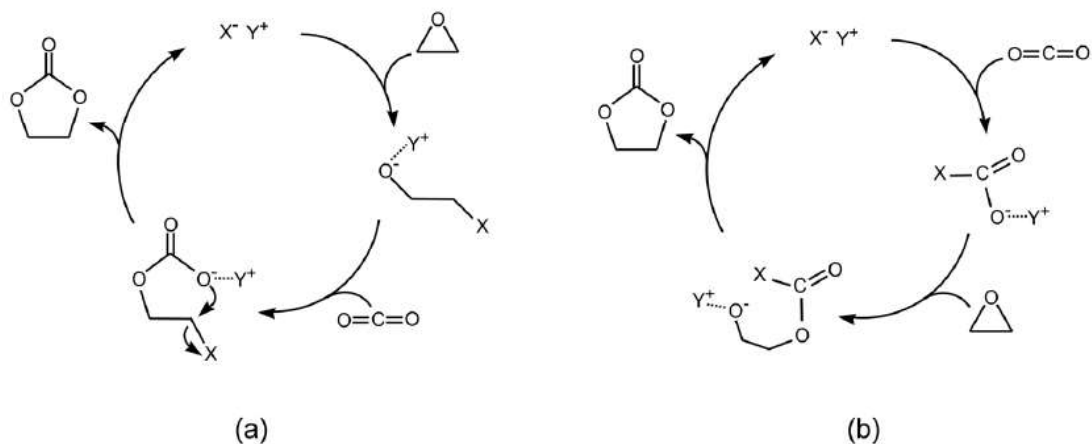
Esse processo é semelhante ao processo previamente mencionado de transferência de cadeia entre dois centros metálicos, com a exceção de que nesse caso os centros metálicos pertencem ao mesmo catalisador. A habilidade de coordenar duas espécies químicas ao mesmo tempo favorece a interação entre a crescente cadeia e a molécula de epóxido ativada, apresentando, portanto, uma forma efetiva e bem definida de se produzir policarbonatos de forma seletiva [17]. Contudo, complexos de Al-salen demonstraram uma alta seletividade para a formação de carbonatos cíclicos [33].



Esquema 5: Rotas bimetalicas onde a inserção de carbono ocorre primeiro. Fonte: P. P. Pescarmona and M. Taherimehr, *Catal. Sci. Technol.*, 2012, 2, 2169.

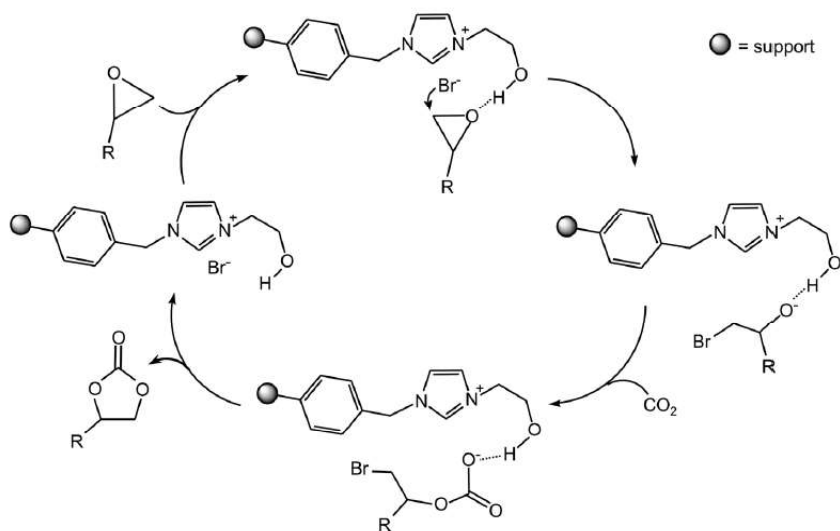
2.3 Rotas Não-Metálicas

Líquidos iônicos foram propostos como catalisadores homogêneos para a reação de CO₂ com epóxidos. Esse método tem recebido atenção devido a capacidade do dióxido de carbono de se dissolver em soluções iônicas [34]. Apesar disso, essa reação normalmente ocorre em altas temperaturas, favorecendo a formação do produto mais termodinamicamente estável: o carbonato cíclico [8]. A primeira rota consiste na ativação do epóxido por um cátion e o ataque nucleofílico a partir de um componente aniônico, promovendo a abertura de do anel (esquema 6.a). A segunda é observada quando íons complexos, como o tetrafluoroborato ou o tetrafluorofosfato, são utilizados na reação [8]. Nesse caso, a interação entre o epóxido e o cátion é muito fraca; sendo assim, o primeiro substrato a ser ativado é o CO₂. Isso irá permitir a inserção do epóxido e a formação do produto final (esquema 6.b).



Esquema 6: Rotas não metálicas onde líquidos iônicos agem como catalisadores homogêneos. (a) rota mais comum, (b) rota para íons mais complexos. Fonte: P. P. Pescarmona and M. Taherimehr, *Catal. Sci. Technol.*, 2012, 2, 2169.

Líquidos iônicos atuando como catalisadores heterogêneos também foram desenvolvidos na forma de espécies químicas apoiadas [34-37]. Esses catalisadores demonstraram alto rendimento na produção de carbonatos cíclicos sem a presença de solventes e sendo reutilizado até seis vezes sem perda de atividade [35]. Para esses catalisadores a hidroxila (OH) atua como um ácido de Lewis na ativação do epóxido e a abertura é realizada pela base de Lewis presente na estrutura do catalisador [8].



Esquema 7: Produção de carbonatos cíclicos com catalisadores não-metálicos heterogêneos. Fonte: P. P. Pescarmona and M. Taherimehr, *Catal. Sci. Technol.*, 2012, 2, 2169.

3. Conversão do reagente e seletividade do produto

Como a reação de CO₂ com epóxido pode produzir tanto carbonatos cíclicos quanto policarbonatos, é crucial que se entenda quais configurações catalíticas e quais condições de reação levam a seletividade de cada produto. Por exemplo, é sabido que quando se trabalha em altas temperaturas o produto favorecido é o carbonato cíclico [9,38-39]. Contudo, a temperatura não é o único fator que influencia a seletividade do produto final: o tipo de solvente aplicado, o epóxido escolhido, o tempo de reação, o catalisador, o co-catalisador e suas respectivas proporções de aplicação também tem influência na reação [8]. Além disso, esses aspectos não influenciam apenas a seletividade da reação, mas também as propriedades dos policarbonatos formados. Portanto, a escolha correta das condições de reação pode direcionar a reação para formação de policarbonatos e também garantir um material com baixo teor de ligações de éter, alto peso molecular e baixa polidispersão.

3.1 Catalisadores metálicos

O desempenho desses catalisadores é influenciado tanto pela escolha do metal que compões o seu núcleo quanto pela estrutura dos ligantes. Todas as rotas de catalisadores contendo núcleos metálicos apresentadas anteriormente passam por uma etapa intermediária com um alcóxido e um carbonato. A força da ligação criada nessa etapa irá determinar se uma cadeia de policarbonato irá se desenvolver, se o carbonato cíclico será formado ou se, no caso mais extremo, a reação irá acabar aí [8]. Caso a ligação seja muito forte, o epóxido sofre abertura do anel mas nenhuma outra reação química será observada, levando o catalisador a inatividade completa. No caso contrário, onde a ligação entre o metal e a molécula de oxigênio for muito fraca, ela pode ser facilmente substituída por um outro componente da mistura (um nucleófilo ou uma molécula de solvente), direcionando a seletividade da reação exclusivamente para a formação de carbonatos cíclicos. O rendimento ótimo de um catalisador metálico depende de uma ligação metal-oxigênio balanceada [40].

3.1.1 Influência do núcleo metálico

Foi comprovado que complexos metálicos de salen contendo um núcleo de alumínio apresentam uma seletividade maior para carbonatos cíclicos do que aqueles com núcleo de Cromo, que apresentam a formação tanto de carbonatos cíclicos quanto de policarbonatos

[31]. A dissociação da ligação entre o oxigênio e o Alumínio é mais fácil, o que explica esses resultados.

O complexo apresentado na Figura 3 demonstra bom desempenho com núcleo de zinco e um desempenho ainda melhor com maior seletividade para policarbonatos com centros metálicos de cobalto [41]. Esse bom desempenho é atribuído à proximidade entre os dois centros metálicos em combinação com uma estrutura flexível que permite uma ligação bidente da cadeia carboxílica e facilita a inserção de dióxido de carbono [6]. A melhoria obtida com a mudança do núcleo metálico está associado a uma interação mais forte do mesmo com a crescente cadeia de carbono quando escolhemos o cobalto no lugar do zinco. Isso influencia o ritmo de inserção de epóxido, melhorando assim o desempenho do catalisador [18,42].

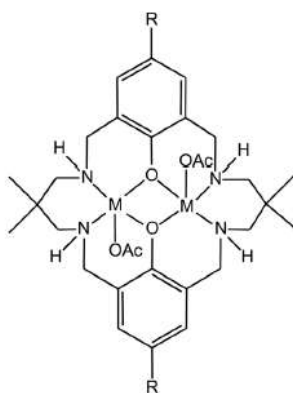


Figura 3: Complexo de Fenolato. Fonte: P. P. Pescarmona and M. Taherimehr, *Catal. Sci. Technol.*, 2012, 2, 2169.

3.1.2 Influência da Estrutura do Ligante

A estrutura do ligante que compõe o catalisador tem influência direta sobre a força da ligação entre o metal e o oxigênio [8]. A formação de carbonatos cíclicos é favorecida quando o ligante contiver grupos doadores de elétrons pois isso enfraquece a ligação metal-oxigênio. Em contrapartida, quando o ligante contém grupos receptores de elétrons a eletrofilicidade do núcleo metálico aumenta, fortalecendo a ligação metal-oxigênio.

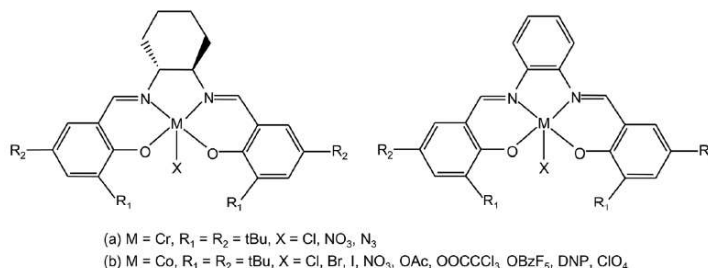


Figura 4: Complexo de Salen 1 (esquerda) e Complexo de Salfem 2 (direita). Fonte: P. P. Pescarmona and M. Taherimehr, *Catal. Sci. Technol.*, 2012, 2, 2169.

Os compostos apresentados na Figura 4 foram comparados para a copolimerização alternada de OP [43]. Os resultados demonstraram que os o composto 2 foi não só mais seletivo para formação de policarbonatos, mas também produziu policarbonatos com peso molecular maior. Essa mudança de seletividade foi atribuída às diferentes estruturas de espinha dorsal dos catalisadores. Enquanto no complexo 1 temos um grupo doador de elétrons, no complexo 2 a estrutura receptora de elétrons aumentou a acidez de Lewis do núcleo metálico e induziu a formação de policarbonatos.

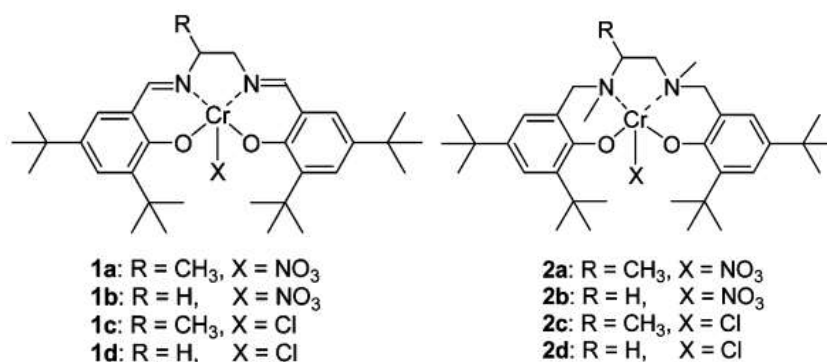


Figura 5: Estrutura Salen (esquerda) e Salan(direita) de cromo. Fonte: D.-Y. Rao, B. Li, R. Zhang, H. Wang and X.-B. Lu, *Inorg. Chem.*, 2009, 48, 2830.

O complexo de salan apresentado acima demonstrou uma eficiência mais alta na produção de policarbonatos do que o seu congênere de salen [44]. Aquele tem uma estrutura mais flexível que diminui a acidez de Lewis do núcleo metálico devido a sua hibridação sp^3 . Isso facilita a associação e a dissociação do co-catalisador e da crescente cadeia carbônica, explicando sua maior eficiência.

Muitos catalisadores apresentam um ligante na posição axial, esses catalisadores normalmente têm uma estrutura plana e ligantes maleáveis. Esse ligante presente na posição axial é normalmente um nucleófilo, como será visto mais a frente com o catalisador de ferro estudado nessa dissertação. O nucleófilo pode ser responsável por abrir o anel do epóxido ou simplesmente se ligar ao núcleo metálico de forma a enfraquecer a ligação com o nucleófilo na posição trans-axial. Dado que a abertura do anel do epóxido é frequentemente o passo determinante de taxa da reação, a escolha adequada de um nucleófilo para essa posição será crucial para a otimização do desempenho desse catalisador [8].

A importância do nucleófilo nessa posição pode ser bem ilustrada pela reação de óxido de propileno com CO₂ quando catalisada pelo composto de cobalto de salen apresentado na Figura 4. Ao usar Bu₄NBr como co-catalisador e modificando o ligante de acetato para 2,4-dinitrofenolato a FTO aumentou de 228h⁻¹ para 289h⁻¹ e a seletividade para policarbonatos aumentou de 3% para 78% [45]. Quando se utilizou PPNCI como co-catalisador o desempenho permaneceu igual para diversos ligantes diferentes na posição axial, com exceção do ligante não nucleofílico ClO₄, que levou o catalisador a inatividade completa. A atividade do catalisador foi reestabelecida com a adição de 2 eqs. de PPNCI [46].

3.2 Co-catalisadores

O co-catalisador exerce um papel essencial na copolimerização de epóxidos e CO₂ já que ele, na maioria dos casos, aumenta o desempenho do catalisador imensamente. Além disso, para complexos que não contém um grupo nucleofílico em sua estrutura, a presença de um co-catalisador é indispensável, já que nenhuma reação ocorreria sem ele [8]. A adição de um co-catalisador significa adicionar uma base de Lewis à reação; um componente cuja função é de abrir o anel do epóxido ou de prover um ligante para posição axial do catalisador de modo a aumentar a taxa de ativação de epóxido e CO₂, como explicado na seção anterior. Para as reações realizadas ao longo desse trabalho os principais catalisadores utilizados foram o haleto tetra-alquilamônio (Bu₄NY) e um haleto amônio bis(trifenilfosforanilideno) (PPNY). Contudo, co-catalisadores não iônico também foram extensivamente reportados para essa reação [9,20].

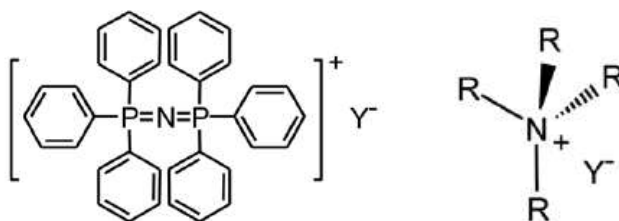


Figura 6: Haleto de amônio di(trifenilfosforanilido) (PPNY) na esquerda e haleto de amônio tetra alquilo (Bu₄NY) na direita. Fonte: P. P. Pescarmona and M. Taherimehr, *Catal. Sci. Technol.*, 2012, 2, 2169.

Uma das características mais relevantes do co-catalisador é a capacidade de dissociação do nucleófilo. Se ele tiver uma grande tendência a se dissociar a reação será mais propensa a gerar carbonatos cíclicos, enquanto para nucleófilos que se dissociam com mais dificuldade

a reação tende a promover o crescimento da cadeia carbônica [8]. Quando o composto de salen 1 (Fig. 4) é usado em combinação com diferentes sais de Bu_4NY , sem modificar o ligante axial do catalisador, a seletividade para policarbonatos aumenta quando o grupo aniônico Y é modificado de Br e I para F, Cl e OAc [45,46].

Outro aspecto importante é a nucleofilicidade do constituinte aniônico do co-catalisador, já que ele influencia diretamente a abertura do anel do epóxido [8]. Cátions mais volumosos reduzem a interação entre as duas espécies e aumentam a nucleofilicidade dos ânions. Isso foi demonstrado em um estudo feito com complexos de Salen de Cr e diferentes co-catalisadores, onde o NTO aumentou de 95 para 415 para 1004 ao se utilizar N-metilimidazol, Bu_4NCl e PPNCl , respectivamente [30]. Esse aumento no ritmo da reação pode ser atribuído a uma maior eficiência no ataque nucleofílico ao epóxido graças a um aumento da nucleofilicidade do Cl.

A seletividade da reação também pode ser controlada pela concentração do co-catalisador. Como mostrado em um estudo de catalisadores bimetálicos de Fe(III), a adição de dois ou mais equivalentes de PPNCl leva a formação exclusiva de carbonatos cíclicos [47]. Esse comportamento pode ser explicado pela presença excessiva de nucleófilos, que forçam a ruptura da ligação metal-oxigênio e leva a formação de carbonatos cíclicos [6,8-9].

A escolha do co-catalisador ideal também depende do epóxido utilizado. Um estudo realizado com um catalisador amino trifenolato de Fe(III) mostrou que a reação com epóxidos mais robustos tem melhor rendimento na presença de co-catalisadores de Br, enquanto co-catalisadores de iodo funcionam melhor com epóxidos terminais [48]. Isso foi atribuído ao tamanho reduzido do íon de Br^- , que se mostrou mais eficiente ao atacar estruturas mais congestionadas.

3.3 Substratos

Dado o último exemplo do tópico anterior, pode-se concluir que o substrato de epóxido também exerce uma influência significativa no ritmo da reação. Uma região congestionada ao redor do anel do epóxido pode causar interferências no ataque nucleofílico e, dessa maneira, retardar a etapa de abertura do mesmo. Por esse motivo, epóxidos internos são geralmente mais difíceis de serem convertidos do que epóxidos terminais [49,50].

