

Sais de imidazólio como catalisadores homogêneos para a cicloadição de CO₂ em epóxido.

Cecília A. da Silveira^{1*}, Euler E. L. de Moura¹, Jackson D. Scholten¹

¹Laboratório de Catálise Molecular, Instituto de Química, UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500, Agronomia, CEP 91501-970, Porto Alegre - RS, Brasil.

* e-mail: ceciliasilveira78@gmail.com

Resumo/Abstract

Neste trabalho, uma família de sais derivados do 4-nitroimidazólio foi sintetizada e avaliada como catalisadores homogêneos na cicloadição de CO₂ em epóxidos. O sistema opera sem solvente e, com uma pressão de 5 bar e 140 °C, atingiu 96% de conversão da epicloridrina, com seletividade de 92% para o carbonato 4-clorometil-1,3-dioxolano-2-ona ao usar [NO₂HMIIm][Cl], gerando apenas 3-cloropropano-1,2-diol como subproduto. Os estudos cinéticos indicaram que a reação segue uma cinética de pseudo-primeira ordem em relação à epicloridrina, com energia de ativação (E_a) calculada em 107,96 kJ·mol⁻¹. No mecanismo proposto, o cátion atua como catalisador ácido, ativando o epóxido, enquanto o ânion age como nucleófilo, atacando o carbono menos impedido para promover a abertura do anel. Sete sais diferentes foram testados para avaliar a influência do cátion na etapa de ativação do epóxido e do ânion no ataque nucleofílico, determinando seu impacto na atividade catalítica e na seletividade para o carbonato.

Palavras-chave: cicloadição de CO₂, sais de 4-nitroimidazólio, carbonato cíclico, estudo cinético.

In this work, a family of 4-nitroimidazole-derived salts was synthesized and evaluated as homogeneous catalysts for the cycloaddition of CO₂ to epoxides. The system operates solvent-free; under 5 bar pressure and at 140 °C, it achieved 96% conversion of epichlorohydrin, with 92% selectivity for 4-chloromethyl-1,3-dioxolan-2-one carbonate when using [NO₂HMIIm][Cl], generating only 3-chloropropane-1,2-diol as a byproduct. Kinetic studies indicated that the reaction follows a pseudo-first-order behavior with respect to epichlorohydrin, with an activation energy (E_a) calculated as 107.96 kJ·mol⁻¹. In the proposed mechanism, the cation acts as a Brønsted acid catalyst, activating the epoxide, while the anion behaves as a nucleophile, attacking the least hindered carbon to promote ring opening. Seven different salts were tested to evaluate the influence of the cation on the epoxide activation step and the anion on the nucleophilic attack, determining their impact on catalytic activity and selectivity toward the carbonate.

Keywords: cycloaddition of CO₂, 4-Nitroimidazolium salts, cyclic carbonate, kinetic study.

Introdução

A alta concentração de CO₂ presente na atmosfera, resultante das emissões antropogênicas, é um dos principais problemas enfrentados atualmente. Uma das abordagens mais discutidas para mitigar esse problema é a redução das emissões de CO₂, por meio da diminuição da dependência da indústria química em produtos petroquímicos como matéria-prima. No entanto, além da redução das emissões, é essencial adotar medidas para remover o CO₂ já presente na atmosfera. Nesse contexto, um aspecto promissor é o aproveitamento do CO₂ como fonte de carbono. O principal desafio, porém, está na sua estabilidade termodinâmica e cinética, o que torna necessária a utilização de catalisadores para sua conversão em produtos de maior valor agregado.¹

