

SÍNTESE DE CARBONATOS CÍCLICOS E POLICARBONATOS A PARTIR DE CO₂ UTILIZANDO SAIS DE RUTÊNIO (III) COMO CATALISADORES.

Daniele Marcondes Ferreira (IC), Eduardo R. Pérez González (PQ), Caio Gomes Ribeiro (IC), Deuber L. Agostini (IC), Aldo Eloizo Job (PQ), Química, Licenciatura em Química - Departamento de Física, Química e Biologia - Faculdade de Ciências e Tecnologia - Campus Presidente Prudente.

Estudos sobre fixação de CO₂ tem despertado um grande interesse na comunidade científica atualmente, dentre eles a fixação de CO₂ através da sua inserção em epóxidos para formação de carbonatos os quais podem ser usados como monômeros na preparação de poliuretanas. Esta reação pode ser realizada utilizando sais de metais de transição¹ como catalisadores, o que acelera o processo de abertura do anel epoxidíco para o subsequente ataque sobre a molécula de CO₂ originando carbonatos cíclicos ou policarbonatos. Estes produtos podem ser utilizados como intermediários na síntese de poliuretanas e de outros compostos carbonilados. Nos experimentos foi utilizado um epóxido (di-glicidileter do bisfenol-A) conhecido na indústria de polímeros como DER 331. Como catalisadores foram utilizados sais de Rutênio (III) e o ácido fosfotungstico (HPW) e como solvente empregou-se acetonitrila.

As reações são realizadas em um sistema de refluxo por 3 horas a 80°C sob aquecimento e agitação com fluxo constante de CO₂ durante todo o tempo de reação. Os resultados são monitorados por espectroscopia na região do infravermelho ($\nu_{C=O} \sim 1800$ ou 1740 cm^{-1}) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono 13 (RMN ¹³C $\delta_{C=O} \sim 154\text{ ppm}$).

Nos experimentos realizados com RuCl₃.H₂O obtiveram-se alta seletividade e conversão para a formação de carbonatos cíclicos. A reação contendo RuCl₃ pode acontecer via substituição nucleofílica bimolecular (S_N2), na qual o sal de rutênio ataca o anel de epóxido abrindo-o e deixando-o livre para reagir com o CO₂ formando o carbonato cíclico. Catalisando com o HPW a reação parece ir através da 2,5 adição eletrofílica (via protonação ou coordenação do átomo de oxigênio do anel epoxidico) para formar policarbonato. Todas essas informações podem ser observadas na tabela abaixo.

Tabela 1: Resultados de formação do carbonato cíclico, reação catalisada do (di-glicidileter do bisfenol-A) com dióxido de carbono.

Reação	Catalisador	Solvente	Conversão (para Carbonato Cíclico)	Conversão (policarbonato)	Seletividade
1.	Ru + C ₂₁ H ₂₁ Br ₂ P	Sim	80%	-	~90%
2.	RuCl ₃	Sim	25%	-	~80%
3.	RuCl ₃ +ZnCl ₂	Sim	30%	-	~90%
4.	Sílica Gel+ RuCl ₃ .XH ₂ O	Sim	45%	-	~85%
5.	(C ₂ H ₅) ₄ NBr	Sim	80%	-	~92%
6.	RuCl ₃ + HPW	Sim	20%	-	~40%
7.	HPW	Sim	-	27%	~80%
8.	HPW+CuCl ₂	Sim	-	70%	~30%

Conclui-se que os sais de Rutênio e o ácido fosfotúngstico (HPW) são eficientes na abertura do anel epoxídico, formando policarbonato nas reações onde foram utilizados os sais com HPW e formação de carbonato cíclico para as reações em que foram utilizados sais de Rutênio III como catalisadores.

Referência Bibliográfica:

1-Darensburg,D.J.;Mackiewics, R.M.; J.Am.Chem.**2005**,127,14026-14038.