A seletividade da reação também é afetada pela escolha de epóxido. Dois epóxidos amplamente utilizados ao longo desse trabalho são o óxido de ciclohexeno e o óxido de estireno. O primeiro é sabidamente mais seletivo para formação de policarbonatos pois a estrutura cíclica do ciclohexeno impõe uma tensão sobre o anel de cinco membros no carbonato de ciclohexeno, dificultando assim a sua formação [8]. O outro, contudo, é mais favorável a formação de carbonatos cíclicos. Graças a natureza eletronegativa do grupo fenil o ataque nucleofílico geralmente acontece no carbono α (Figura 7), resultando em uma estrutura intermediária onde o átomo de carbono ligado ao nucleófilo interage com o oxigênio e força a formação de carbonatos cíclicos [51].

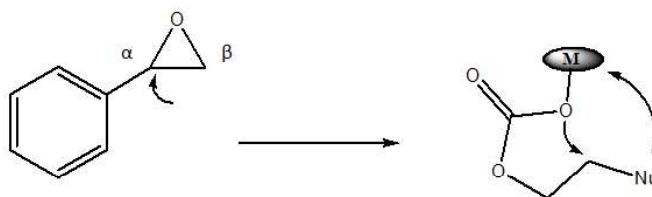


Figura 7: O ataque nucleofílico normalmente ocorre no carbono α , levando a formação da estrutura intermediária que favorece a formação de carbonatos cíclicos.

Outros compostos estudados para a copolimerização de CO_2 são os oxetanos [48,52]. Eles são mais básicos do que epóxidos, o que facilita a sua coordenação ao ácido de Lewis. Por outro lado, eles têm uma estrutura menos rígida do que os epóxidos, o que dificulta o ataque nucleofílico [8]. Outra diferença é que o produto favorecido é aquele mais termodinamicamente estável: o policarbonato.

3.4 Solvente e Condições de Reação

Para se otimizar o desempenho da reação todos os componentes devem estar dissolvidos em uma mistura homogênea. Atingir esse estado de dissolução pode ser um grande desafio dada a ampla variedade de polaridades entre os substratos, catalisadores e co-catalisadores. A solubilidade do dióxido de carbono em líquidos está diretamente relacionada a sua densidade, que é diretamente proporcional à pressão e inversamente proporcional à temperatura [53]. Esse efeito é oposto ao que é observado em catalisadores e co-catalisadores orgânicos, que são mais solúveis a temperaturas mais altas [8]. Uma alternativa para se contornar esse problema é realizar os experimentos com CO_2 em estado supercrítico ($T \geq 31,1^\circ\text{C}$ e $P \geq 73,8$ bar). O scCO_2 normalmente não forma uma fase homogênea com o epóxido, mas ajuda a

aumentar a solubilidade. Quando se trabalha com o reator de visualização, processo que será explicado mais detalhadamente na próxima seção, é possível ver o volume da mistura se expandindo a medida que a pressão de gás aumenta.

Uma pressão mais alta pode direcionar a seletividade da reação para policarbonatos. Um estudo realizado com complexos de cromo de salen mostrou que a abertura do anel do epóxido é menos eficiente com um intermediário metal-alcóxido do que com um intermediário metal-carbonato [54]. Em condições de pressão mais altas o CO₂ é mais facilmente inserido no intermediário alcóxido, suprimindo a formação de carbonatos cíclicos e aumentando a seletividade dos copolímeros.

Quando o catalisador não se dissolve completamente no epóxido a adição de um solvente se faz necessário. Contudo, é necessário evitar a sua utilização pois é possível que, no pior dos casos, ele interfira na solubilidade do CO₂. Além disso, o solvente inevitavelmente torna a mistura mais diluída, diminuindo as chances de contato entre o substrato e o catalisador [8].

O aumento da temperatura da reação causa um aumento na taxa de conversão do substrato. A seletividade do produto final também é influenciada pela temperatura da reação já que os carbonatos cíclicos são os produtos termodinamicamente favorecidos, como mostrado na Figura 8.

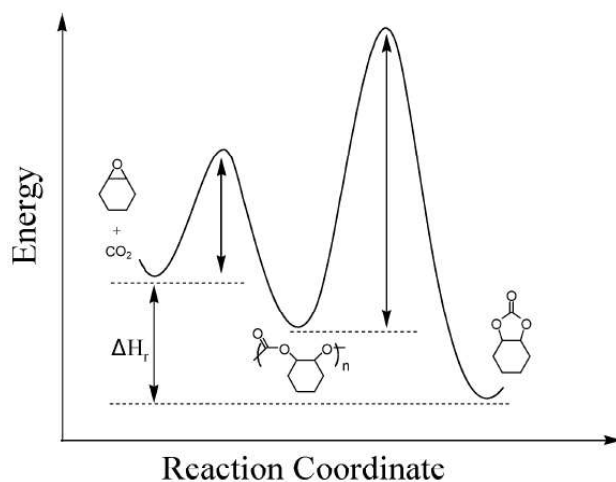


Figura 8: Diagrama de coordenada intrínseca da reação de CO₂ e óxido de propileno. Fonte: D. J. Darensbourg, Chem. Rev., 2007, 107, 2388.

A redução da temperatura da reação para induzir a formação de policarbonatos é uma técnica utilizada para direcionar a formação desse produto [55].

4. Propriedades e Características dos Copolímeros

Como mencionado no início desta seção, o desenvolvimento e aperfeiçoamento das propriedades dos policarbonatos obtidos a partir de epóxidos e CO₂ é fundamental para que eles se tornem comercializáveis. Por esse motivo, é importante que se utilizem epóxidos que possam garantir uma estrutura de backbone rígida para esses policarbonatos.

A tabela abaixo compara características entre polímeros comuns e polímeros produzidos por CO₂ e epóxidos, onde T_g é a temperatura de transição vítrea.

<i>Copolímero</i>	$T_g(^{\circ}C)$	<i>Resistência à Tração (MPa)</i>	<i>Alongamento na Ruptura (%)</i>
PCP	42	7-30	600-1200
PCCH	118	40-44	1.1-2.3
Policarbonato*	149	43-51	15-75

Tabela 1: *Policarbonatos produzidos por condensação de polímeros. Adaptado de: M. R. Kember, A. Buchard and C. K. Williams, *Chem. Commun.*, 2011, 47, 141.

A partir da Tabela 1 é possível se observar que as propriedades dos copolímeros são significativamente inferiores às propriedades dos policarbonatos tradicionais. O PCCH apresenta uma alta temperatura de transição de vítrea, mas que é acompanhada por um alongamento na ruptura muito baixo, tornando-o muito frágil. Já o PCP tem uma porcentagem alta de alongamento na ruptura, porém uma temperatura de transição de vítrea muito baixa. Recentemente, os cientistas D. J. Darensbourg e S. J. Wilson foram bem sucedidos em produzir copolímeros com melhores características ao utilizaram um epóxido alternativo: o óxido de indeno (6H-Indeno[1,2-b]oxirene, 1a,6a-dihydro) [56]. O novo polímero apresentou uma temperatura de transição de vítrea de 134°C, mais alta já registrada para copolímeros, peso molecular de 7100 e um PDI de 1.3.

Epóxidos mono-substituídos podem ter regioquímicas diferentes dependendo de qual átomo de carbono sofre o ataque nucleofílico. As denominações regioquímicas são “*head to head*”, “*head to tail*” e “*tail to tail*”, como mostrado na Figura 9. Tipos diferentes de

estereoquímicas também podem ser observados: isotático, que mantém um padrão estereoquímico, sindiotática, mantém um padrão estereoquímico alternado, ou atático, não apresenta um padrão estereoquímico [6]. É desejável que se mantenha um padrão regular de regioquímica e estereoquímica já que esses aspectos aumentam a cristalinidade do material polimérico e, como consequência, melhoram suas propriedades. Em 2003 foi reportado que um aumento de 7% de ligações “*head to tail*” causou um aumento da temperatura de transição de vítrea de 37 para 42°C [57].

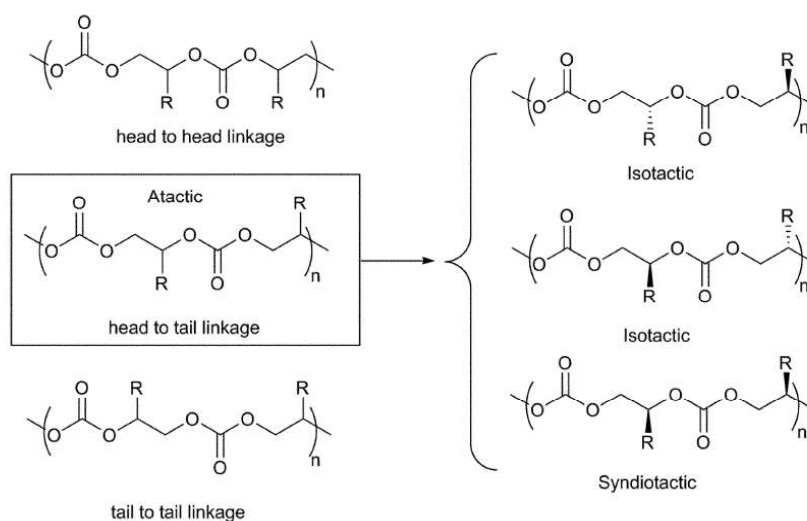


Figura 9: Estereo- e regioquímica de policarbonatos. Fonte: M. R. Kemper, A. Buchard and C. K. Williams, *Chem. Commun.*, 2011, 47, 141.

A terpolimerização é uma técnica que objetiva otimizar as propriedades dos copolímeros [6]. Ela consiste na realização da copolimerização com dois epóxidos diferentes que possam conferir características complementares ao copolímero. Por exemplo, reagindo OP, que forma copolímeros com alto grau de alongamento na ruptura, e OCH, que produz copolímeros com altas temperaturas de transição de vítrea.

5. Melhorias Futuras

O grande objetivo dessa linha de pesquisa é desenvolver um catalisador não tóxico que seja capaz de reagir dióxido de carbono com epóxidos de maneira eficiente, gerando o produto desejado de forma seletiva na ausência de solventes, sobre condições amenas e que seja facilmente separável do produto sem que perca a sua capacidade catalítica. Para que se chegue a esse objetivo é necessário investir tempo e recursos no desenvolvimento de

catalisadores heterogêneos. Isso não significa, contudo, que o estudo de catalisadores homogêneos é obsoleto; o conhecimento obtido a partir dos estudos de catalisadores homogêneos pode ser diretamente aplicado na elaboração de catalisadores heterogêneos. O catalisador heterogêneo mais conhecido é o glutarato de zinco, capaz de produzir polímeros com um grande peso molecular, mas com um NTO mais baixo do que outros catalisadores de zinco já conhecidos [6,20].

Uma alternativa interessante para o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos é a imobilização de catalisadores homogêneos em uma superfície suporte. Um catalisador Zn-â-diiminato com suporte de sílica demonstrou boa atividade na copolimerização de OCH e CO₂, mas foi, infelizmente, acompanhado por uma quantidade de ligações de éter maior do que aqueles produzidos por catalisadores homogêneos [58]. Líquidos iônicos apoiados também vêm recebendo mais atenção pelos estudiosos [34,59].

Como o propósito de se desenvolver catalisadores mais eficientes é torna-los aplicáveis em escala industrial, é importante que se minimize o custo de produção ao máximo. Nesse contexto, a imobilização de catalisadores homogêneos pode ter um papel decisivo já que ele é capaz de substituir catalisadores cuja síntese da estrutura é muito cara [8,60].

Tentativas mais ambiciosas de se produzir plásticos sustentáveis e carbonatos cíclicos incluem a criação desses materiais a partir de alcanos. O principal método de produção de epóxidos é baseado na oxidação catalítica de alcanos [8,61,62]. Isso significa que um catalisador com essas características deveria ser capaz de promover, de forma eficiente, a oxidação do alcano a epóxido e também a reação para formação do carbonato desejado. Apesar disso já ter sido realizado, esse não é um desafio para ser enfrentado nesse momento [63]. A urgência de tornar o dióxido de carbono uma fonte confiável de carbono nos força a entender melhor o funcionamento de catalisadores homogêneos para aplicar esse conhecimento no desenvolvimento de catalisadores heterogêneos.

II. Metodologia Experimental

1. Trabalhando com a Unidade Alto Rendimento

A UAR é um sistema que permite a realização de reações com diversas amostras simultâneas a altas temperaturas e CO_2 em estado supercrítico [64]. O seu arranjo de 24 reatores por batelada permite que se realize, simultaneamente, a pressurização, o aquecimento e, ao fim do experimento, a despressurização e o resfriamento de todos os reatores a mesma taxa, conforme apresentado na figura 10b. Ligado à UAR existe um reator unitário equipado com uma janela de vidro de borossilicato que permite a visualização da reação; esse reator leva o nome de “reator de visualização”, conforme apresentado na figura 10a.

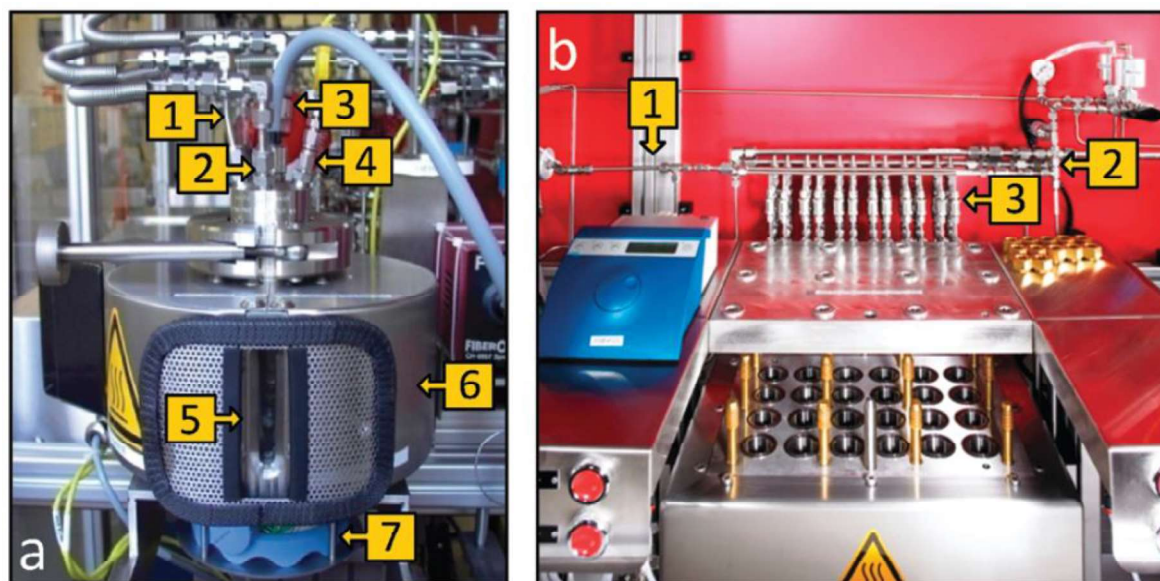


Figura 10: (a) Reator de Visualização: (1) linha de pressurização, (2) linha de despressurização, (3) disco de ruptura, (4) termômetro, (5) janela de visualização, (6) bloco de aquecimento. (b) UAR de 24 Reatores: (1) linha de pressurização, (2) linha de despressurização, (3) válvulas automáticas. Fonte: M. Taherimer, P. Pescarmona and othes, *Catal. Sci. Technol.*, 2012, 2, 2231.

Para cada batelada de reações o catalisador e o co-catalisador eram pesados e adicionados a um frasco de vidro, enquanto o epóxido era medido em volume com uma micropipeta. Uma pequena barra magnética era inserida em cada um dos frascos das reações para promover a mistura do meio reativo e otimizar o contato entre o substrato, o catalisador e o co-catalisador quando submetidos a condições supercríticas. Os frascos eram fechados com uma tampa que continha um selo de borracha, onde duas agulhas eram inseridas para permitir a entrada de CO_2 nos mesmos. Os frascos também podem ser inseridos sem tampa, porém isso demanda

um tempo de lavagem do reator muito maior. Em seguida, todos os frascos eram colocados no reator e o mesmo era devidamente fechado e vedado.

Um software desenvolvido pela ProControl controla o bombeamento e a liberação de todos os gases, a temperatura dentro dos reatores e, também, a abertura e o fechamento de todas as válvulas automáticas [65]. Inicialmente, gás nitrogênio era introduzido nos reatores com todas as válvulas abertas durante dois minutos de modo a garantir a pureza do meio reativo. Após esses dois minutos as válvulas de exaustão eram fechadas e as bombas ISCO eram ativadas para bombear CO₂ nos reatores. A grande maioria das reações foram realizadas a uma pressão 80bar e a uma temperatura de 85°C. Para se atingir essas condições o dióxido de carbono era bombeado até uma pressão de 60bar. O bombeamento era então interrompido e a temperatura era elevada a 85°C, causando um aumento de pressão de aproximadamente 10bar. Em seguida, as bombas eram reativadas de modo a se atingir as condições de pressão desejadas, momento em que as linhas de injeção de CO₂ eram interrompidas. Esse procedimento era aplicado para qualquer condição de reação do experimento.

É importante ressaltar que a pressão inicial de nitrogênio no interior do reator também era levada em consideração, significando que a pressão total aplicada na reação era igual ao somatório da pressão inicial de nitrogênio mais a pressão de CO₂ desejada. O início de toda reação era marcado a partir do momento que as condições desejadas eram atingidas e o misturador magnético era ativado a 900rpm. Após o tempo determinado para reação o misturador magnético era desligado. Esses procedimentos eram usados tanto no reator de 24 bateladas quando no reator de visualização.

Após o fim da reação o reator era resfriado até atingir uma temperatura de 30°C. Em seguida, o reator era despressurizado até uma pressão abaixo de 2bar. As válvulas manuais e as válvulas automáticas de exaustão eram completamente abertas antes da abertura do reator.

Após a remoção dos frascos experimentais o processo de limpeza era executado de acordo com o protocolo [65]. O primeiro passo consiste em uma lavagem do reator com etanol de modo a remover todo resíduo grosseiro, adicionando o mesmo até aproximadamente um terço do volume do reator. O reator era então fechado e sua temperatura elevada a 90°C uma vez que todas as válvulas fossem fechadas (a válvula manual, a válvula de exaustão e as válvulas que ligam as linhas de gás ao reator) durante meia hora. Após esse tempo o protocolo

determina que o reator deve ser purgado com CO₂ por 20 minutos a uma pressão de 65 bar. Uma vez que o reator esfrie e a pressão for completamente liberada ele é novamente aberto e o etanol residual é removido. Ele é então fechado e selado mais uma vez, sua temperatura elevada a 110°C e purgado com gás nitrogênio e com todas as válvulas abertas durante 20 minutos. Para reações realizadas com o frasco sem tampa o protocolo recomenda que a etapa de limpeza com etanol seja realizada três vezes.