A inserção de CO₂ em epóxidos para formar carbonatos cíclicos é uma estratégia atrativa, pois permite uma conversão altamente eficiente, com 100% de economia atômica.² Os carbonatos cíclicos são compostos de grande interesse industrial, pois podem ser utilizados como solventes verdes,³ eletrólitos em baterias,⁴ intermediários na

síntese de produtos farmacêuticos⁵ e precursores na produção de policarbonatos.⁶

Líquidos iônicos derivados do imidazólio possuem grande afinidade para solubilizar o CO₂, tornando-se escolhas interessantes para a captura e transformação deste gás.^{2, 7} Na cicloadição de CO₂ em epóxidos, o cátion imidazólio também pode desempenhar o papel de catalisador ácido para ativar o epóxido por meio de ligação de hidrogênio com o oxigênio. Neste trabalho, um grupo nitro foi inserido na posição C4 do imidazólio para aumentar a acidez de Brønsted do cátion e, com isso, verificar se aumenta a eficiência catalítica. O uso dos sais [NO₂HMIIm][Cl], [NO₂HMIIm][TsO], [NO₂HMIIm][NTf₂] e [NO₂HMIIm][CF₃CO₂] como catalisadores ácidos já foi reportado pelo grupo de pesquisa em estudos anteriores sobre acetilação do glicerol⁸ e outro em via de publicação sobre degradação de biomassa. Neste trabalho, investigou-se a aplicação desses e de dois novos sais, [NO₂HMIIm][Cl] e [NO₂HMIIm][ZnCl₃], na reação de cicloadição de CO₂ em epóxidos.

Experimental

Síntese dos sais de imidazólio.

A síntese do NO_2MIm foi realizada seguindo um método já descrito na literatura.⁸ Para isso, 4-nitroimidazol (44,2 mmol, 5,0 g) e K_2CO_3 (66,5 mmol, 9,18 g) foram dispersos em 70 mL de acetonitrila. Sob banho de gelo, uma solução de iodometano (53 mmol, 3,3 mL) em 30 mL de acetonitrila foi adicionada lentamente, e foi mantida sob agitação no banho de gelo por 30 minutos. Em seguida, a solução foi aquecida a 65 °C e mantida sob refluxo durante a noite. A solução foi filtrada e o solvente removido no rota-evaporador. O produto foi extraído com uma mistura diclorometano/metanol (95:5 v/v) e, posteriormente, o solvente foi evaporado. O sólido resultante foi recristalizado em 2-propanol.

A síntese dos sais de imidazólio foi feita baseando-se em um método previamente descrito.⁸ Em um frasco de Schlenk, o composto imidazólico (1-metil-4-nitroimidazol, 4-nitroimidazol ou imidazol) foi disperso em acetonitrila (5 mL por grama do composto). Com a solução em banho de gelo, uma quantidade equimolar de ácido (HCl TsOH ou CF_3COOH) foi adicionada lentamente e a mistura permaneceu sob resfriamento por 30 minutos. Em seguida, ela foi aquecida a 60 °C por 24 horas. Após a reação, o solvente foi removido sob pressão reduzida, e o sólido obtido foi recristalizado em etanol.

Os procedimentos para a troca de ânion foram adaptados de estudos anteriores. Para obter o $[\text{NO}_2\text{HMIm}][\text{NTf}_2]$,⁹ $[\text{NO}_2\text{HMIm}][\text{Cl}]$ foi disperso em água e um pequeno excesso de LiNTf_2 , dissolvido em água, foi adicionado à ele. A mistura foi mantida sob agitação em temperatura ambiente por 1 hora e 30 minutos. O produto foi extraído com CH_2Cl_2 , seco com MgSO_4 , filtrado e, por fim, o solvente foi removido sob pressão reduzida. O sólido obtido foi recristalizado em etanol.

Para a síntese do $[\text{NO}_2\text{HMIm}][\text{ZnCl}_3]$,¹⁰ quantidades equimolares de $[\text{NO}_2\text{HMIm}][\text{Cl}]$ e ZnCl_2 foram dissolvidas em etanol (15 mL por grama de composto). A reação foi mantida sob agitação a 60 °C por 1 hora. No final, o etanol foi removido no rota-evaporador e o sólido remanescente seco a vácuo por várias horas.

Cicloadição de CO_2 em epóxido.

