



Evento	Salão UFRGS 2014: SIC - XXVI SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UFRGS
Ano	2014
Local	Porto Alegre
Título	Estudo da transferência de carga no ciclo da adição de dióxido de carbono catalisado por líquido iônico
Autor	ANA CAROLINA LONGONI DE CASTRO VICENTE
Orientador	PAULO FERNANDO BRUNO GONCALVES

A acumulação de dióxido de carbono é uma das principais causas do efeito estufa e de maneira simplificada também contribui para o aquecimento da Terra. Por isso a grande importância na redução do dióxido de carbono. A adição de dióxido de carbono em epóxidos é uma maneira de se reduzir a quantidade de CO₂ na atmosfera, uma vez que permite produzir carbonatos cíclicos que posteriormente poderão ser utilizados como eletrólitos em baterias, solventes polares apróticos, como material de partida para polimerização, entre outras aplicações.

O presente estudo apresenta alguns resultados computacionais do mecanismo de adição do dióxido de carbono em óxido de estireno com o uso do líquido iônico brometo de 1-*n*-butil-3-metil-imidazólio como catalisador. Em particular, foi analisada a transferência de carga entre as espécies envolvidas na reação.

As hipóteses sobre o mecanismo de reação entre dióxido de carbono e o óxido de estireno estão sendo verificadas computacionalmente através da teoria do funcional da densidade (DFT). Os cálculos foram realizados utilizando-se o pacote Gaussian 09[®] com o funcional ωB97XD e função de base 6-31G(d,p). Todas as espécies que participam da reação foram otimizadas usando critério de convergência apertado. As estruturas representando mínimos ou estados de transição foram confirmadas através de análise vibracional. Para a análise da transferência de carga entre as espécies, utilizou-se a metodologia baseada no potencial eletrostático ChelpG (Charges from Electrostatic Potential, Grid method).

Para o ciclo estudado, foi possível encontrar três estados de transição para o mecanismo. O primeiro estado de transição (TS) é o de maior barreira energética (12,71 kcal mol⁻¹), sendo assim, determinante na etapa lenta da reação. Este TS é caracterizado pela quebra da ligação O-C da molécula de epóxido com consecutiva abstração do próton H2 do anel imidazólio. Os outros dois TS representam a inserção do CO₂ e a ciclização à carbonato, respectivamente.

Verificou-se que, no primeiro estado de transição, o anel imidazólio estabiliza a molécula do óxido de estireno quando ocorre rompimento da ligação O-C através da transferência de carga entre o átomo de oxigênio e o átomo H2 do anel imidazólio. Além disso, ocorre uma diminuição expressiva da carga do Br⁻ em função da criação de uma nova ligação C-Br. Adicionalmente, observa-se que para o segundo estado de transição tem-se um aumento da densidade eletrônica no átomo de oxigênio da molécula de epóxido em função da interação com o carbono da molécula de CO₂ e consecutiva quebra da ligação O-H2. Aditivamente, o Br⁻ tem um papel importante na estabilização da estrutura, pois ele desloca parte da densidade eletrônica concentrada no carbono diretamente ligado à fenila. Com relação ao terceiro estado de transição, observa-se que a formação da ligação O-C entre o oxigênio do epóxido com o CO₂ é seguida pela transferência de carga negativa do O para o C. Analogamente, verifica-se que há deslocamento de carga para o átomo de Br devido à quebra da ligação C-Br.

Os resultados desta análise vêm esclarecer o mecanismo de reação assim como a importância da transferência de carga ao longo do ciclo. A energia total da reação é favorável em 17,35 kcal mol⁻¹. Foi verificado tanto experimentalmente quanto computacionalmente que ambos cátion e ânion do líquido iônico participam do processo catalítico.