2. Trabalhando em Condições Anídricas

Quando trabalhamos com catalisadores para esse tipo de reação é comum a necessidade de evitar todo e qualquer traço de água. Para se cumprir esse requisito a amostra era sempre preparada na caixa isolante: um compartimento plástico equipado com uma balança, uma pequena mangueira para bombear ar para fora do compartimento e duas outras para bombear o mesmo com gás nitrogênio ou argônio. Inicialmente, todo material utilizado para se preparar a amostra era colocado dentro da caixa isolante, que era então vedada com um elástico. Em seguida, o ar era bombeado para fora da caixa e, após isso, argônio era bombeado para dentro; isso era feito três vezes e o argônio era sempre o gás escolhido. Uma vez que o compartimento estivesse cheio de gás a amostra era preparada e o frasco era vedado com uma tampa plástica própria para impedir a entrada de umidade. Duas luvas plásticas anexadas à caixa isolante permitiam o manuseio do material da amostra.

A amostra era então levada direto para o reator, duas agulhas eram inseridas na vedação plástica da tampa e a reação era imediatamente iniciada. Para evitar contato com umidade o reator nunca era purgado com N₂ antes do início da reação.

3. Análise do Produto

3.1 Análise de ¹H RMN

Para amostras muito viscosas era sempre necessário adicionar 2ml de clorofórmio-d à mistura resultante e misturada a uma temperatura de 40°C durante 5 minutos de modo a diluir todo material. Uma gota dessa mistura era adicionada, com o auxílio de uma pipeta, ao tubo de teste de RMN, além de 550 microlitros de clorofórmio-d. Para misturas pouco viscosas 50 microlitros de produto eram adicionados ao tubo de teste de RMN e diluída com 550 microlitros de clorofórmio-d. O material era adicionado com o auxílio de uma micropipeta.

Um equipamento da *Bruker Advance* equipado com um espectrômetro de 300MHz era utilizado para realizar a medição das amostras. A análise das amostras era feita com o software *SpinWorks 3.1.7*.

A Figura 11 apresenta a atribuição de sinais para PCCH. Os átomos de hidrogênio na cadeia polimérica são atribuídos aos picos de 4.63 ppm (H_c e $H_{c'}$). Os hidrogênios nas extremidades das cadeias dos copolímeros são atribuídos aos picos de 3.56 e 4.4 ppm. (H_a e H_b). O pico a 3.13 ppm é atribuído ao hidrogênio dos OCH que não reagiram (H_d).

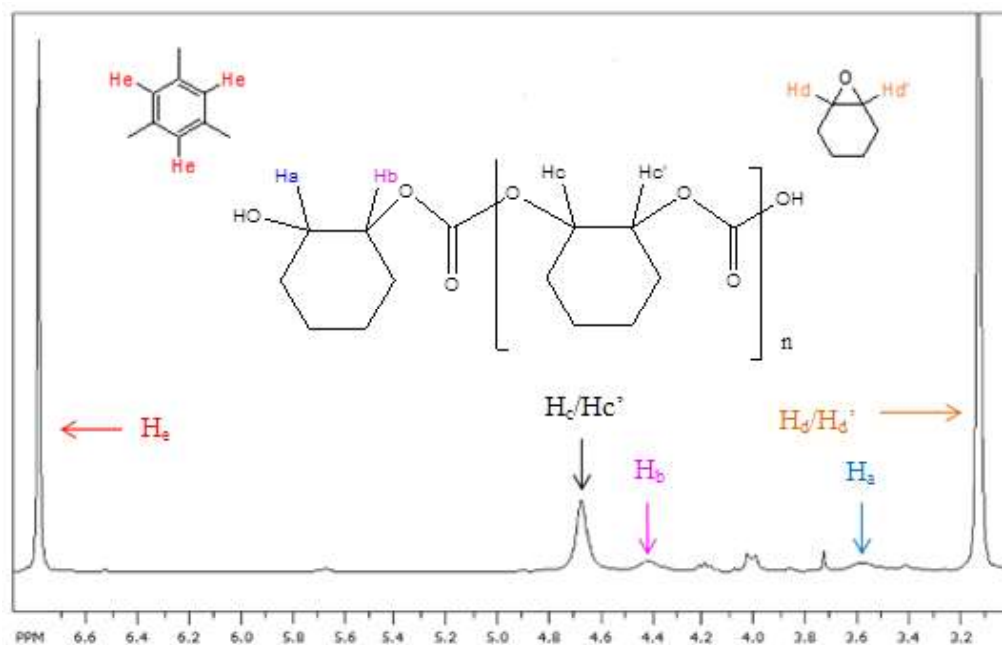


Figura 11: Espectro de PCCH.

A Figura 12 apresenta a Atribuição de picos de CCH para o cálculo da conversão de substrato. A alta conversão de OCH (94%) torna o seu sinal muito pequeno.

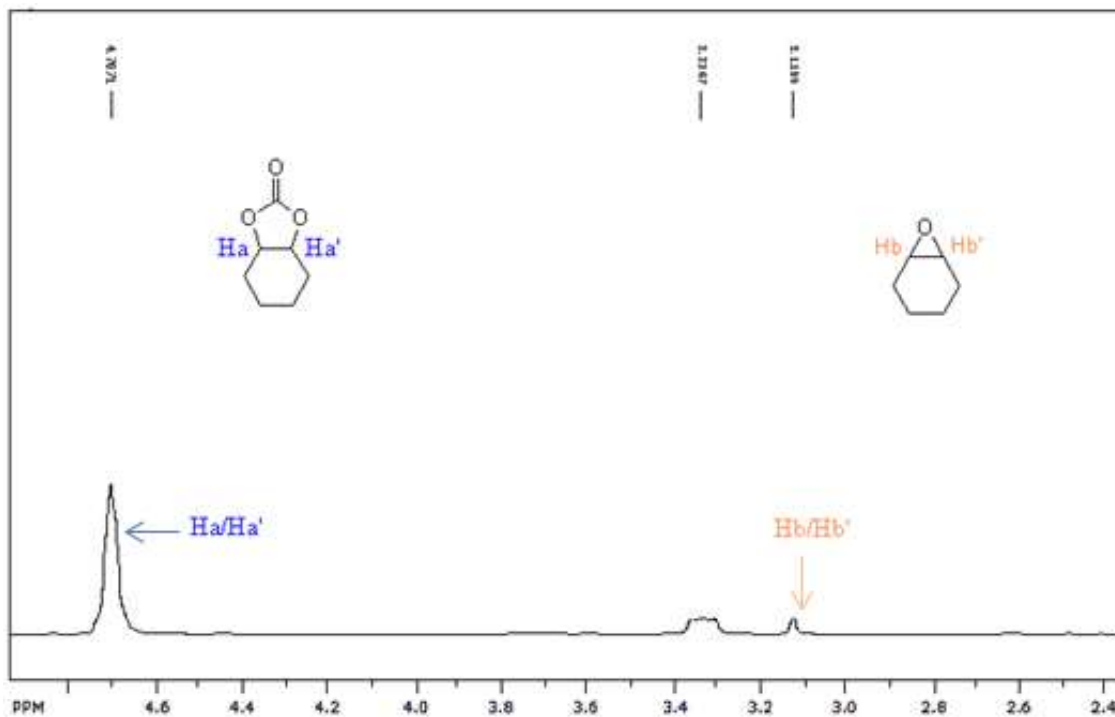


Figura 12: Espectro de CCH.

A Figura 13 apresenta a atribuição de picos para o carbonato de glicidil metacrilato para o cálculo de conversão. Dado que a conversão foi de 100% o pico do epóxido não pode ser identificado.

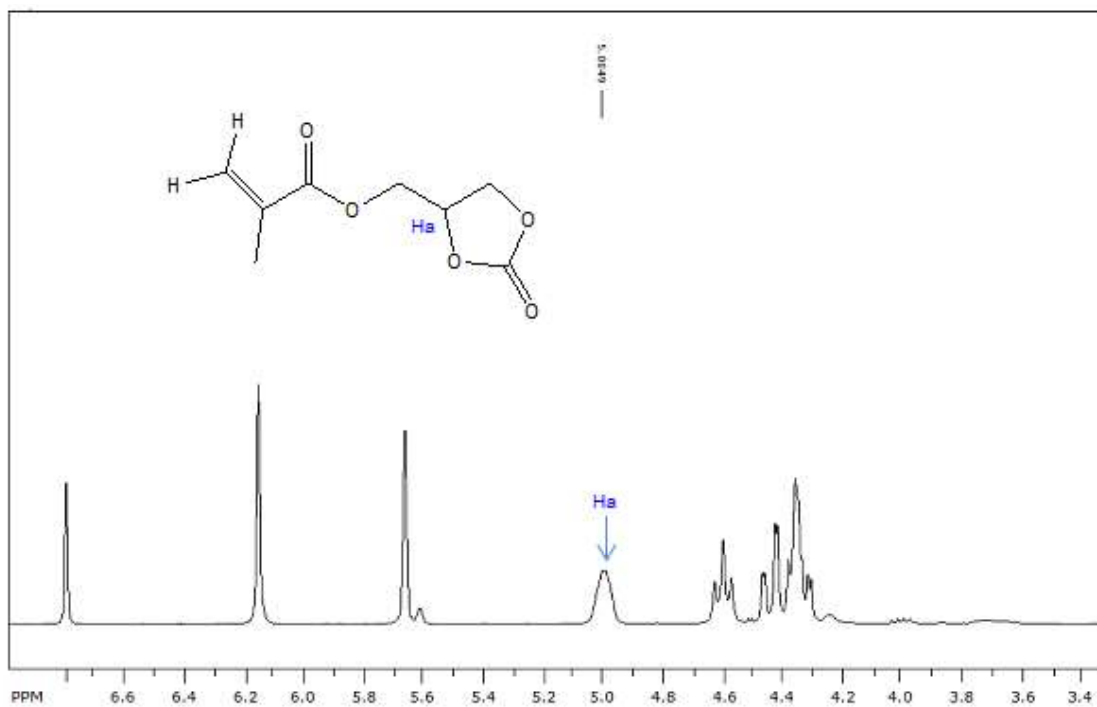


Figura 13: Espectro do carbonato de glicidil metacrilato.

A Figura 14 apresenta a atribuição de picos para OE e CE utilizado para o cálculo da conversão. Como a conversão foi de 96% o pico do epóxido é quase invisível.

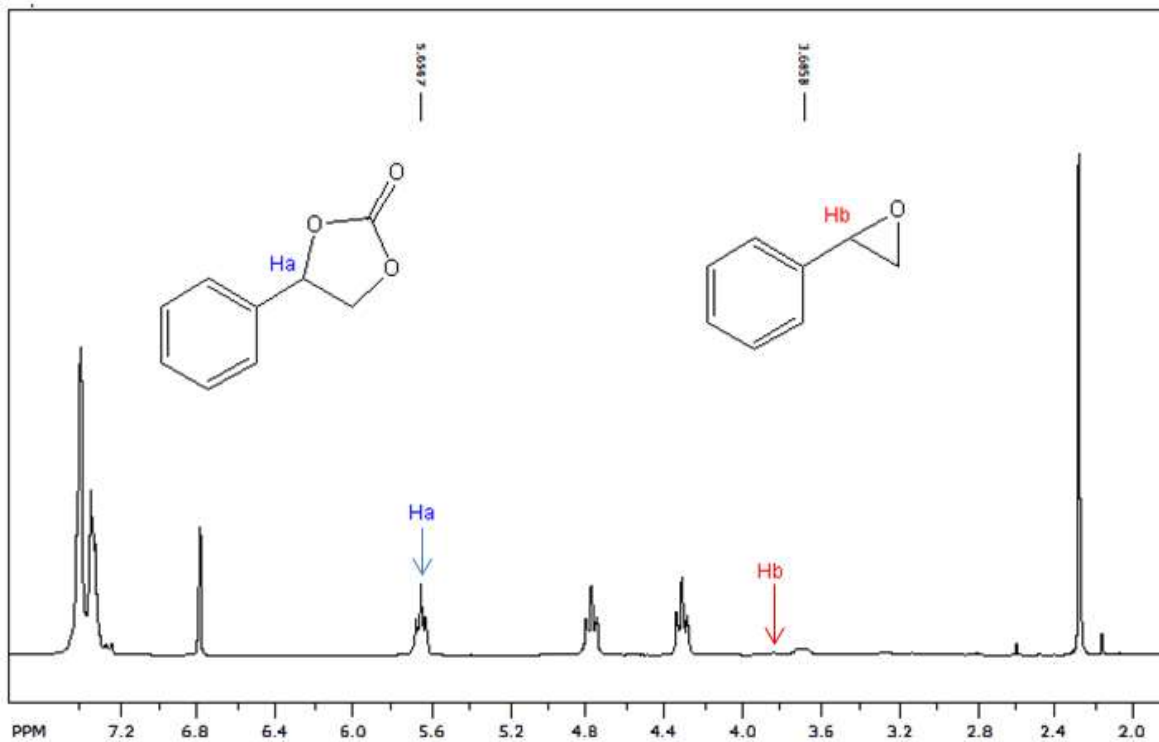


Figura 14: Espectro de OE e CE.

A Figura 15 apresenta atribuição de picos para o éter tBu de Glicidil e o seu carbonato cíclico correspondente, utilizado para o cálculo da conversão.

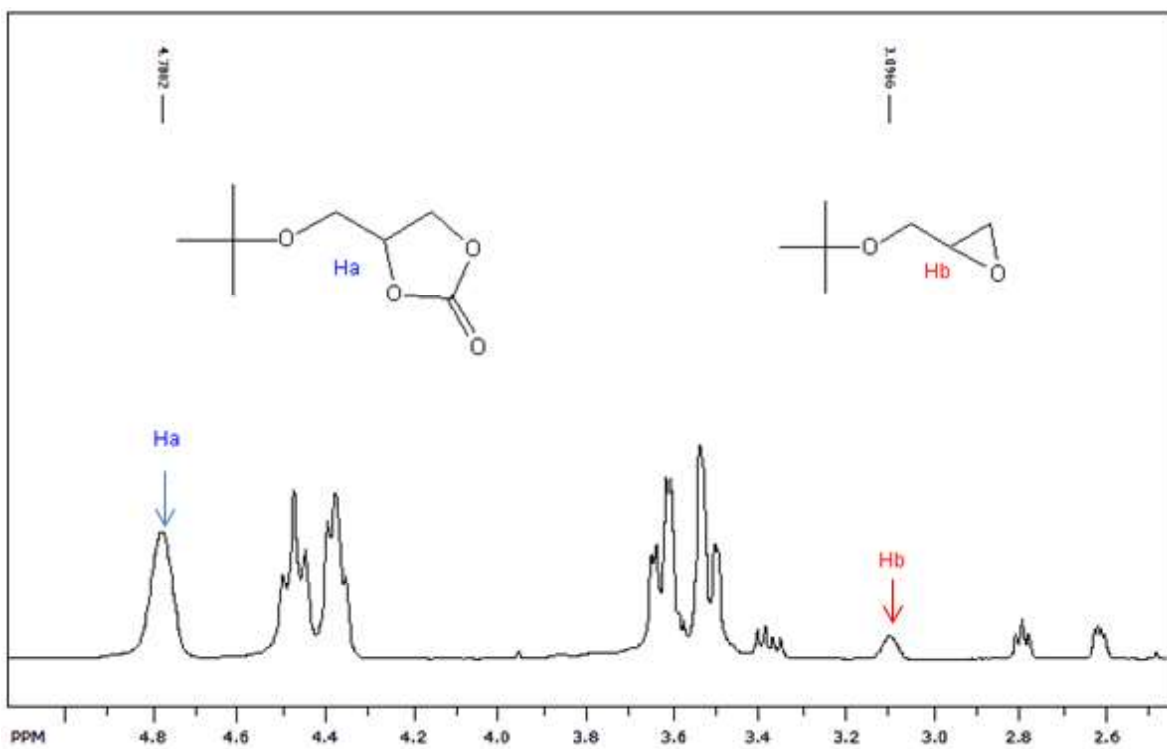


Figura 15: Espectro de éter tBu de Glicidil e o seu carbonato cíclico correspondente.

A Figura 16 apresenta a atribuição de picos para o éter de glicidil isopropil e o seu carbonato cíclico correspondente, utilizado para o cálculo da conversão.

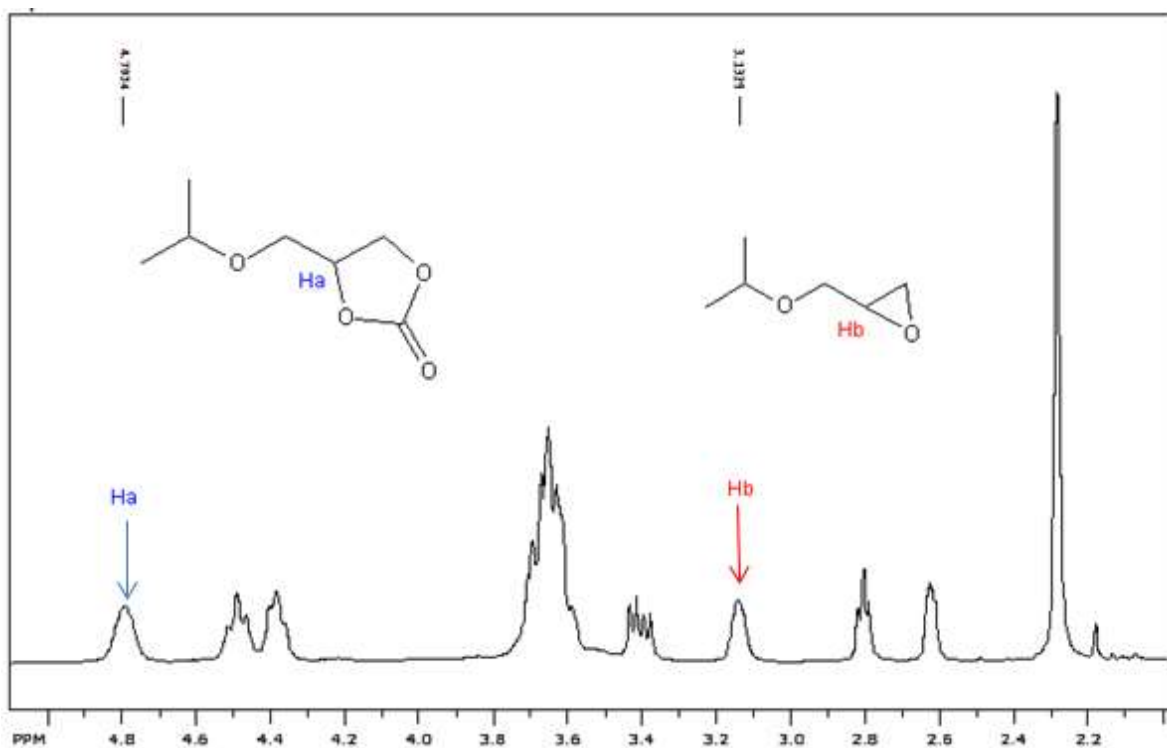


Figura 16: Espectro do éter de glicidil isopropil e o seu carbonato cíclico correspondente.