Um reator de vidro foi carregado com 3 mmol do substrato e a quantidade necessária de catalisador (5 mol%, 10 mol%, 15 mol% ou 20 mol%). O sistema foi purgado três vezes com CO_2 para remover o ar residual e, em seguida, pressurizado a 5 bar de CO_2 à temperatura ambiente. O reator foi equipado com uma camisa de resfriamento mantida a 25 °C para minimizar a perda do substrato para a fase gasosa. O reator foi então transferido para um banho de óleo pré-aquecido na temperatura desejada com agitação magnética. Após o tempo de reação estabelecido, o reator foi resfriado em banho de água e despressurizado.

Quantificação por RMN.

As reações foram analisadas por espectroscopia de RMN de ^1H , dissolvendo cerca de 15 mg de cada amostra em 400 μL de $\text{DMSO}-d_6$. Usando o sinal do epóxido remanescente como padrão, foi calculado a conversão, seletividade de carbonato e diol, seguindo as equações abaixo:

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{\text{area}_{ep.}}{\text{area}_{ep.} + \text{area}_{carb.} + \text{area}_{diol}} \cdot 100\%$$

Equação 1

$$\text{Seletividade carb. (\%)} = \frac{\text{area}_{carb.}}{\text{area}_{carb.} + \text{area}_{diol}} \cdot 100\%$$

Equação 2

$$\text{Seletividade diol (\%)} = \frac{\text{area}_{diol}}{\text{area}_{carb.} + \text{area}_{diol}} \cdot 100\%$$

Equação 3

Acidez de Hammett.

A acidez de Brønsted dos sais de imidazólio foi determinada por meio da função de acidez de Hammett utilizando espectroscopia UV-Vis, conforme procedimento previamente descrito na literatura.¹¹ Para essas medições, foi utilizado 4-nitroanilina como indicador de Hammett, cuja absorbância máxima (A_{max}) ocorre em 389 nm em DMSO. Uma solução do indicador (8×10^{-6} mol L^{-1}) foi adicionada a cada uma das soluções dos sais de imidazólio dissolvidos em DMSO (5×10^{-5} mol L^{-1}), e a absorbância foi registrada. A diminuição da intensidade da banda, comparada com a solução de 4-nitroanilina pura, indica a sua protonação. Os valores de H_0 foram calculados pela equação 4:

$$H_0 = pK_a(\text{IH}^+)_\text{aq} + \log \frac{[I]}{[\text{IH}^+]}$$

Equação 4

onde $pK_a(\text{IH}^+)_\text{aq}$ representa o pK_a do indicador protonado em solução aquosa (0,99), enquanto $[I]$ e $[\text{IH}^+]$ correspondem às concentrações molares das formas não protonada e protonada do indicador nas soluções dos sais próticos, respectivamente.

Cinética

Epicloridrina (15 mmol) e o catalisador **1** (1,5 mmol) foram adicionados ao reator, que foi purgado três vezes com CO_2 e posteriormente pressurizado a 5 bar com CO_2 . A reação de cicloadição foi realizada em temperaturas variando de 100 a 130 °C. Para cada experimento, amostras foram retiradas da mistura de reação a cada 2 horas e analisadas por RMN de ^1H .

Resultados e Discussão

Os sete sais sintetizados neste trabalho são apresentados na Fig. 1. A caracterização deles foi realizada por espectroscopia no infravermelho (IV), ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ^1H) e análise termogravimétrica (TGA). A espectroscopia IV permitiu identificar as bandas características dos grupos funcionais presentes nas moléculas. O RMN de ^1H foi usado para confirmar a estrutura dos sais. Já a análise termogravimétrica foi empregada para avaliar a estabilidade térmica dos compostos e verificar se suportariam a faixa de temperatura usada nos experimentos catalíticos.

