

Estudo das Reações de Fixação da Molécula de CO₂ com Bases Guanídicas. Fernanda Stuani Pereira (IC)¹, Eduardo R. Pérez González (PQ)¹, Deuber L. Agostini (IC)¹, Tito J. Bonagamba (PQ)². Exatas - ¹Licenciatura em Química - Departamento de Física, Química e Biologia - Faculdade de Ciências e Tecnologia - Campus Presidente Prudente; ²Instituto de Física de São Carlos - USP

O presente trabalho descreve a fixação do dióxido de carbono (CO₂) e a sua utilização como material de partida em processos de sínteses de compostos orgânicos de interesse em diversos segmentos da indústria e pesquisa. O processo para fixação do CO₂ ajuda na redução do excesso de CO₂ na atmosfera, um dos fatores de maior influência no efeito estufa, e na substituição de reagentes carbonilantes altamente tóxicos como fosgênio e isocianatos, de uso comum na produção de uretanas e carbonatos, por CO₂. A utilização de fosgênio e isocianatos na síntese de uretanas é extremamente perigosa devido à toxidez elevada destes reagentes.¹ Além disso, os isocianatos são também produzidos industrialmente a partir de fosgênio.² Outra via que pode ser utilizada em laboratórios para a obtenção de isocianatos é a desidratação de carbamatos.

Os isocianatos são geralmente muito tóxicos e devem ser manuseados de forma cautelosa, especialmente por serem voláteis. Para que o processo de inserção seja efetivo é necessária uma ativação³ prévia da molécula de CO₂ que pode ocorrer por diferentes vias: coordenação com metais de transição presentes em complexos organometálicos, eletroativação em meio aquoso ou em solventes orgânicos apróticos e ativação química com bases.⁴ Para a síntese dos complexos base-CO₂ foram utilizadas as bases guanidinas 1,1,3,3-tetrametilguanidina (TMG) e 1,3,4,6,7,8-hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a] (TBD) na presença de solvente e sem solvente. As estruturas correspondentes estão representadas na Figura 1.

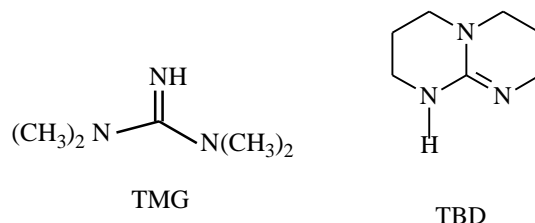


Figura 1

A ativação química da molécula de CO₂ através da reação com aminas origina os carbamatos e a reação com álcoois ou seus correspondentes alcóxidos conduz à formação de carbonatos. Nos experimentos, o dióxido de carbono foi introduzido sob pressão normal (fluxo constante = 5mL/min) durante toda a reação. A mistura é mantida sob agitação por um período de 2 horas. A temperatura foi fixada entre 0 e 5°C e os complexos foram isolados. Os produtos das reações foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (C=O ~ 1715 - 1590 cm⁻¹) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de Carbono 13 no estado sólido (RMN ¹³C ES δC=O ~ 165 - 154 ppm). Relatam-se também os resultados dos estudos termogravimétricos (TGA) acoplados a espectroscopia na região do infravermelho.

A figura 2 mostra a reação da TMG com o dióxido de carbono formando seu respectivo complexo TMG-CO₂. Dois tautômeros carbâmicos e um bicarbonato são as possíveis estruturas para o complexo TMG-CO₂

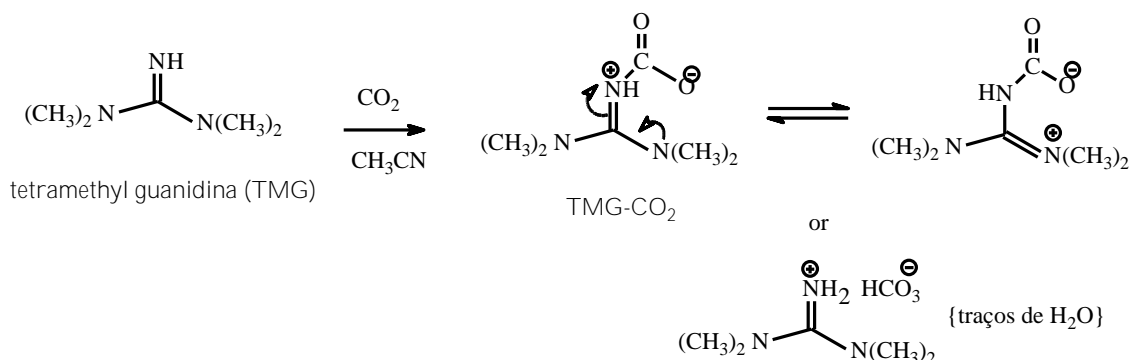


Figura 2

O maior rendimento dos produtos (carbamatos ou carbonatos) depende tanto da reatividade dos reagentes frente à molécula de CO₂ como da estabilidade dos produtos formados. Este rendimento pode ainda ser melhorado utilizando o CO₂ como reagente e como solvente. Isso se deve ao aumento de sua densidade ao intensificar a pressão até um certo valor, num volume fixo e num valor determinado de temperatura com a polaridade em condições supercríticas. Os complexos TBD-CO₂ foram caracterizados através do RMN ¹³C no estado sólido e verificaram-se sinais dos produtos carbamato e carbonato. A possibilidade de estabelecer metodologias de síntese destes complexos utilizando o CO₂ na ausência de solventes aponta para uma química mais limpa e pode conduzir ao conhecimento da influência da concentração do CO₂ e do solvente orgânico nas reações estudadas.

Referências Bibliográficas

1. (a) The Merck Index. 12.ed. Whitehouse Station, 1996. 1v. (b) Hazardous Chemicals Desk Reference. 4.ed. John Wiley & Sons, 1998. 1v.
2. (a) Baur, X.; Chen, Z.; Marczyński, B. Respiratory diseases caused by occupational exposure to 1,5-naphthalene-diisocyanate (NDI): Results of workplace-related challenge tests and antibody analyses. *Am. J. Ind. Med.*, 39, 4, 369-372, 2001. (b) Bolognesi, C.; Baur, X.; Marczyński, B.; Norppa, H.; Sepai, O.; Sabbioni, G. Carcinogenic risk of toluene diisocyanate and 4,4'-methylenediphenyl diisocyanate: Epidemiological and experimental evidence. *Crit. Rev. Toxicol.*, 31, 6, 737-772, 2001.
3. Pérez, E.R.; Odnicki, M.D.S.; Costa, V.C.; Rodriguez-Filho, U.P.; Franco, D.W. Efficient and clean synthesis of *N*-alkyl carbamates by transcarboxylation and *O*-alkylation coupled reactions using a DBU-CO₂ zwitterionic carbamic complex in aprotic polar media. *Tetrahedron Lett.*, 43, 4091-4093, 2002.

4. Pérez, E.R.; Santos, R.H.A.; Gambardella M.T.P.; de Macedo, L.G.M.; Rodrigues-Filho, U.P.; Launay J.C.; Franco, D.W. Activation of carbon dioxide by bicyclic amidines. *J. Org. Chem.*, 69, 8005-8011, 2004.

Bolsa: FAPESP