A Figura 17 apresenta a atribuição do pico para oxetano e seu correspondente carbonato cíclico, utilizado para o cálculo de conversão. Devido à baixa conversão do oxetano o pico do seu carbonato é quase invisível.

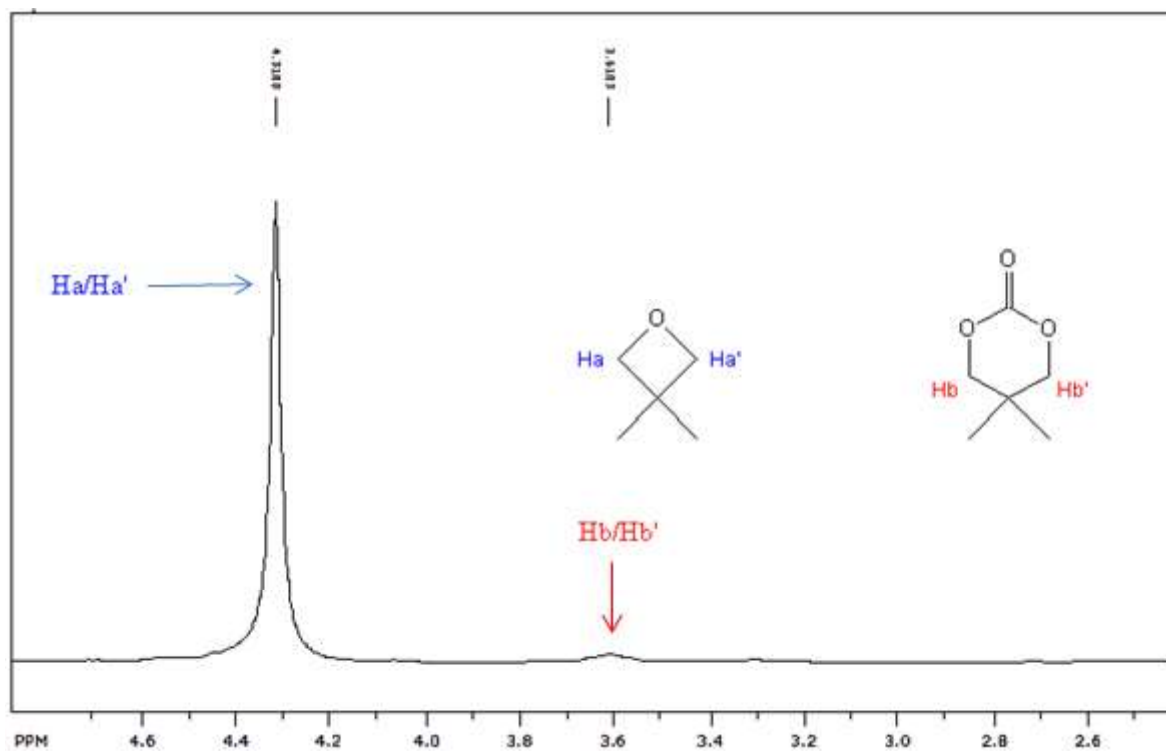


Figura 17: Espectro do oxetano e seu correspondente carbonato cíclico.

A Figura 18 apresenta a atribuição de picos para 1,2 epoxihexano e seu carbonato cíclico correspondente, utilizado para cálculo de conversão. Devido à alta conversão do epóxido (93%) o pico do carbonato de 1,2 epoxihexano é quase invisível.

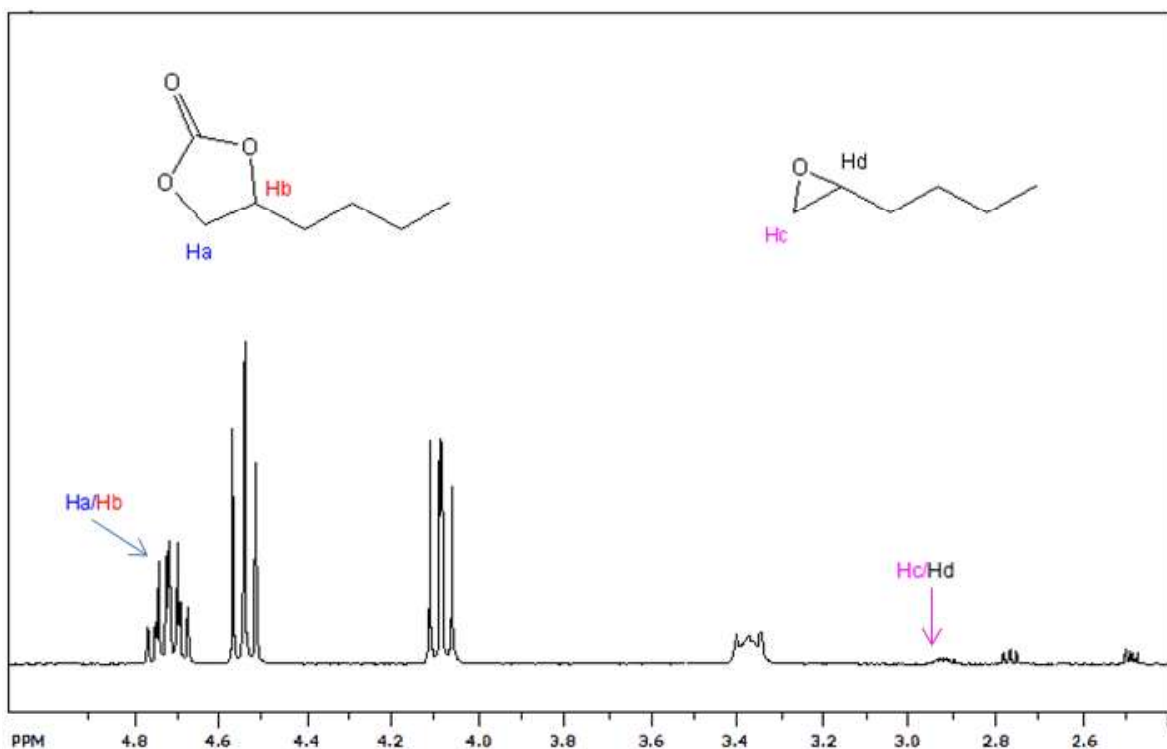


Figura 18: Espectro do 1,2 epoxihexano e seu carbonato cíclico correspondente.

A conversão de todos os epóxidos, com a exceção do VCHO, foram calculados da seguinte maneira:

$$\text{conversão} = 100 \times \frac{(\text{carbonato})}{(\text{carbonato} + \text{epóxido})}$$

Utilizando o software SpinWorks foi possível integrar as curvas de cada um dos componentes e realizar os cálculos demonstrados acima. Mesitileno foi usado como a substância padrão interna que permitiu a calibração das curvas ao integrar o pico em 6.78 ppm, que corresponde aos três hidrogênios presentes no anel aromático. A quantidade de mesitileno adicionado foi um quinto da quantidade de mols de epóxido de modo a não afetar a solubilidade da mistura.

O pico para trans-CCH é um pequeno sinal em 4.0 ppm e o sinal para o cis-CCH é um pico que aparece a 4.63 ppm, significando que esse último sobrepõe o pico que corresponde ao pico da cadeia polimérica. Contudo, isso não afeta os cálculos já que em ambos os casos a quantidade de átomos de hidrogênio representadas é a mesma: dois.

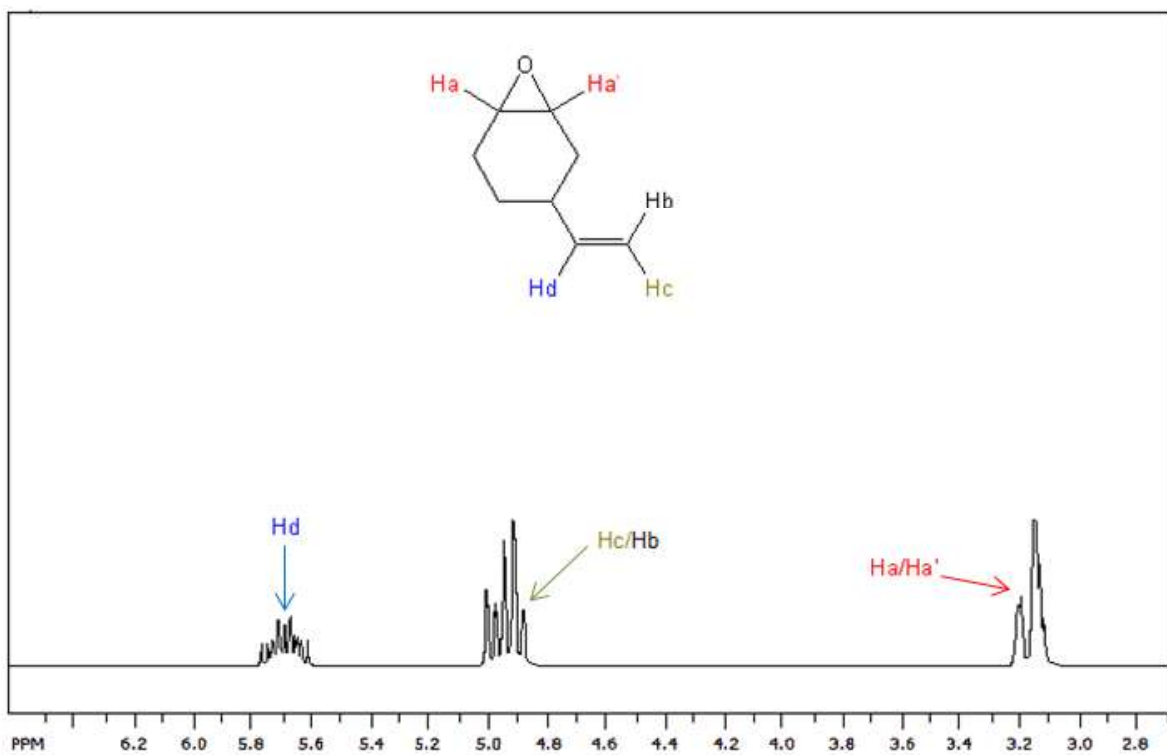


Figura 19: Espectro do VCCHO.

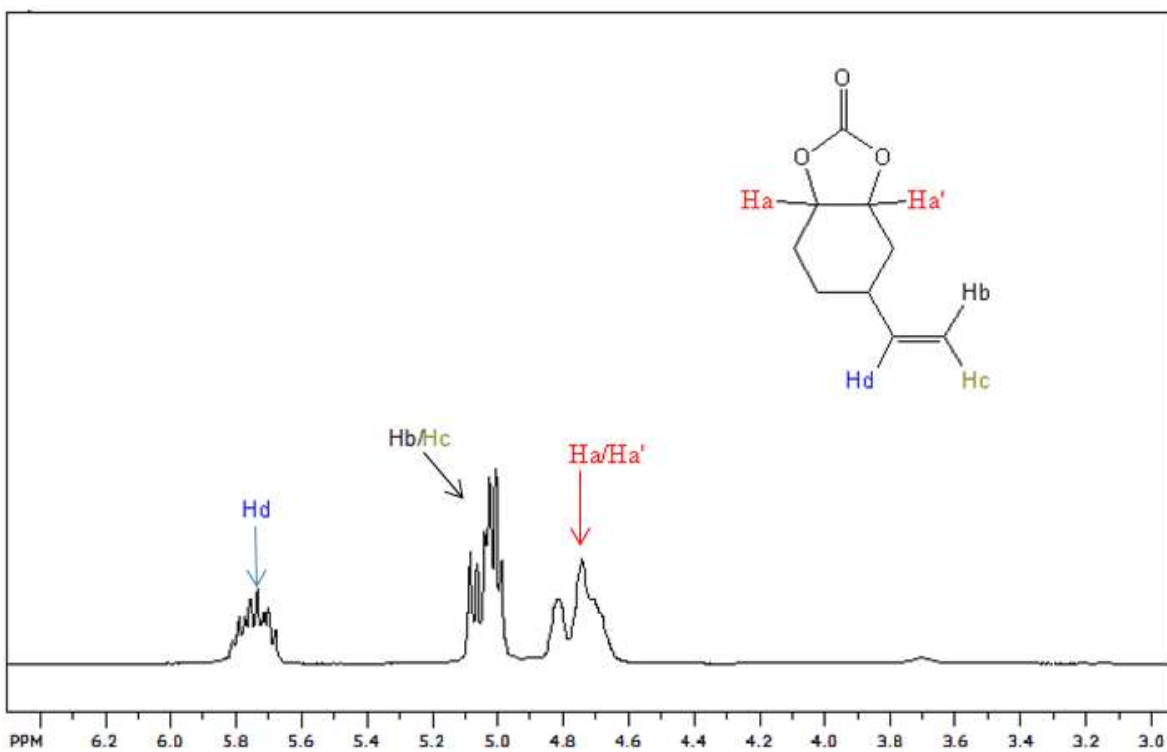


Figura 20: Espectro do CCVCH.

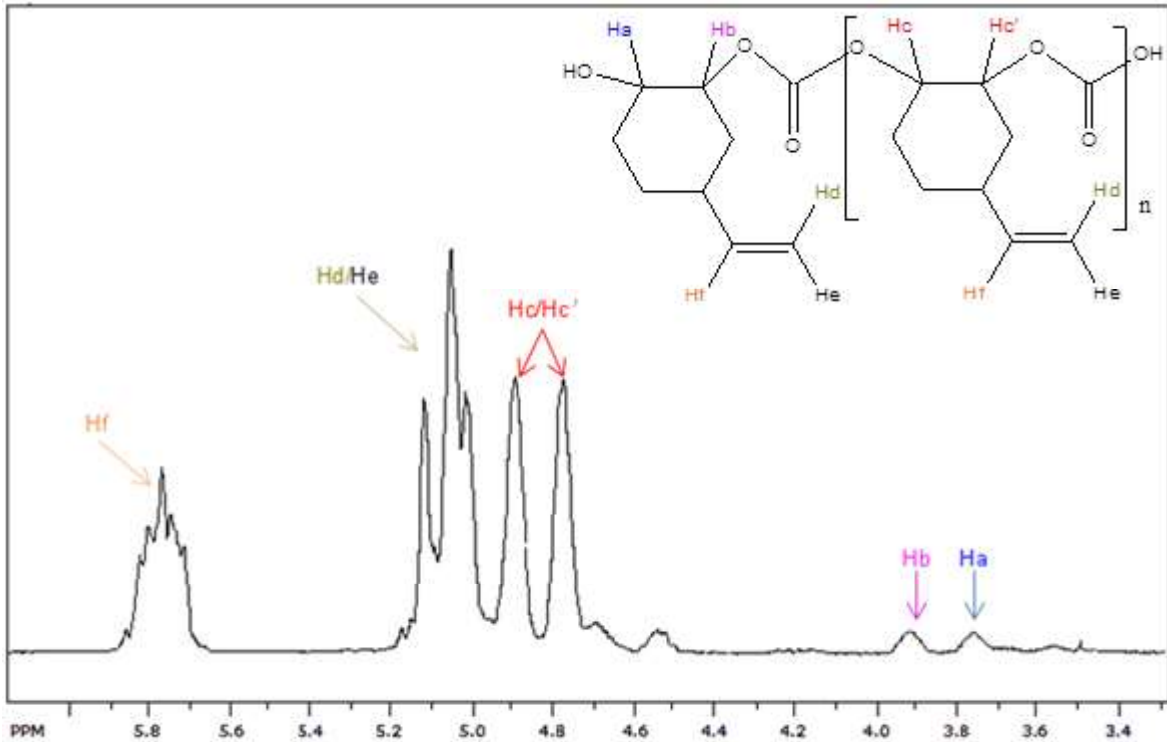


Figura 21 Espectro do PCVCH.

Devido a intensa sobreposição de curvas em 5.0 e 4.6 ppm observado no espectro da RMN do VCHO e seus produtos, não foi possível distinguir as curvas entre os produtos. Por esse motivo, a conversão de substrato foi calculada baseada na substância padrão interna.

$$\text{conversão} = 100 \times \frac{(\text{mesitileno} \times 5 - \text{epóxido})}{(\text{mesitileno} \times 5)}$$

A quantidade de mesitileno foi multiplicada por 5 devido ao fato dessa substância ter sido adicionada à mistura da reação a 20% do volume do epóxido.

Os valores da integração de todos os picos foram divididos pelo número de hidrogênios aos quais eles correspondem: os picos correspondentes ao mesitileno foram divididos por três e os outros picos por seus correspondentes números de átomos de hidrogênio, como mostrado nas figuras acima.

Com o espectro da RMN também é possível calcular a unidade de repetição para o PCCH.

$$Y_P = C \times S_P \quad ; \quad Y_{CC} = C \times S_C - Y_{Ct} \quad ; \quad A = \frac{Y_P}{Y_P + Y_{CC}}$$

Y_P : Conversão de Policarbonato

C : Conversão

Y_{Ct} : Conversão de Carbonato Cíclico-trans

S_C : Seletividade para Carbonatos Cíclicos

Y_{Cc} : Conversão de Carbonato Cíclico-cis

S_P : Seletividade para Policarbonatos

Para se obter o valor de UN é necessário multiplicar a integração do pico a 4.63 ppm por “A” e dividir esse valor pela média da integração dos picos a 3.56 e 4.4 ppm. É importante reforçar que a conversão de carbonato cíclico-trans é obtida diretamente pelo espectro da RMN, dado pela pequena curva a 4.0 ppm.

A presença de ligações de éter nos produtos poliméricos de OCH e VCHO são representadas por picos amplos a 3.45 ppm. Como isso não foi observado, podemos concluir que os polímeros formados não apresentaram quantidades significativas de ligações de éter.

3.2 Análise FTIR

As amostras para análise FTIR eram realizadas moendo uma gota do produto junto com KBr em uma pequena tigela de mármore. Um espectro FTIR era obtido utilizando um espectrômetro Bruker IFS66v/S e analisado com o software OPUS. Esse espectro é importante para o cálculo da seletividade da reação.