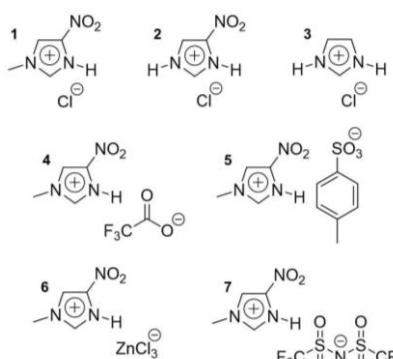


Figura 1. Estrutura dos sais de imidazolílio sintetizados e caracterizados neste trabalho.

As primeiras reações foram realizadas com o catalisador **1** e epicloridrina para otimizar os parâmetros reacionais. Por RMN de ^1H foi identificado o 3-cloropropano-1,2-diol como único subproduto dessa reação (Fig 2).

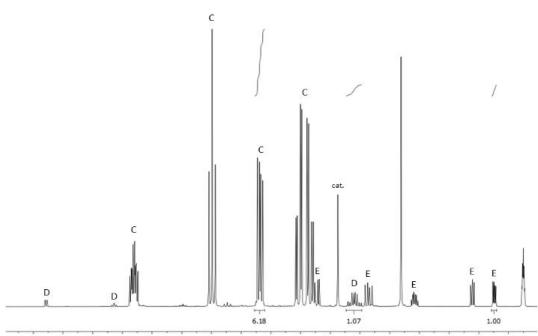


Figura 2. Zoom na região de interesse do RMN de ^1H de uma reação de cicloadição de CO_2 em epicloridrina. Em E, estão marcados os sinais referentes a epicloridrina; em C, os sinais referentes ao carbonato e em D, os sinais referentes ao diol.

O primeiro aspecto investigado foi a concentração do catalisador (Fig. 3a). Quando utilizado em 5 mol%, obteve-se uma conversão de 32% da epicloridrina, com uma seletividade de 85% para o carbonato cíclico. Aumentando para 10 mol% de catalisador, a conversão aumentou para 65% e a seletividade para 95%. Os testes com 15 e 20 mol% demonstraram que não houve aumento significativo na

conversão ou seletividade, portanto, 10 mol% de catalisador foi usado para os próximos testes.

Posteriormente, a ampliação do tempo reacional para 48 horas resultou em um aumento significativo na conversão da epicloridrina para 93%. E, quando o tempo foi reduzido para 5 horas, levou a uma queda expressiva na conversão para 7% e na seletividade para 75% (Fig. 3b). O tempo de 24 horas foi escolhido para continuar os testes. Após, verificou-se a influência da temperatura na conversão de epicloridrina e seletividade de carbonato (Fig. 3c). As temperaturas foram de 100 a 140 °C, e conforme o aumento da temperatura observou-se um aumento expressivo na conversão da epicloridrina, chegando a 96% em 140 °C, sugerindo que temperaturas mais altas favorecem a ativação dos reagentes e aumentam a eficiência catalítica do sistema. Porém, o aumento na temperatura impactou um pouco a seletividade de carbonato (92% a 140 °C). Mesmo em temperaturas mais elevadas, por RMN de ^1H observou-se que não houve degradação do catalisador, o que está de acordo com os dados de TGA, que mostram que a degradação do catalisador **1** inicia em temperaturas superiores a 150 °C.