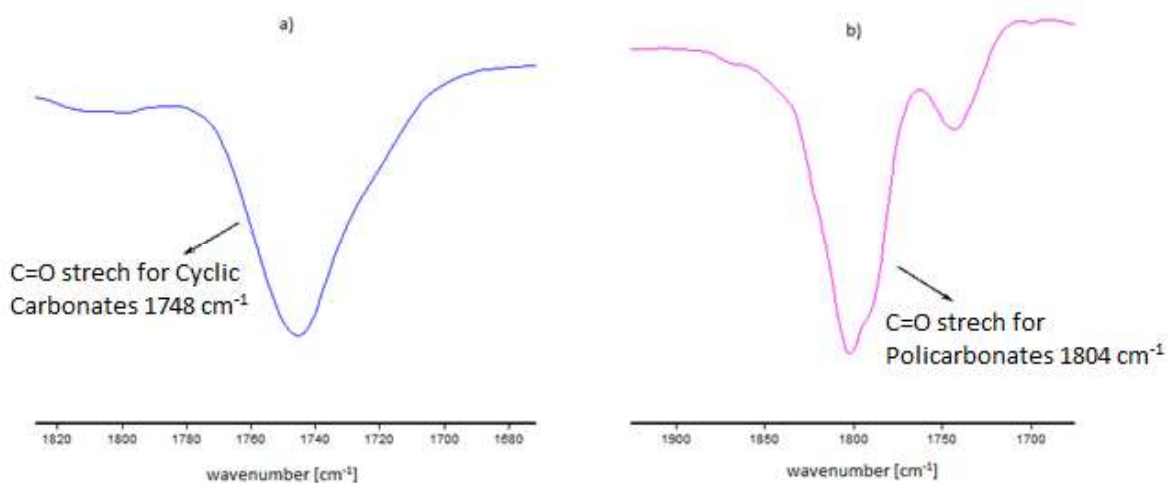


Figura 22: (a) Espectro FTIR para uma reação com alta seletividade para Carbonatos Cíclicos. (b) Espectro FTIR para uma reação com alta seletividade para polycarbonatos.

A seletividade para as reações com CHO e VCHO foram obtidas da seguinte maneira:

$$A_p = \log\left(\frac{T_b}{T_p}\right) ; A_c = \log\left(\frac{T_b}{T_c}\right) ; s_p = 100 \times \frac{A_p}{(A_p + A_c)}$$

T_b : Valor da transmitância para a linha de base escolhida.

T_p : Valor da transmitância da curva do copolímero.

T_c : Valor da transmitância para a curva do carbonato cíclico.

3.3 Análise GPC

O primeiro passo consiste em purificar o material polimérico removendo todos os outros componentes da mistura: catalisador, co-catalisador, clorofórmio-d e epóxido não reagido. Enquanto a mistura do produto era mexida com auxílio de uma barra magnética uma mistura ácida de metanol (1M HCl em metanol) era adicionada, provocando a precipitação do polímero. A mistura ácida era preparada misturando 8.21g de ácido clorídrico 37% com 100ml de metanol. A precipitação completa do copolímero só se dava com a adição de algumas gotas de ácido clorídrico 37% puro até que a mistura ficasse clara. O sobrenadante era removido com uma pipeta de vidro e devidamente descartada. Após a primeira remoção do material sobrenadante se adicionava metanol puro para garantir a dissolução dos copolímeros de cadeia curta, que também era removido com o auxílio de uma pipeta de vidro e devidamente descartado. O restante era submetido a um processo de secagem por uma noite em linha Schlenk. Em alguns casos não se observou nenhuma precipitação, indicando que todos os polímeros formados foram de cadeias curtas.

De modo a preparar a amostra para análise 20 mg do material polimérico eram diluídos em 1 ml de THF e filtrados com um filtro de 20 μm . As medições de GPC eram realizadas em um equipamento Shimadzu 10^a equipado com uma coluna-D misturada: 5 μm (a um comprimento de onda de 250 nm). THF era utilizado como eluente. O instrumento era calibrado com padrões de poliestireno.

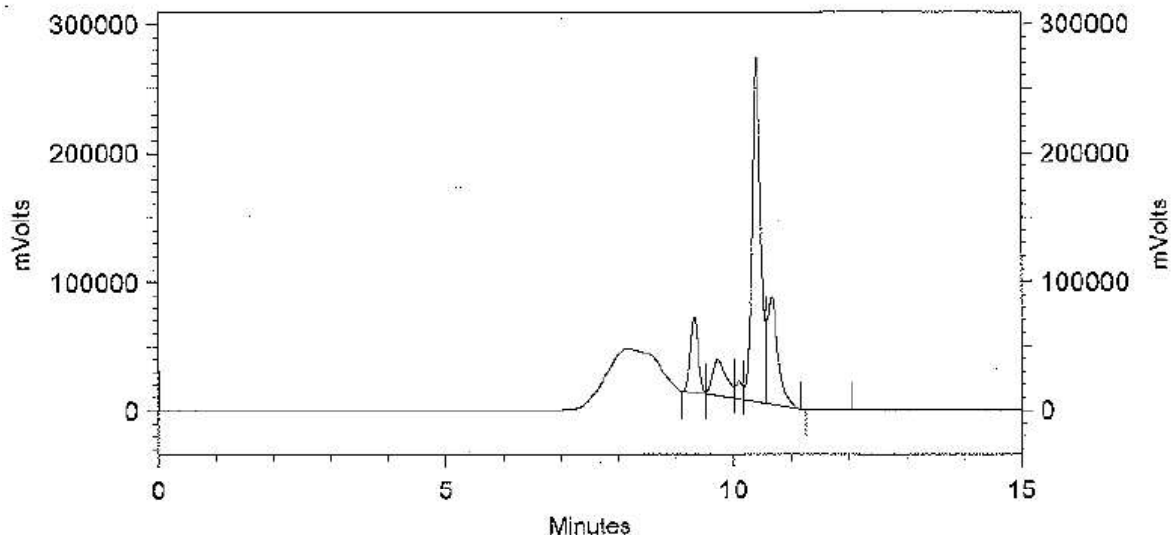


Figura 23: Espectro do PCVCH obtido com o catalisador FeCl na presença de PPNCI a uma razão de 1:1 durante 18 h. Essas medidas davam o número da média do peso molecular e o índice de polidispersão do policarbonato obtido.

4. Catalisador FeX

4.1 Síntese

Para se preparar a estrutura do ligante uma solução aquosa de 2-tert-butil-4-tert-butilfenol, 2 aminometilpiridina e formaldeído era preparada, a uma razão de 2:1:2 de cada componente respectivamente. A mistura era então agitada e mantida sob refluxo durante 12 horas, sendo separada por filtração e limpa com metanol. Para se obter a estrutura cristalina final o produto era misturado com éter dietílico, aquecida e vagorosamente resfriada.

Para se obter o catalisador FeCl final, o ligante era adicionado à solução anídrica de FeCl₃ em metanol, a uma razão de 1:1, levando a formação de uma solução azul. A essa solução se adicionava trietilamina, a uma razão de 2:1, que era em seguida submetida a refluxo. O solvente era removido aquecendo-se toda mistura e submetendo-a a vácuo com o rotavap. Ao produto remanescente se adicionava Tolueno e se agitava a mistura por 15 minutos, que era em seguida filtrada com Sílica. O produto final era obtido através da remoção do Tolueno com rotavap.

O mesmo procedimento era utilizado para síntese do catalisador FeBr. A única diferença era a utilização do material anídrico FeBr₃ ao invés do FeCl₃. Nesse caso, o catalisador era

preparado na caixa isolante sob pressão de argônio para evitar a contaminação com umidade.

Essas sínteses foram realizadas seguindo procedimentos publicados [66,67].

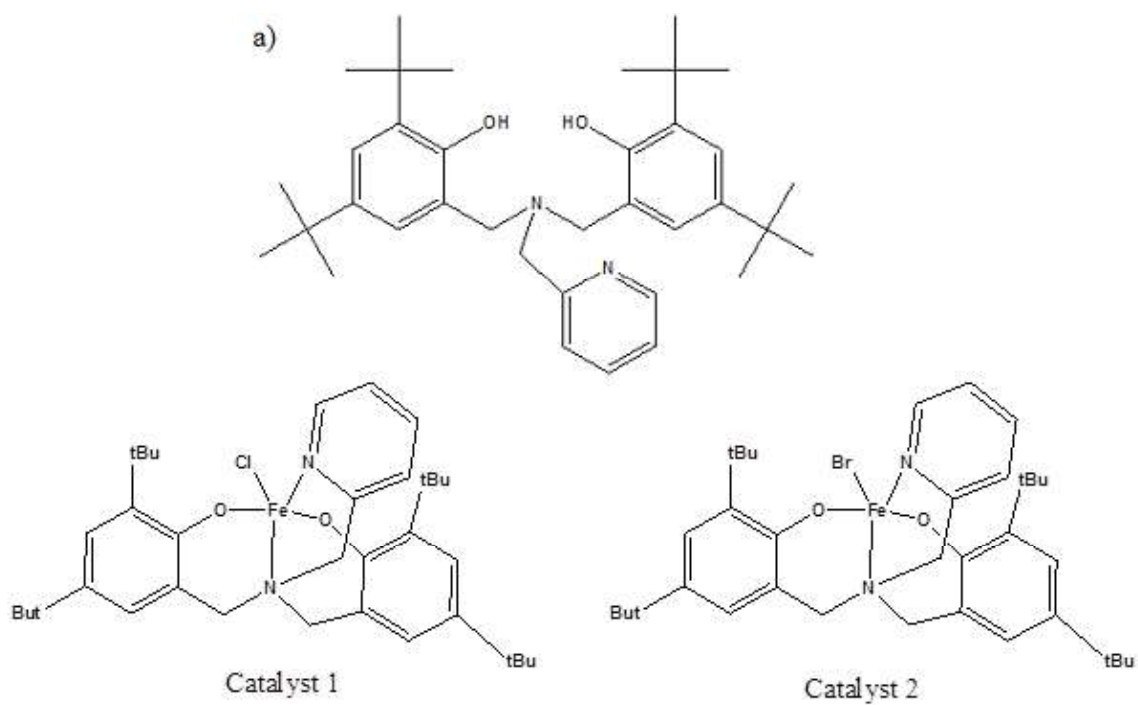


Figura 24: a) Estrutura do Ligante. b) Estrutura do FeCl. c) Estrutura do FeBr.

4.2 Caracterização

4.2.1 Caracterização por FTIR

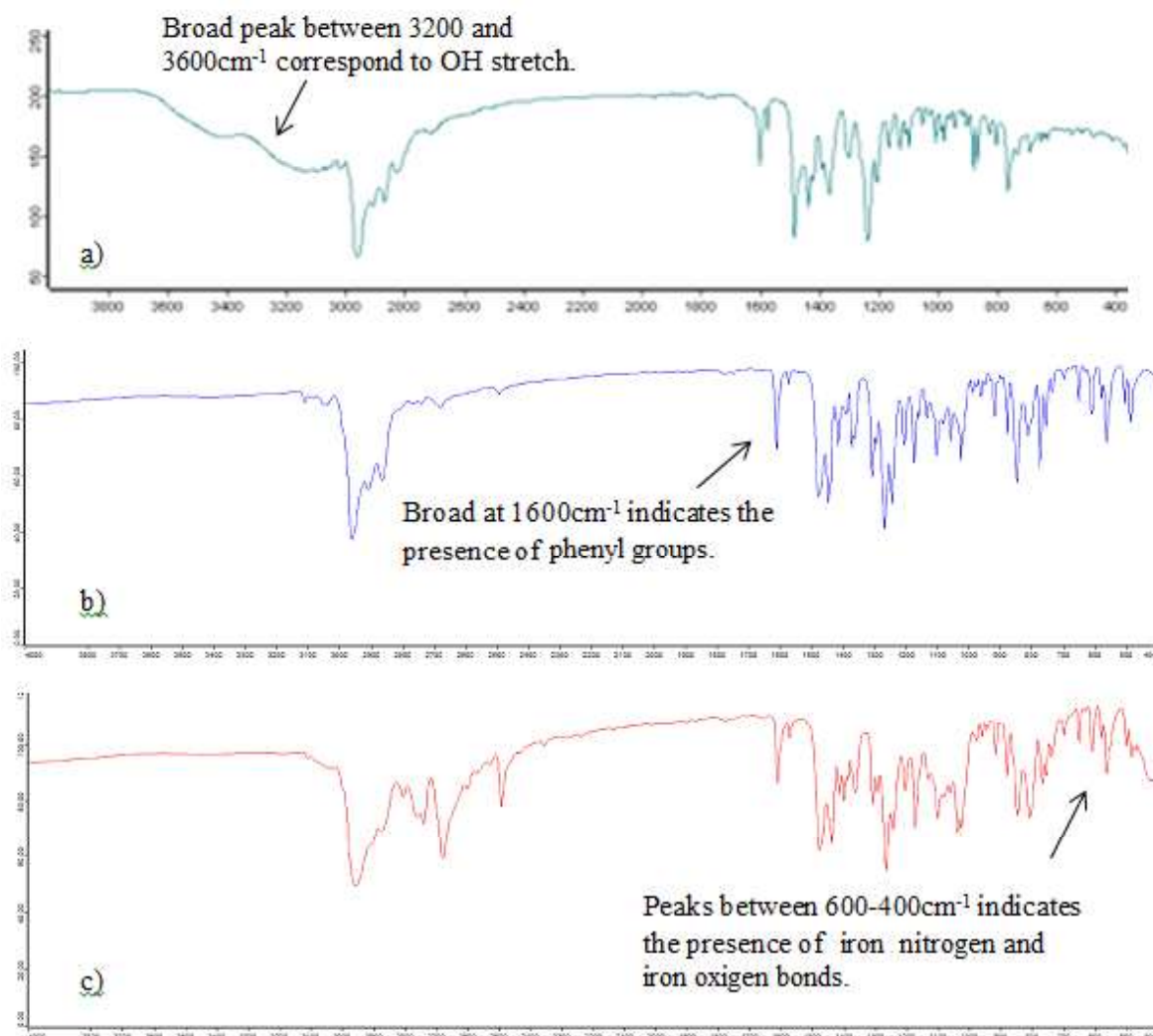


Figura 25: Espectro FTIR do: a) ligante; b) catalisador 1; c) catalisador 2.

A curva ampla entre 3200-3600cm⁻¹ corresponde ao grupo OH do ligante. O desaparecimento desta curva e a presença de sinais entre 400-600cm⁻¹, que indicam a presença de ligações entre ferro e nitrogênio e ferro e oxigênio, no espectro do catalisador, são fortes indicadores de que houve a formação do catalisador. A presença de sinais entre 2500-2800cm⁻¹ no espectro do catalisador 2 indica a presença de impurezas, como trietilamina, no material sintetizado.

4.2.2 Caracterização por ^1H RMN

A Figura 26 apresenta o espectro de RMN da estrutura do ligante. 1) Pico correspondente ao hidrogênio da hidroxila do fenol. 2) Picos correspondentes aos hidrogênios no anel do grupo do fenol e da piridina. 3) Picos correspondentes aos hidrogênios dos grupos CH_2 . 4) Picos correspondentes aos hidrogênios dos grupos tBu.

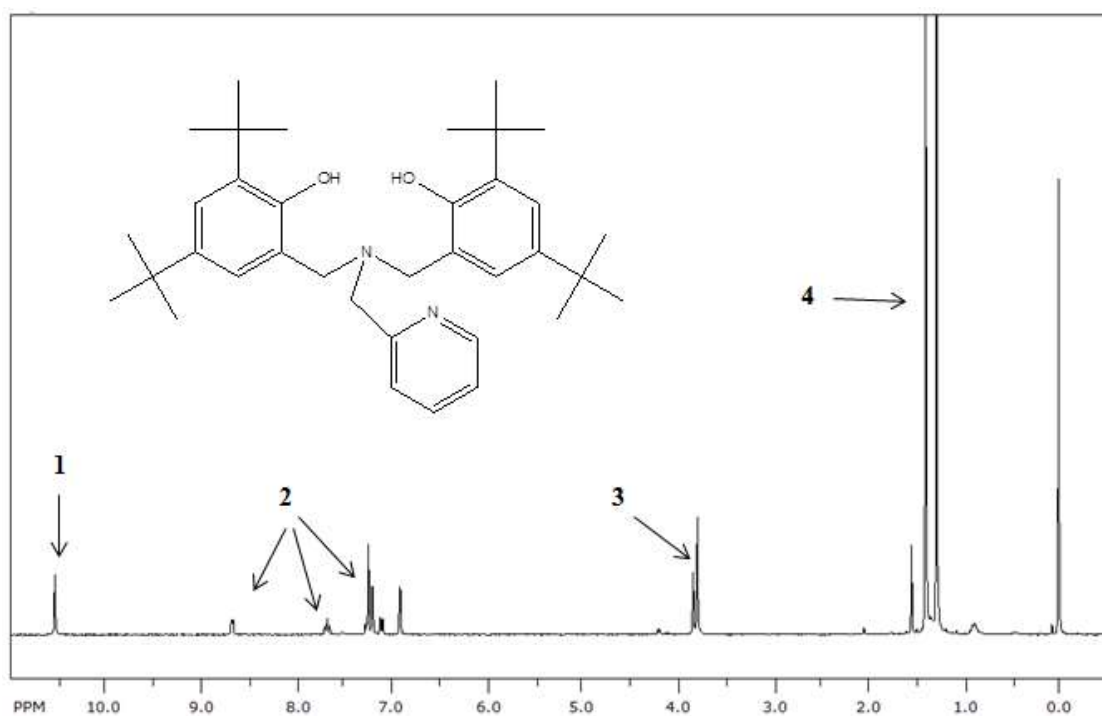


Figura 26: Espectro de RMN da estrutura do ligante.

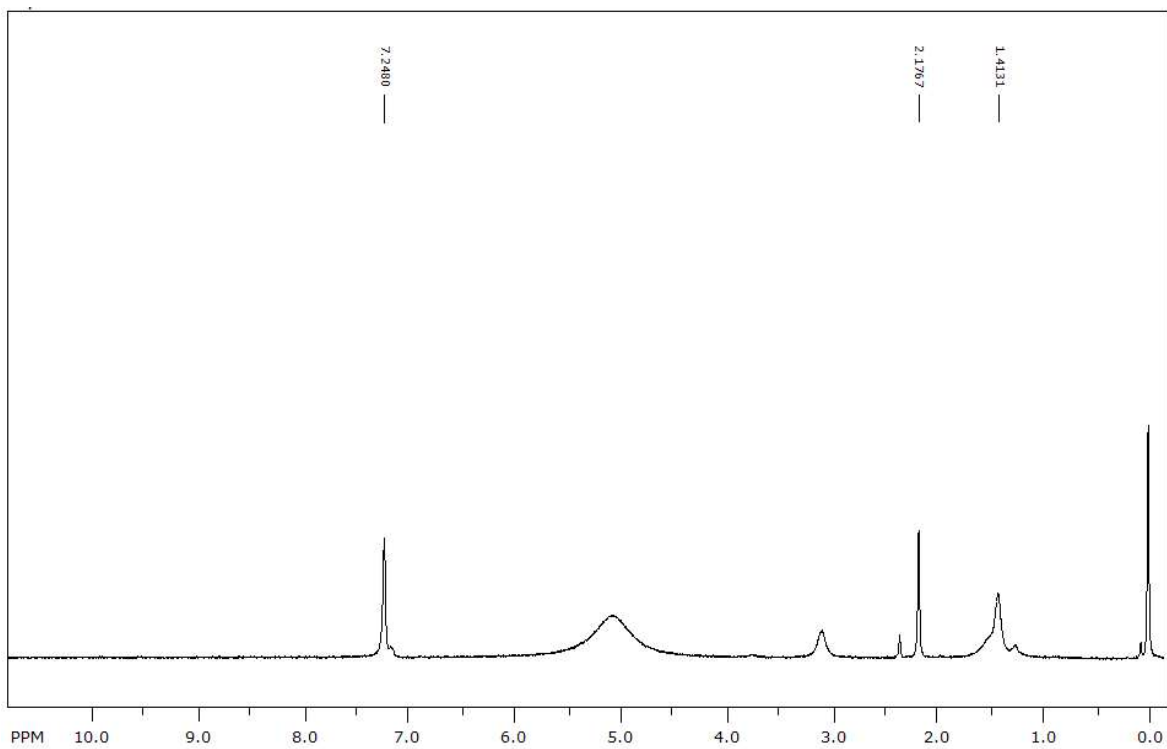


Figura 27: Espectro da RMN do catalisador 1.

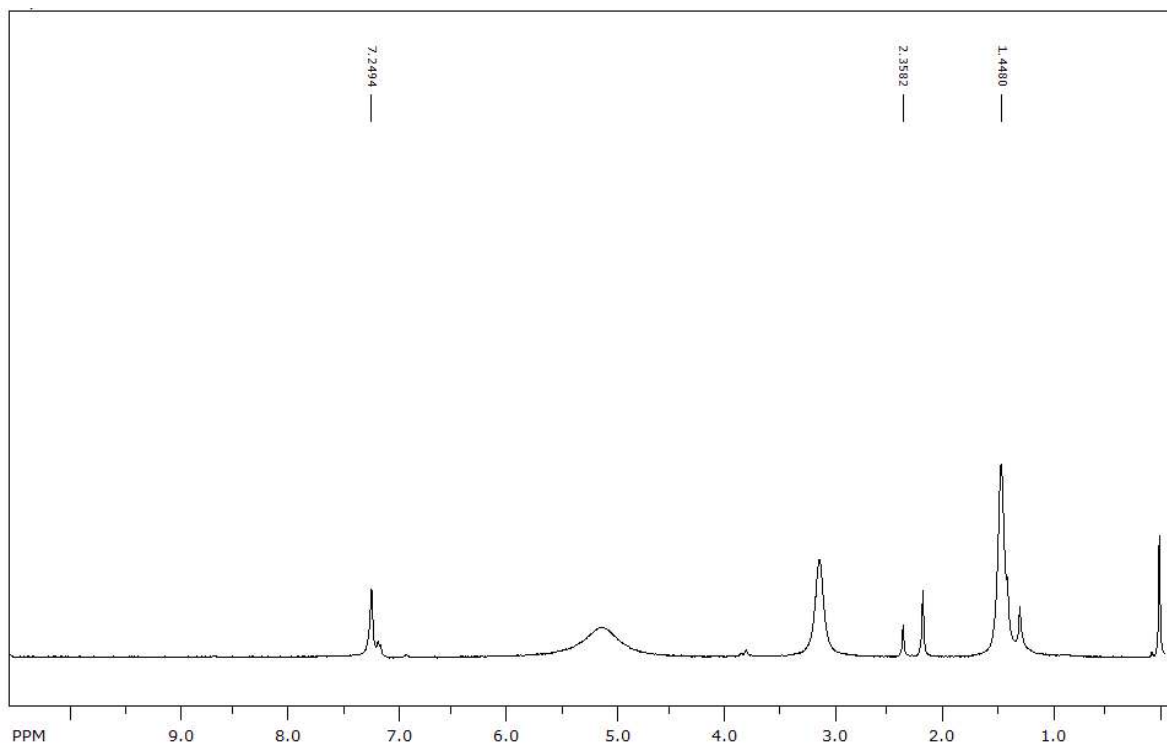


Figura 28: Espectro da RMN do catalisador 2.

Com a RMN de próton é possível observar o desaparecimento do pico correspondente ao hidrogênio da hidroxila do grupo fenol. A curva ampla em 5.0ppm corresponde aos

hidrogênios nos grupos piridina e fenil. Os picos a 3.0ppm correspondem aos hidrogênios nos grupos CH₂ e os picos entre 2.5ppm e 1.0ppm correspondem aos hidrogênios nos grupos tBu. É preciso levar em consideração que os resultados desse teste são afetados pelas propriedades magnéticas do ferro, o que torna essa análise extremamente difícil.

4.2.3 Caracterização por UV-Vis

Essa análise foi realizada pelo grupo de alunos anterior que também sintetizou o catalisador 1. A energia mais baixa de LMTC para esse catalisador com diferentes solventes são: metanol – 607(1097); acetonitrila – 496(1110), 332(1840); THF – 530(940), 335(1910); Tolueno – 500 (1000), 327 (1840).

A energia LMTC mais baixa para o catalisador 2 com diferentes solventes são as seguintes: metanol – 602(2120), 345(2650); acetonitrila – 502(1600), 405(1690), 339(2630); THF – 543(1980), 346(3490); Tolueno – 503(1600), 409(1870), 340(2670).

III. Discussão dos Resultados

1. Catalisador FeX

1.1 Efeitos da facilidade de saída e nucleofilicidade do co-catalisador

A escolha correta do co-catalisador é um dos aspectos fundamentais de uma reação catalítica entre CO₂ e epóxidos: suas características terão um papel fundamental no resultado final da reação (seção 3.2, parte I). Uma alta nucleofilicidade irá resultar em um ataque nucleofílico mais eficiente, portanto uma abertura do anel do epóxido mais eficiente. Portanto, uma nucleofilicidade mais alta terá um impacto benéfico na reação, dado que a abertura do anel é o passo determinante de taxa da reação [18]. A facilidade (ou não) do nucleófilo de se desprender da cadeia de carbono irá influenciar a seletividade da reação: nucleófilos que não se desprendem facilmente são capazes de se coordenar de maneira mais eficiente à cadeia crescente de copolímeros, favorecendo a formação desse produto. De maneira correspondente, o nucleófilo cuja coordenação à cadeia carbônica não for tão eficiente irá gerar carbonatos cíclicos mais facilmente.

Essas características podem ser analisadas pela comparação entre resultados de reações realizadas com o mesmo epóxido, catalisador e co-catalisador com a mesma estrutura, mas nucleófilos diferentes.

Entrada	Cat (mol%)	Co-Cat	Co-Cat (mol%)	Conversão	Seletividade (PC)	Seletividade (CC)	TON
1	1	Bu ₄ NBr	1	44	64	36	44
2	1	Bu ₄ NCl	1	20	85	15	20

Tabela 2: Tempo de reação 3hrs; pressão 80bar; temperatura 85°C; catalisador 1; epóxido VCHO.

O bromo tem um raio atômico maior que o cloro, o que facilita a doação de elétrons. Essa característica torna o bromo mais nucleofílico do que o cloro. Porém, por ter um raio atômico menor, o cloro consegue manter a sua ligação com a crescente cadeia carbônica de forma mais eficiente, ou seja, sua capacidade de desprender da cadeia é menor. Isso é bem ilustrado na tabela 2: a conversão é 24% maior para Bu₄NBr, mas a seletividade para copolímeros é 21% maior quando Bu₄NCl é usado.

A reação entre o reagente e o nucleófilo pode ser intensificada através da mudança da estrutura do co-catalisador: uma estrutura catiônica mais volumosa reduz a interação entre o ânion e o núcleo, o que melhora a nucleofilicidade do nucleófilo e reduz a sua capacidade de desprendimento. Isso pode ser observado através da realização de reações com co-catalisadores que tem estruturas diferentes e o mesmo nucleófilo.

Entrada	Cat (mol%)	Co-Cat	Co-Cat (mol%)	Conversão	Seletividade (PC)	Seletividade (CC)	TON
1	0.5	Bu ₄ NCl	0.5	34	91	9	68
2	0.5	PPNCl	0.5	54	88	12	108

Tabela 3: Tempo de reação 18hrs; pressão 80bar; temperatura 60°C; catalisador 1; epóxido VCHO.

Pode ser observado na tabela 3 que o PPNCl é mais eficiente do que o Bu₄NCl; comportamento que é atribuído à maior nucleofilicidade do cloro quando PPNCl é o co-catalisador. A estrutura mais volumosa do PPNCl (Figura 6) aumenta a taxa de abertura do anel do epóxido, explicando assim a maior conversão obtida com esse co-catalisador. A seletividade, contudo, é a praticamente a mesma para ambos co-catalisadores neste caso, indicando que a capacidade de desprendimento do nucleófilo não foi afetada pela mudança na estrutura do co-catalisador.

1.2 Efeitos da Razão entre catalisador e co-catalisador

O co-catalisador exerce um papel de extrema importância nas reações realizadas ao longo desse estudo, pois ele reduz enormemente a quantidade de catalisador necessária para que a reação ocorra. Será explicado mais à frente que os catalisadores são capazes de promover a reação em questão quando aplicados em grandes proporções. Apesar disso, uma quantidade excessiva de co-catalisador pode forçar a ruptura da ligação metal carbônica e levar ao fechamento do anel, favorecendo a formação de carbonatos cíclicos.

Entrada	Cat (mol%)	Co-Cat	Co-Cat (mol%)	Conversão	Seletividade (PC)	Seletividade (CC)	Razão Nu:Fe	TON
1	0.5	Bu ₄ NBr	0.5	31	48	52	2	62
2	0.5	Bu ₄ NBr	1	38	33	67	3	76
3	0.5	Bu ₄ NBr	5	89	0	100	11	178

Tabela 4: Tempo de reação 3hrs; pressão 80bar; temperatura 85°C; catalisador 1; epóxido CHO.

A tabela 4 exemplifica esse fenômeno de maneira muito clara: ao manter a concentração de catalisador constante e adicionando o co-catalisador em dobro a seletividade para copolímeros sofre uma queda significativa, de 48% para 33% (entradas 1 e 2, respectivamente). Quando a concentração de co-catalisador é dez vezes maior do que a de catalisador a reação forma carbonatos cíclicos de maneira exclusiva.

A razão de nucleófilos para ferro é apresentada na tabela 4 de modo a reforçar que a quantidade de nucleófilos sempre será maior ou igual, no caso de o catalisador ser aplicado sozinho, à quantidade de sítios catalíticos disponíveis. Isso implica uma dificuldade em se atingir exclusividade na formação de policarbonatos.

1.3 Efeitos da estrutura do epóxido

Na primeira parte desse trabalho foi explicado que a estrutura do epóxido também tem influência sobre a atividade catalítica (seção 3.3, parte I). Epóxidos com poucos entaves ao redor do seu anel são mais fáceis de serem convertidos por terem maior disponibilidade para o ataque nucleofílico. Além disso, a natureza dos grupos presentes na estrutura do epóxido podem influenciar a preferência por um determinado produto. Com o objetivo de se entender melhor o desempenho do catalisador em questão, foram realizadas uma série de experimentos com diversos epóxidos, apresentados a seguir.

Entrada	Epóxido	Cat (mol%)	Co-Cat	Co-Cat (mol%)	Conversão	U.N.	Seletividade (PC)	Seletividade (CC)	TON
1	OCH	0.5	Bu ₄ NBr	0.5	31	2.5	48	52	62
2	OCH	0.5	Bu ₄ NBr	1	38	1.3	33	67	76
3	VCHO	0.5	Bu ₄ NBr	0.5	26	-	57	43	52
4	VCHO	0.5	Bu ₄ NBr	1	31	-	47	53	62
5	A	0.5	Bu ₄ NBr	0.5	100	-	-	100	200
6	OE	0.5	Bu ₄ NBr	0.5	96	-	-	100	192
7	B	0.5	Bu ₄ NBr	0.5	88	-	-	100	176
8	C	0.5	Bu ₄ NBr	0.5	56	-	-	100	112
9	D	0.5	Bu ₄ NBr	0.5	7	-	-	100	14
10	E	0.5	Bu ₄ NBr	0.5	0	-	-	-	0
11	F	0.5	Bu ₄ NBr	1	0	-	-	-	0
12	G	0.5	Bu ₄ NBr	1	0	-	-	-	0
13	F	1	PPNCl	5	0	-	-	-	0
14	G	1	PPNCl	5	0	-	-	-	0

Tabela 5: Tempo de reação 3hrs; pressão 80bar; temperatura 85°C; catalisador 1.

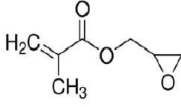
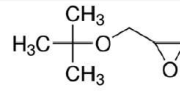
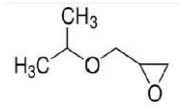
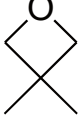
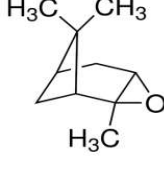
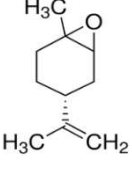
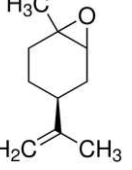
A	B	C	D	E	F	G
Glicidil Metacrilato	Tert-butil éter glicidílico	Isopropil éter glicidílico	Oxetano	Óxido α -Pineno	(+) Óxido de Limoneno	(-) Óxido de Limoneno
						

Figura 29: Estrutura dos epóxidos utilizados.

Esses resultados levaram a conclusões importantes que influenciaram experimentos futuros. A primeira observação importante é que os únicos substratos que geraram policarbonatos foram OCH e VCHO. A rigidez adquirida pela estrutura do ciclohexeno na formação do carbonato cíclico dificulta a sua formação e favorece a formação de policarbonatos [8].

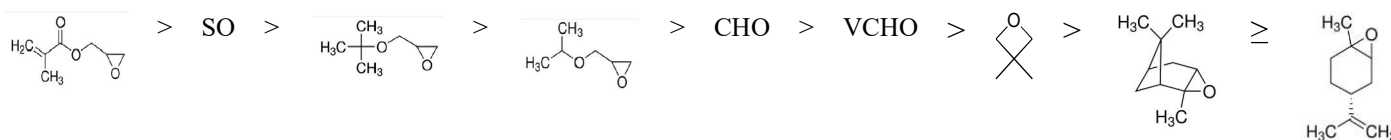


Figura 30: Resultado do desempenho da reação com diferentes epóxidos em ordem crescente do mais para o menos reativo.

A tendência observada a partir desses resultados é a seguinte: quanto menor o impedimento ao redor do anel do epóxido maior o desempenho da reação. O ataque nucleofílico é facilitado quando o epóxido não apresenta muitos entraves ao redor do seu anel, aumentando assim a taxa da reação e, portanto, obtém-se uma conversão de substrato mais alta. Os dois átomos de oxigênio presentes na estrutura do glicidil metacrilato induz o ataque nucleofílico no carbono mais disponível, resultando na maior conversão entre todos os epóxidos (entrada 5, tabela 5). O OE é o segundo substrato mais reativo (entrada 6, tabela 5). O grupo fenil do OE, por atrair elétrons, forma um intermediário metal carbonato que favorece o fechamento do anel, tornando essa substância mais suscetível a formação de carbonatos cíclicos (seção 3.3, parte I). O tert-butil éter glicidílico e o isopropil éter glicidílico tem estruturas muito similares, porém o segundo converteu 32% menos epóxido do que o primeiro (entradas 7 e 8 da tabela 5, respectivamente). Dar uma explicação acurada para essa grande diferença de

reatividade não faz parte do escopo desse trabalho, mas demonstra que até pequenas mudanças podem ter efeitos significativos no resultado final da reação.

A baixa rigidez do oxetano representa uma dificuldade na reação com o CO_2 porque dificulta a etapa de abertura do anel. Isso é ilustrado pela baixa reatividade da entrada 9 na tabela 5.

Existe um grande interesse em se reagir óxido de limoneno com CO_2 porque, diferentemente dos outros epóxidos, esse material pode ser produzido a partir de recursos biorenováveis [69]. Por esse motivo, dois experimentos foram realizados com cada um dos isômeros desse epóxido, sendo dois deles em maiores concentrações. Foi publicado que a presença do grupo metano tetraíl na vizinhança do anel do epóxido impõe uma grande dificuldade reativa, o que explica o insucesso nas tentativas de reagir óxido de limoneno e o óxido de α -pineno (entradas 10-14, tabela 5) [50].

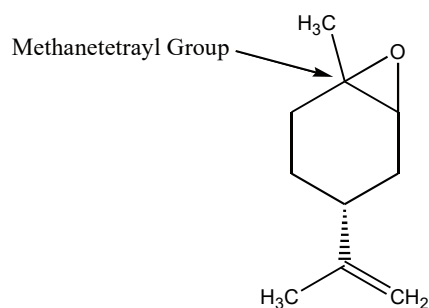


Figura 31: A presença do grupo metano tetraíl na vizinhança do anel do epóxido inibe a sua conversão.

É interessante observar que a 85°C a reatividade obtida com OCH é maior, apesar de a seletividade para copolímero ser mais alta com VCHO (comparar entradas 1 com 3 e 2 com 4, tabela 5). Para se entender melhor esse comportamento, foram realizados experimentos com temperaturas mais baixas e tempos de reação mais longos.

Entrada	Epóxido	Cat (mol%)	Co-Cat	Co-Cat (mol%)	Conversão	Seletividade (PC)	Seletividade (CC)	TON
1	OCH	1	PPNCl	0.2	41	84	16	41
2	VCHO	1	PPNCl	0.2	60	90	10	60
3	OCH	0.25	Bu ₄ NBr	0.25	6	78	22	24
4	OCH	0.5	Bu ₄ NBr	0.5	14	76	24	28
5	OCH	0.25	PPNCl	0.25	0	-	-	0
6	OCH	0.5	PPNCl	0.5	0	-	-	0
7	VCHO	0.25	Bu ₄ NBr	0.25	31	76	24	124
8	VCHO	0.5	Bu ₄ NBr	0.5	53	78	22	106
9	VCHO	0.25	PPNCl	0.25	36	89	11	144
10	VCHO	0.5	PPNCl	0.5	54	88	12	108

Tabela 6: Tempo de reação 18hrs; pressão 80bar; temperature 60°C; catalisador 1.

A 60°C a seletividade para copolímeros é alta para ambos os substratos, o que é de se esperar já que temperaturas mais baixas favorecem a formação desse produto (Figura 8). A reatividade do VCHO, contudo, é consideravelmente mais alta do que para o OCH (comparar entradas 1 e 2, tabela 6). Esse comportamento é reforçado pela baixa reatividade de OCH em comparação ao VCHO quando o catalisador e o co-catalisador são aplicados em baixas proporções (comparar entradas 3-6 com entradas 7-10 da tabela 6, respectivamente).