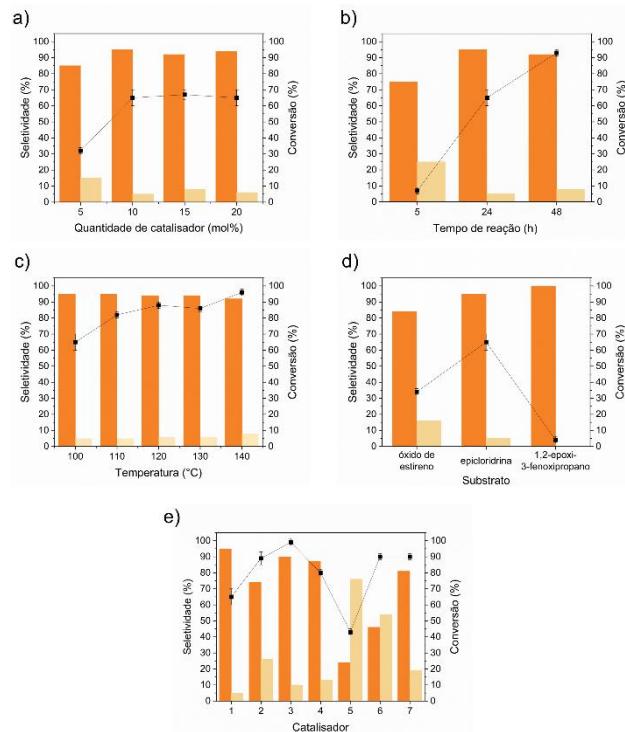


Figura 3. Conversão e seletividade das reações de cicloadição de CO_2 em epóxidos. Quadrado, conversão de epicloridrina. Em laranja, seletividade para carbonato, em amarelo, seletividade para diol.

a) variação da quantidade de catalisador (3 mmol de epicloridrina, 5 bar CO_2 , 24 h, 100 °C); b) variação do tempo reacional (3 mmol de epicloridrina, 10 mol% catalisador, 5 bar CO_2 , 100 °C); c) variação da temperatura (3 mmol de epicloridrina, 10 mol% catalisador, 5 bar CO_2 , 24 h); d) variação de substrato (3 mmol de substrato, 10 mol% catalisador, 5 bar CO_2 , 24 h, 100 °C); e) variação de catalisador (3 mmol de substrato, 10 mol% catalisador, 5 bar CO_2 , 24 h, 100 °C).

A temperatura de 100 °C foi escolhida para os próximos testes para ter uma melhor comparação entre os resultados. Com o sistema já otimizado, foram testados mais dois epóxidos, óxido de estireno e 1,2-epoxi-3-fenoxipropano (Fig. 3d). Esses epóxidos foram escolhidos por possuírem pontos de ebulação superiores à temperatura da reação. A diferença entre os substratos está na natureza do grupo substituinte ligado a um dos carbonos do anel, o que influencia diretamente sua reatividade.

O óxido de estireno possui um grupo fenila, que exerce um efeito de ressonância estabilizador, tornando o carbono do epóxido menos eletrofílico e, consequentemente, reduzindo sua reatividade frente a nucleófilos, isso ocasionou uma diminuição na conversão do substrato para 34%. O 1,2-epoxi-3-fenoxipropano contém um grupo fenoxi, que, por ser um doador de elétrons por ressonância mais intenso que a fenila, diminui ainda mais a eletrofilicidade dos carbonos do epóxido, dificultando o ataque nucleofílico, isso diminuiu a conversão do substrato para apenas 4%. Em contrapartida, a epicloridrina apresenta um grupo clorometila, cujo efeito inductivo fortemente retirador de elétrons aumenta a eletrofilicidade dos carbonos do epóxido, tornando-os mais suscetíveis ao ataque nucleofílico e, portanto, mais reativo na cicloadição do CO₂.

Por fim, diferentes sais de imidazólio foram testados como catalisadores ácidos, o catalisador **3** foi usado a fim de verificar como o grupo nitro influencia nas propriedades ácidas e catalíticas dos sais (Fig. 3e). Inicialmente, avaliou-se a influência do cátion na atividade catalítica, utilizando três sais com o ânion cloreto: [NO₂HIM][Cl] (**1**), [NO₂HIM][Cl] (**2**) e [HIM][Cl] (**3**). A acidez desses catalisadores foi estimada por meio da função acidez de Hammett, cuja ordem foi: **1** < **3** < **2** (Tab. 1). Essa tendência reflete os efeitos eletrônicos dos substituintes presentes no cátion imidazólio. O catalisador menos ácido, **1**, possui uma metila ligada ao nitrogênio do imidazólio, o que exerce um efeito inductivo doador de elétrons, reduzindo a acidez do cátion. Como era esperado, a ausência do grupo nitro no catalisador **3** resultou em uma acidez inferior à de seu análogo funcional, o catalisador **2**, confirmando o papel do grupo nitro como um substituinte fortemente retirador que aumenta a acidez do cátion.