Essas considerações levam a conclusão de que o VCHO tem uma pré-disposição maior para formação de copolímeros do que o OCH. Os motivos para esse comportamento não são claros ainda. Foi especulado que o grupo vinil é capaz de interagir com o catalisador, o que inibiria o desligamento do carbonato intermediário do núcleo metálico reduzindo a taxa de fechamento do anel. Também se desenvolveu a hipótese de que o VCHO pode ser mais solúvel em scCO₂ do que o OCH, o que levaria a um aumento na pressão de CO₂ e, portanto, favoreceria a formação de copolímeros (ver seção 3.4, parte I). É importante reforçar que essas explicações são apenas hipóteses e que estudos mais aprofundados são necessários para melhor entender esse comportamento.

1.4 Efeitos do tempo de reação

Na tentativa de se aumentar a conversão de copolímeros o aumentou-se o tempo da reação.

Entrada	Tempo (hrs)	Cat (mol%)	Co-Cat	Co-Cat (mol%)	Conversão	Seletividade (PC)	Seletividade (CC)	M _n (PDI)	TOF
1	3	1	PPNCl	1	69	84	16	1197(1.12)	23
2	18	1	PPNCl	1	84	77	23	3784(1.41)	4.7

Tabela 7: Pressão 80bar; temperatura 85°C; catalisador 1; epóxido VCHO.

Comparando as entradas 1 e 2 da tabela 7 fica claro que um aumento no tempo de reação é benéfico para o crescimento do polímero. Além do já esperado aumento na conversão, houve um upgrade substancial no peso molecular do copolímero: M_n de 1197(PDI=1.12) e de 3784(PDI=1.14) após 3 horas e após 18 horas, respectivamente.

1.5 Efeito da presença de água

Três experimentos foram realizados para se entender melhor o efeito da água na reação.

Entrada	Quantidade de água (mol %)	Cat (mol%)	Co-Cat	Co-Cat (mol%)	Conversão	Seletividade (PC)	Seletividade (CC)	TON
1	0	0.5	Bu ₄ NBr	1	38	33	67	76
2	10	0.5	Bu ₄ NBr	1	7	0	100	14
3	50	0.5	Bu ₄ NBr	1	0	0	100	0

Tabela 8: Tempo de reação 3hrs; pressão 80bar; temperature 85°C; epóxido OCH; catalisador 1.

A queda de reatividade de 38%, quando não há adição de água (entrada 1, tabela 8), para 7% com 10% mol de água (entrada 2, tabela 8) e a ausência de produto quando se adiciona 50% mol de água (entrada 3, tabela 8) demonstra o efeito altamente prejudicial a atividade catalítica. É sabido que as moléculas de água são capazes de reagir com a cadeia polimérica crescente e desliga-la do núcleo metálico, inibindo o crescimento mesma e limitando a quantidade de unidades de repetição [6]. Adicionalmente, também existem registros que indicam que a água é capaz de interagir com o núcleo metálico e reduzir a reatividade do catalisador [46].

1.6 FeCl vs FeBr

Os nucleófilos na posição axial desses catalisadores tem a função de aumentar a densidade eletrônica ao redor do núcleo metálico de modo a aumentar a taxa de abertura do anel do epóxido. A síntese do complexo diamino-bis(fenolato) de ferro(III) com Cl e Br (Figuras 24.b e 24.c, respectivamente) permite o entendimento do comportamento do nucleófilo presente no catalisador através da comparação de razões de cada um com o mesmo co-catalisador.

Entrada	Catalisador	Epóxido	Cat (mol%)	Co-Cat	Co-Cat (mol%)	Conversão	U.N.	Seletividade (PC)	Seletividade (CC)	TON
1	1	CHO	0.5	Bu ₄ NBr	0.5	31	3	48	52	62
2	2	CHO	0.5	Bu ₄ NBr	0.5	19	2	17	83	38
3	1	VCHO	0.5	PPNCl	1	36	-	54	46	72
4	2	VCHO	0.5	PPNCl	1	33	-	11	89	66

Tabela 9: Tempo de reação 3hrs; pressão 80bar; temperatura 85°C.

Quando se troca o catalisador 1 pelo catalisador 2 uma tendência muito clara fica evidente: tanto a conversão quanto a seletividade para policarbonato diminuem (comparar entradas 1 com 2 e 3 com 4, tabela 9). A seletividade mais alta para copolímero com o catalisador 1 pode ser atribuída à presença de cloro, já que a sua reduzida capacidade de desprendimento favorece a formação de polímeros. Contudo, a conversão mais alta observada com o mesmo catalisador foi inesperada: a presença do bromo na posição axial levou a hipótese de que a taxa de abertura do anel do epóxido aumentaria, já que esse nucleófilo tem maior nucleofilicidade que o cloro.

De modo a compreender esse comportamento os catalisadores foram aplicados sem a presença de um co-catalisador. Dada a presença do nucleófilo no catalisador, suspeitou-se que ele poderia promover a reação sozinho. Para esse fim foram aplicadas grandes proporções de catalisadores (5% mol de epóxido).

Entrada	Cat	Cat (mol%)	Conversão	U.N.	Seletividade (PC)	Seletividade (CC)	TON
1	1	5	79	3	88	12	16
2	2	5	67	2	79	21	13

Tabela 10: Tempo de reação 18hrs; pressão 80bar; temperatura 60°C; sem co-catalisador; epóxido OCH.

Mais uma vez a mesma tendência foi observada: o catalisador 1 é mais reativo e seletivo para copolímeros (tabela 10).

Baseado nessas considerações, esse estudo propõe que a conversão de substrato mais baixa obtida com o catalisador 2, em comparação ao catalisador 1, se deve ao fato do raio atômico do bromo ser maior do que o raio atômico do cloro. Um raio atômico maior impõe mais entraves na ativação do epóxido, reduzindo assim a taxa da reação e levando a uma conversão mais baixa.

Também se considerou a possibilidade de a ligação do bromo com o ferro requerer uma energia de dissociação maior do que a do ferro com cloro. Isso explicaria, portanto, a redução na taxa de conversão. Descobriu-se, contudo, que o valor de dissociação do ferro com cloro e do ferro com bromo são 352 e 247(96) KJ/mol, respectivamente, onde 96 é a taxa de incerteza [70]. Considerando que a energia de dissociação do bromo ferro é mais baixa e possivelmente muito semelhante ao do cloro ferro, dada a incerteza de 96 KJ/mol, a explicação mais lógica do fenômeno observado é o entrave pela presença do bromo na posição axial.

2. Catalisador de Zn

Paralelo aos estudos com os catalisadores de Fe, também foram estudados dois catalisadores de Zn: Zn(O-*i*Pr) e Zn(O-*t*Bu). Esse trabalho foi realizado em colaboração com o grupo de cientistas do Dr. Otten, Universidade de Groningen, na Holanda. Esses catalisadores foram inicialmente pensados para reagirem sozinhos, sem a presença de co-catalisadores.

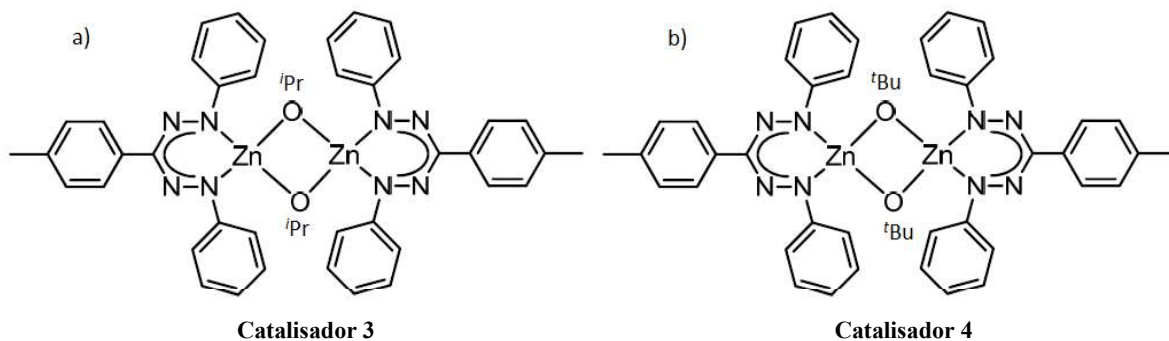


Figura 32: Estrutura de catalisador Zn(O-*i*Pr). b) Estrutura do catalisador Zn(O-*i*Pr).

As reações foram realizadas como apresentadas na tabela abaixo.

Entrada	Cat	Temp. (°C)	Pressão (bar)	Tempo (hrs)	Cat. Razão(%)	Conversão (%)
1	3	50	10	2	0.1	0
2	3	40	80	24	0.1	0
3	3	20	80	2	0.1	0
4 ^a	4	40	80	2	0.1	12

Tabela 11: Reações realizadas com catalisadores 3 e 4. O epóxido usado para todas as reações foi o OCH. a) A entrada 4 também inclui a adição do co-catalisador (Bu_4NBr) a uma razão de 0.1%.

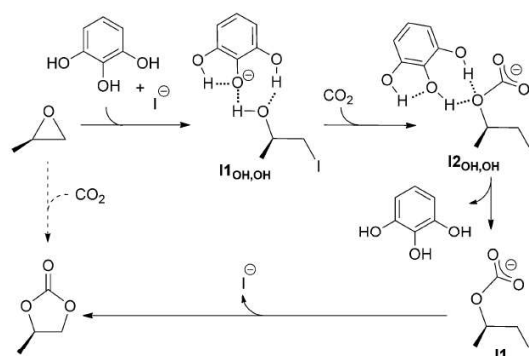
Não se observou a formação de nenhum produto nas três primeiras tentativas com o catalisador 3. O único fenômeno notável foi uma mudança na coloração da mistura, indo de roxo a vermelho escuro, durante a reação. Isso levou a acreditar que a temperatura da reação estava comprometendo a estrutura do catalisador, explicando assim a redução gradual da temperatura nas entradas 1-3. Após essas tentativas foi feita uma amostra com o catalisador 4 na esperança de se obter alguma atividade química. Porém, a mudança na coloração da mistura foi observada antes sequer da reação começar.

Posteriormente, aprendemos com o grupo trabalhando em colaboração que a hidrólise leva a liberação do ligante, que é vermelho. Uma vez em posse desse conhecimento foram tomadas precauções para evitar qualquer contaminação de umidade. As precauções tomadas incluíram a realização da entrada 4 com OCH “seco” (água removida com crivos moleculares) e preparando a amostra em condições anídricas como explicado na parte experimental desse trabalho (seção 2, parte II).

O co-catalisador Bu_4NBr foi adicionado à reação de modo a otimizar as condições para conversão do epóxido. Como resultado, não houve mudança na coloração até o fim da reação, quando a mistura entrou novamente em contato com o ar. Houve uma conversão de 12% de epóxido em carbonatos cíclicos.

3. a7b3 Silsesquioxano

Já é sabido que o pirogalol é um catalisador ativo para a produção de carbonatos cíclicos a partir de CO_2 e uma série de epóxidos [19]. Se especula que as três hidroxilas presentes na sua estrutura são sítios de ativação do epóxido (esquema 8).



Esquema 8: Mecanismo proposto para o funcionamento do pirogalol como catalisador da reação de epóxido com CO_2 .
 Fonte: C. J. Whiteoak A. Nova, F. Maseras, and A. W. Kleij, *ChemSusChem*, 2012, 5, 2032.

A partir desse conhecimento, criou-se a hipótese de que o silsesquioxano a7b3 parcialmente condensado (Figura 33) seria um catalisador mais eficaz do que o pirogalol. Essa hipótese foi baseada na ideia de que o arranjo das três hidroxilas na estrutura do a7b3 seria mais eficaz na ativação do epóxido por ser concentrada no canto da estrutura.

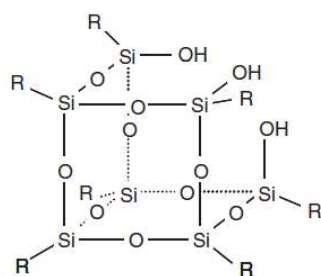


Figura 33: Estrutura idealizada do silsesquioxano a7b3 parcialmente condensado. A nomenclatura desse complexo se baseia na quantidade de átomos de Si e de H que ele contém: 7 átomos de silício e 3 átomos de hidrogênio. Fonte: P. P. Pescarmona and T. Maschmeyer *Aust. J. Chem.* 2001, 54, 583.

Por motivos práticos, cada catalisador será atrelado a um número: a7b3 será o catalisador 5 e o pirogalol será o catalisador 6.

A fim de se testar essa hipótese foram realizados experimentos como apresentados na tabela a seguir.

Entrada	Epóxido	Cat.	Solvente	Vol. (ml)	Conversão (%)
1	OE	5	MEK	5	2
2	1,2 EH	5	MEK	5	5
3	OE	6	MEK	5	26
4	1,2 EH	6	MEK	5	46
5	OE	5	-	-	63
6	1,2 EH	5	-	-	93
7	OE	6	-	-	100
8	1,2 EH	6	-	-	100

Table 12: Tempo de reação 18hrs; pressão 10bar; temperatura 45°C; co-cat Bu_4NI ; 2 mmol de epóxido foram utilizados; razão cat/co-cat é de 1:1 a 5% mol de epóxido.

Todos os parâmetros (condições de reação, co-catalisador e a razão entre cat/co-cat) foram escolhidos de modo a similar as reações publicadas com pirogalol, mostradas na tabela 12. Às entradas 1 e 2 foram adicionadas o catalisador 5 de modo a permitir a comparação entre as entradas 3 e 4, as quais o catalisador 6 foi adicionado. Essas duas últimas foram reproduções das reações reportadas.

As entradas 5 a 8 foram realizadas sem solvente na tentativa de se aumentar o contato entre o material catalítico e o substrato. O catalisador 5 não se dissolveu completamente em nenhum dos epóxidos. Ambas as misturas foram aquecidas até 85°C por 10 minutos, mas não se observou nenhuma mudança na solubilidade. Apesar disso, a reação foi realizada. O catalisador se dissolveu em ambos epóxidos.

Duas observações importantes puderam ser feitas a respeito da solubilidade do catalisador 5: a) na presença do solvente MEK (entradas 1 e 2) o catalisador não se dissolveu completamente antes da reação, mas após o término da reação obteve-se uma mistura homogênea clara; b) mesmo após a reação terminar, a solubilidade da mistura sem solvente (entradas 5 e 6) não havia melhorado.

Ao se comparar as entradas 1 e 3 com as entradas 2 e 4, fica claro que em presença de solvente o catalisador 6 é muito mais reativo do que o catalisador 5, já que esse é quase inativo. Ao se comparar as entradas 5 e 7 com as entradas 6 e 8, pode-se observar que o catalisador 6 é mais uma vez mais reativo que o catalisador 5, que apresenta atividade significativa.

A partir desses resultados pode-se tirar três conclusões: na presença do MEK o catalisador 5 é bem mais ativo do que o catalisador 6; o catalisador 5 é capaz de reagir OE e 1,2 EH com CO₂ (entradas 5 e 6); a adição de solvente não se faz necessária quando o catalisador 6 e o Bu₄NI são utilizados a uma razão de 5% mol e os epóxidos a serem reagidos são OE e 1,3 EH (entradas 7 e 8).

Não foi possível concluir, contudo, se o catalisador 5 é mais eficiente do que o catalisador 6 dada a baixa solubilidade do primeiro nos epóxidos utilizados. É possível que, ao se aplicar o catalisador 5 a baixas concentrações, a solubilidade seja melhorada e a razão de conversão obtida seja maior do que com o catalisador 6. Não foi possível realizar mais experimentos por falta de tempo e de material. Dadas essas considerações, esse trabalho propõe que mais

esforços sejam direcionados a se entender melhor a atividade desse catalisador na reação de CO_2 com epóxidos.

IV. Conclusão

Esse trabalho analisa a atividade do complexo diamino-bis(fenolato) de ferro como catalisador para reação de CO₂ com epóxidos. Através da escolha certa do co-catalisador e sua respectiva razão de aplicação, foi possível induzir a seletividade dos produtos e produzir copolímeros com praticamente nenhuma ligação de éter. Contudo, ao contrário do estudo previamente publicado pelo nosso grupo sobre o catalisador amino trifenolato de ferro,⁶⁸ não foi possível atingir a seletividade total de policarbonatos; fato que foi parcialmente atribuído a impossibilidade de se ter razões de nucleófilos para catalisador maiores do que um. Dada a presença do nucleófilo na posição axial do núcleo metálico, altas conversões com alta seletividade para policarbonatos foram atingidas quando o catalisador foi aplicado sozinho em grandes quantidades. Tendo o cloro na posição axial do catalisador não só aumenta a seletividade para copolímeros como também a taxa da reação em comparação ao bromo. Acredita-se que o tamanho do raio atômico do bromo impõe dificuldades na ativação do epóxido, reduzindo assim a taxa da reação. Foi provado também que o VCHO é mais eficiente na formação de copolímeros do que o OCH. Contudo, são necessários mais estudos para se explicar esse comportamento de forma acurada.

Em paralelo aos estudos desse catalisador, também foi investigado o desempenho dos catalisadores Zn(O-iPr) e Zn(O-tBu). Os compostos se demonstraram ser extremamente sensíveis à hidrólise, provocando a liberação do ligante. Adicionalmente, mesmo trabalhando nas condições mais anídricas possíveis, o catalisador só foi ativo para produção de carbonatos cíclicos. Esse catalisador ainda requer muitas melhorias para que se possa ser aplicado na prática.

Finalmente, o trabalho propôs que o silsequioxano parcialmente condensado a7b3 fosse mais reativo para produção de carbonatos cíclicos do que o pirogalol. Devido à falta de tempo e material não foi possível se atingir uma conclusão final pois o pirogalol teve um desempenho melhor do que o a7b3, mas esse não se dissolveu integralmente no epóxido. Experimentos futuros se farão necessário para verificar o potencial desse composto, já que ele pode servir como uma alternativa para produção de carbonatos cíclicos.

Referência Bibliográfica

- [1] M. Mikkelsen, M. Jørgensen and F. C. Krebs, "The teraton challenge: a review of fixation and transformation of carbon dioxide", *Energy Environ.Sci.*, v. 3, pp. 43-81, 2010.
- [2] H. Yang, Z. Xu, M. Fan, R. Gupta, R. Slimane, A. E. Bland, and I. Wright, "Progress in carbon dioxide separation and capture: a review.", *Journal of Environmental Sciences*, v. 20, pp. 14-27, 2008.
- [3] A. Corti, D. Fiaschi, and L. Lombardi, "Carbon dioxide removal in power generation using membrane technology", *Energy*, v. 29, pp. 2025-2043, 2004.
- [4] P. H. M Feron and A. E. Jansen, "CO₂ separation with polyolefin membrane contactors and dedicated absorption liquids: Performances and prospects", *Separation and Purification Technology*, v. 27, pp. 231-242, 2001.
- [5] E. A. Quadrelli, G. Centi, J.-L. Duplan and S. Perathoner, "Carbon dioxide recycling: emerging large-scale technologies with industrial potential.", *ChemSusChem*, v. 4, pp. 1194, 2011.
- [6] M. R. Kember, A. Buchard and C. K. Williams, "Catalysts for CO₂/epoxide copolymerization", *Chem. Commun.*, v. 47, pp. 141, 2011.
- [7] T. Sakakura, J. C. Choi and H. Yasuda, "Transformation of Carbon Dioxide", *Chem. Rev.*, v. 107, pp. 2365-2387, 2007.
- [8] P. P. Pescarmona and M. Taherimehr, "Challenges in the catalytic synthesis of cyclic and polymeric carbonates from epoxides and CO₂", *Catal. Sci. Technol.*, v. 2, pp. 2169, 2012.
- [9] D. J. Darensbourg, "Making Plastics from Carbon Dioxide: Salen Metal Complexes as Catalysts for the Production of Polycarbonates from Epoxides and CO₂", *Chem. Rev.*, v. 107, pp. 2388, 2007.
- [10] J. H. Clements, "Reactive Applications of Cyclic Alkylene Carbonates", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 42, pp. 663-674, 2003.
- [11] John H. Clements, "Reactive Applications of Cyclic Alkylene Carbonates", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 42, pp. 663, 2003.
- [12] S. Kinoshita, M. Kotato, Y. S. Sakata, M. Ue, Y. Watanabe, H. Morimoto, and S. Tobishima. "Effects of cyclic carbonates as additives to γ -butyrolactone electrolytes for rechargeable lithium cells", *Journal of Power Sources*, v. 183, pp. 755-760.
- [13] T. Sakakura and K. Kohno, "The synthesis of organic carbonates from carbon dioxide", *Chem. Commun.*, pp. 1312-1330, 2009.

- [14] "PERP Program - Polycarbonate." Polycarbonate Production Cost, Interfacial & Melt Technology, Supply/Demand. Disponível em:
<http://www.chemsystems.com/about/cs/news/items/PERP0910_7_Polycarbonate.cfm>. Acesso em: Qua. 26 Nov. 2013.
- [15] S. Fukuoka, M. Kawamura, K. Komiya, M. Tojo, H. Hachiya, K. Hasegawa, M. Aminaka, H. Okamoto, I. Fukawa and S. Konno, "A novel non-phosgene polycarbonate production process using by-product CO₂ as starting material", *Green Chem.*, v. 5, pp. 497, 2003.
- [16] Darensbourg, D. J.; Lee, W.-Z.; Phelps, A. L.; Guidry, "Kinetic Study of the Insertion and Deinsertion of Carbon Dioxide into fac-(CO)₃(dppe)MnOR Derivatives", *E. Organometallics*, v. 22, pp. 5585, 2003.
- [17] G. W. Coates and D. R. Moore, *Angew.*, "Discrete metal-based catalysts for the copolymerization of CO₂ and epoxides: discovery, reactivity, optimization, and mechanism", *Chem., Int. Ed.*, v. 43, pp. 6618-6639, 2004.
- [18] D. R. Moore, M. Cheng, E. B. Lobkovsky and G. W. Coates, "Mechanism of the Alternating Copolymerization of Epoxides and CO₂ using β -Diiminate Zinc Catalysts: Evidence for a Bimetallic Epoxide Enchainment.", *J. Am. Chem. Soc.*, v. 125, pp. 11911-11924, 2003.
- [19] C. J. Whiteoak, A. Nova, F. Maseras, and A. W. Kleij, "Merging Sustainability with Organocatalysis in the Formation of Organic Carbonates by Using CO₂ as a Feedstock", *ChemSusChem*, v. 5, pp. 2032-2038, 2012.
- [20] Klaus S, Lehenmeier MW, Anderson CE, Rieger B., "Recent advances in CO₂/epoxide copolymerization—new strategies and cooperative mechanisms." *Coord. Chem. Rev.*, v. 255, pp. 1460–1479, 2011.
- [21] S. Inoue, H. Koinuma and T. Tsuruta, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Lett.*, 1969, 7, 287.
- [22] N. Takeda and S. Inoue, "Polymerization of 1,2-epoxypropane and copolymerization with carbon dioxide catalyzed by metalloporphyrins", *Macromol. Chem. Phys.*, v. 179, pp. 1377–1381, 1978.
- [23] D. J. Darensbourg and M. W. Holtcamp, "Catalytic Activity of Zinc(II) Phenoxides Which Possess Readily Accessible Coordination Sites. Copolymerization and Terpolymerization of Epoxides and Carbon Dioxide", *Macromolecules*, v. 28, pp. 7577–7579, 1995.
- [24] D. J. Darensbourg, M. W. Holtcamp, G. E. Struck, M. S. Zimmer, S. A. Niezgoda, P. Rainey, J. B. Robertson, J. D. Draper and J. H. Reibenspies, "Catalytic Activity of a Series of Zn(II) Phenoxides for the Copolymerization of Epoxides and Carbon Dioxide", *J. Am. Chem. Soc.*, v. 121, pp. 107–116, 1999.

- [25] M. Cheng, E.B. Lobkovsky, G.W. Coates, "Catalytic Reactions Involving C1 Feedstocks: New High-Activity Zn(II)-Based Catalysts for the Alternating Copolymerization of Carbon Dioxide and Epoxides", *J. Am. Chem. Soc.*, v. 120, pp. 11018-11019, 1998.
- [26] D.R. Moore, M. Cheng, E.B. Lobkovsky, G.W. Coates (Eds.), "Electronic and Steric Effects on Catalysts for CO₂/Epoxide Polymerization: Subtle Modifications Resulting in Superior Activities.", *Angew. Chem. Int. Ed.*, v. 41, pp. 2599,
- [27] Y.-M. Shen, W.-L. Duan and M. Shi, "Chemical Fixation of Carbon Dioxide Catalyzed by Binaphthyldiamino Zn, Cu, and Co Salen-Type Complexes", *J. Org. Chem.*, v. 68, pp. 1559-1562.
- [28] M. H. Chisholm and Z. Zhou, "Concerning the Mechanism of the Ring Opening of Propylene Oxide in the Copolymerization of Propylene Oxide and Carbon Dioxide To Give Poly(propylene carbonate)", *J. Am. Chem. Soc.*, v. 126, pp. 11030-11039, 2004.
- [29] E. N. Jacobsen, "Asymmetric Catalysis of Epoxide Ring-Opening Reactions", *Acc. Chem. Res.*, v. 33, pp. 421-431, 2000.
- [30] D. J. Darensbourg, R. M. Mackiewicz, J. L. Rodgers and A. L. Phelps, "(Salen)Cr(III) Catalysts for the Copolymerization of Carbon Dioxide and Epoxides: Role of the Initiator and Cocatalyst", *Inorg. Chem.*, v. 43, pp. 1831-1833, 2004.
- [31] G.A. Luinstra, G.R. Haas, F. Molnar, V. Bernhart, R. Eberhardt, B. Rieger, "On the Formation of Aliphatic Polycarbonates from Epoxides with Chromium(III) and Aluminum(III) Metal-Salen Complexes", *Chem. Eur. J.*, v. 11, pp. 6298-6314.
- [32] M. North and R. Pasquale, "Mechanism of Cyclic Carbonate Synthesis from Epoxides and CO₂", *Angew. Chem., Int. Ed.*, v. 48, pp. 2946-2948, 2009.
- [33] J. Meléndez, M. North and R. Pasquale, "Synthesis of Cyclic Carbonates from Atmospheric Pressure Carbon Dioxide Using Exceptionally Active Aluminium(salen) Complexes as Catalysts", *Eur. J. Inorg. Chem.*, I. 21, pp. 3323-3326, 2007.
- [34] F. Jutz, J.-M. Andanson and A. Baiker, "Ionic Liquids and Dense Carbon Dioxide: A Beneficial Biphasic System for Catalysis", *Chem. Rev.*, v. 111, pp. 322-353, 2011.
- [35] J. Sun, W. Cheng, W. Fan, Y. Wang, Z. Meng and S. Zhang, "Reusable and efficient polymer-supported task-specific ionic liquid catalyst for cycloaddition of epoxide with CO₂", *Catal. Today*, v. 148, pp. 361, 2009.
- [36] L. Han, H.-J. Choi, S.-J. Choi, B. Liu and D.-W. Park, "Ionic liquids containing carboxyl acid moieties grafted onto silica: Synthesis and application as heterogeneous catalysts for cycloaddition reactions of epoxide and carbon dioxide", *Green Chem.*, v. 13, pp. 1023-1028.

- [37] C. Aprile, F. Giacalone, L. Liotta, J. A. Martens, P. P. Pescarmona and M. Gruttadauria, "Multilayered supported ionic liquids as catalysts for chemical fixation of carbon dioxide: a high-throughput study in supercritical conditions." *ChemSusChem*, v. 4, pp. 1830-1837, 2011.
- [38] Y. L. Xiao, Z. Wang and K. L. Ding, "Intramolecularly Dinuclear Magnesium Complex Catalyzed Copolymerization of Cyclohexene Oxide with CO₂ under Ambient CO₂ Pressure: Kinetics and Mechanism", *Macromolecules*, v. 39, pp. 128, 2006.
- [39] Darensbourg, D. J.; Yarbrough, J. C., "Mechanistic Aspects of the Copolymerization Reaction of Carbon Dioxide and Epoxides, Using a Chiral Salen Chromium Chloride Catalyst", *J. Am. Chem. Soc.*, v. 124, pp. 6335-6342, 2002.
- [40] R. Srivastava, T. Bennur and D. Srinivas, "Factors affecting activation and utilization of carbon dioxide in cyclic carbonates synthesis over Cu and Mn peraza macrocyclic complexes", *J. Mol. Catal. A: Chem.*, v. 226, pp.19, 2005.
- [41] M. R. Kember, A. J. P. White and C. K. Williams, "Highly Active Di- and Trimetallic Cobalt Catalysts for the Copolymerization of CHO and CO₂ at Atmospheric Pressure", *Macromolecules*, v. 43, pp. 2291-2298, 2010.
- [42] Liu, Z. W.; Torrent, M.; Morokuma, K., "Molecular Orbital Study of Zinc(II)-Catalyzed Alternating Copolymerization of Carbon Dioxide with Epoxide", *Organometallics*, v. 21, pp. 1056–1071, 2002.
- [43] R. Eberhardt, M. Allmendinger and B. Rieger, "DMAP/Cr(III) Catalyst Ratio: The Decisive Factor for Poly(propylene carbonate) Formation in the Coupling of CO₂ and Propylene Oxide", *Macromol. Rapid Commun.*, v. 24, pp. 194-196, 2003.
- [44] D.-Y. Rao, B. Li, R. Zhang, H. Wang and X.-B. Lu, "Binding of 4-(N,N-dimethylamino)pyridine to Salen- and Salan-Cr(III) Cations: A Mechanistic Understanding on the Difference in Their Catalytic Activity for CO₂/Epoxide Copolymerization", *Inorg. Chem.*, v. 48, pp. 2830-2836, 2009.
- [45] X.-B. Lu and Y. Wang, "Highly Active, Binary Catalyst Systems for the Alternating Copolymerization of CO₂ and Epoxides under Mild Conditions", *Angew. Chem., Int. Ed.*, v. 43, pp. 3574-3577, 2004.
- [46] X.-B. Lu, L. Shi, Y.-M. Wang, R. Zhang, Y.-J. Zhang, X.-J. Peng, Z.-C. Zhang and B. Li, "Design of Highly Active Binary Catalyst Systems for CO₂/Epoxide Copolymerization: Polymer Selectivity, Enantioselectivity, and Stereochemistry Control", *J. Am. Chem. Soc.*, v. 128, pp. 1664-1674, 2006.
- [47] D. J. Darensbourg, P. Bottarelli and J. R. Andreatta, "Inquiry into the Formation of Cyclic Carbonates during the (Salen)CrX Catalyzed CO₂/Cyclohexene Oxide Copolymerization Process in the Presence of Ionic Initiators", *Macromolecules*, v. 40, pp. 7727-7729, 2007.

- [48] C. J. Whiteoak, E. Martin, M. Martínez Belmonte, J. Benet-Buchholz and A. W. Kleij, “An Efficient Iron Catalyst for the Synthesis of Five- and Six-Membered Organic Carbonates under Mild Conditions”, *Adv. Synth. Catal.*, v. 354, pp. 469-476, 2012.
- [49] A. Decortes, M. Martínez Belmonte, J. Benet-Buchholz and A. W. Kleij, “Efficient carbonate synthesis under mild conditions through cycloaddition of carbon dioxide to oxiranes using a Zn(salphen) catalyst”, *Chem. Commun.*, v. 46, pp. 4580-4582, 2010.
- [50] D. J. Darensbourg, R. R. Poland and A. L. Strickland, “(Salan)CrCl, an effective catalyst for the copolymerization and terpolymerization of epoxides and carbon dioxide”, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, v. 50, pp. 127, 2012.
- [51] G. P. Wu, S. H. Wei, X. B. Lu, W. M. Ren and D. Darensbourg, “Highly Selective Synthesis of CO₂ Copolymer from Styrene Oxide”, *Macromolecules*, v. 43, pp. 9202-9204, 2010.
- [52] D. J. Darensbourg and A. I. Moncada, “(Salen)Co(II)/n-Bu₄NX Catalysts for the Coupling of CO₂ and Oxetane: Selectivity for Cyclic Carbonate Formation in the Production of Poly-(trimethylene carbonate)”, *Macromolecules*, v. 42, pp. 4063-4070.
- [53] P. G. Jessop, T. Ikariya and R. Noyori, “Homogeneous Catalysis in Supercritical Fluids”, *Chem. Rev.*, v. 99, p. 475-494.
- [54] D. J. Darensbourg, R. M. Mackiewicz and D. R. Billodeaux, “Pressure Dependence of the Carbon Dioxide/Cyclohexene Oxide Coupling Reaction Catalyzed by Chromium Salen Complexes. Optimization of the Comonomer-Alternating Enchainment Pathway”, *Organometallics*, v. 24, pp. 144-148, 2005.
- [55] G.-P. Wu, S.-H. Wei, W.-M. Ren, X.-B. Lu, T.-Q. Xu and D. J. Darensbourg, “Perfectly Alternating Copolymerization of CO₂ and Epichlorohydrin Using Cobalt(III)-Based Catalyst Systems”, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 133, pp. 15191-15199, 2011.
- [56] D. J. Darensbourg and S. J. Wilson, “Synthesis of Poly(indene carbonate) from Indene Oxide and Carbon Dioxide—A Polycarbonate with a Rigid Backbone”, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 133, pp. 18610-18613, 2011.
- [57] B. Liu, X. Zhao, X. Wang and F. Wang, “Copolymerization of carbon dioxide and propylene oxide with neodymium trichloroacetate-based coordination catalyst”, *Polymer*, v. 44, pp. 1803-1808, 2003.
- [58] K. Yu and C. W. Jones, “Silica-Immobilized Zinc β-Diiminato Catalysts for the Copolymerization of Epoxides and Carbon Dioxide”, *Organometallics*, v. 22, pp. 2571-2580, 2003.
- [59] W.-L. Dai, S.-L. Luo, S.-F. Yin and C.-T. Au, “The direct transformation of carbon dioxide to organic carbonates over heterogeneous catalysts”, *Appl. Catal., A*, v. 366, pp. 2-12, 2009.

- [60] M. North and C. Young, "Bimetallic aluminium(acen) complexes as catalysts for the synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides", *Catal. Sci. Technol.*, v. 1, pp. 93-99, 2011.
- [61] D. E. De Vos, B. F. Sels and P. A. Jacobs, "Practical Heterogeneous Catalysts for Epoxide Production", *Adv. Synth. Catal.*, v. 345, pp. 457-473, 2003.
- [62] P. P. Pescarmona, K. P. F. Janssen and P. A. Jacobs, "Novel Transition-Metal-Free Heterogeneous Epoxidation Catalysts Discovered by Means of High-Throughput Experimentation", *Chem.–Eur. J.*, v. 13, pp. 6562-6572, 2007.
- [63] J. Sun, L. Liang, J. Sun, Y. Jiang, K. Lin, X. Xu and R. Wang, "Direct Synthetic Processes for Cyclic Carbonates from Olefins and CO₂", *Catal. Surv. Asia*, v. 15, pp. 49–54, 2011.
- [64] C. Aprile, F. Giacalone, L. Liotta, J. A. Martens, P. P. Pescarmona and M. Gruttadauria, "Multilayered supported ionic liquids as catalysts for chemical fixation of carbon dioxide: a high-throughput study in supercritical conditions.", *ChemSusChem*, v. 4, pp. 1830-1837, 2011.
- [65] M. Taherimehr, A. Decortes, S. M. Al-Amsyar, W. Lueangchaichaweng, C. J. Whiteoak, E. C. Escudero-Adán, A. W. Kleij and P. P. Pescarmona, "A highly active Zn(salphen) catalyst for production of organic carbonates in a green CO₂ medium", *Catal. Sci. Technol.*, v. 2, pp. 2231-2237, 2012.
- [66] K. Hasan, C. Fowler, P. Kwong, A. K. Crane, J. L. Collins, C. M. Kozak, "Synthesis and structure of iron(III) diamine-bis(phenolate) complexes", *Dalton Trans.*, Iss. 22, pp. 2991-2998.
- [67] Y. Shimazaki, S. Huth, A. Odani, and O. Yamauchi, "A Structural Model for the Galactose Oxidase Active Site which Shows Counteranion-Dependent Phenoxy Radical Formation by Disproportionation", *Angew. Chem. Int. Ed.*, v. 39, pp. 1666-1669, 2000.
- [68] M. Taherimehr, S. M. Al-Amsyar, C. J. Whiteoak, A. W. Kleij and P. P. Pescarmona, "High activity and switchable selectivity in the synthesis of cyclic and polymeric cyclohexene carbonates with iron amino triphenolate catalysts", *Green Chem.*, v. 15, pp. 3083-3090, 2013.
- [69] C. M. Byrne, S. D. Allen, E. B. Lobkovsky, and G. W. Coates*, "Alternating Copolymerization of Limonene Oxide and Carbon Dioxide", *J. Am. Chem. Soc.*, v. 126, pp.11404-11405, 2004.
- [70] "Bond Dissociation Energies." Disponível em: <<http://materias.qi.fcen.uba.ar/file.php/16/Tab>>. Acessado em: Quar. 27 Jan. 2014.