Em termos de desempenho catalítico, o catalisador menos ácido, **1**, apresentou a menor conversão de epicloridrina. Já o catalisador **2**, mais ácido, alcançou uma conversão de 89%. Isso demonstra que a acidez é um fator relevante na conversão da epicloridrina, pois catalisadores mais ácidos conseguem ativar epóxidos via ligação de hidrogênio de maneira mais eficiente, tornando-o mais suscetível à abertura do anel. No entanto, essa maior acidez também resultou em menor seletividade para o carbonato cíclico (74%). Esse comportamento pode ser explicado por dois fatores: (i) aumentos na reatividade do epóxido ativado tornam-no mais suscetível a reações paralelas, como a hidrólise e (ii) a maior interação eletrostática entre cátions

mais ácidos e ânions mais básicos, pode reduzir a disponibilidade do ânion como nucleófilo, prejudicando a etapa de inserção do CO₂. Por outro lado, o catalisador **3** obteve excelente desempenho, com conversão superior a 98% e seletividade de 91%. No entanto, apresentou instabilidade e sofreu degradação ao longo da reação, o que limita seu uso em processos contínuos ou reações prolongadas.

Em seguida, investigou-se o efeito ânion na atividade catalítica. Nessa reação, o ânion provavelmente atua como um nucleófilo, atacando o carbono menos impedido do epóxido, promovendo sua abertura. Entre os catalisadores avaliados, o pior desempenho foi observado para o sal **5**, com conversão de 43% e seletividade de 24%. Resultados de outro estudo, utilizando sais derivados da DBU, também demonstraram que a presença do ânion tosilato inibe a conversão da epicloridrina.¹²

Já o catalisador **6**, apesar da boa conversão (90%), também teve baixa seletividade (46%). A baixa seletividade para esses catalisadores pode estar associada à combinação de dois fatores: sua natureza higroscópica e fraca nucleofilicidade. Nas análises de TGA, observa-se perda de massa antes dos 100 °C para ambos os catalisadores, que pode ser atribuída a perda de umidade, pois são sais com ânions bastante higroscópicos. A literatura aponta que a cicloadição de CO₂ é sensível a água, pois a hidrólise do epóxidos é uma reação competitiva com a cicloadição de CO₂.¹³ Portanto, para esses catalisadores, é plausível que a umidade presente no meio reacional, devido à higroscopicidade dos sais, tenha promovido essa rota paralela. Junto a isso, análises de RMN de ¹H do catalisador **5** na presença de epicloridrina indicaram que o ânion tosilato sofre alguma reação química, o que pode comprometer sua disponibilidade como nucleófilo para a etapa de abertura do anel. Quanto ao ZnCl₃⁻, sua fraca nucleofilicidade permite que a hidrólise do epóxido ocorra de forma preferencial à inserção de CO₂.

Além disso, ao final da reação, observou-se degradação dos cátions dos catalisadores **5** e **6**. As análises de TGA indicaram que todos os catalisadores são termicamente estáveis a 100 °C, sugerindo que a degradação dos sais **3**, **5** e **6** pode ocorrer por meio de reação com a epicloridrina ou por causa do longo tempo reacional.

Entre os sais **1**, **4** e **7**, observa-se uma variação significativa na acidez e no desempenho catalítico, diretamente relacionada à natureza do ânion. O ânion Cl⁻ apresenta a interação eletrostática mais forte com o cátion imidazólio, enquanto o NTf₂⁻ interage de forma consideravelmente mais fraca, já o CF₃CO₂⁻ representa um caso intermediário.¹⁴ Essa diferença na força da interação cátion-ânion reflete-se nos valores de acidez de Hammett, que seguem a ordem: **1** < **4** < **7** (Tab. 1). Isso se deve ao fato de que ânions mais coordenantes estabilizam melhor a carga positiva do cátion, aumentando seu caráter ácido.

A conversão do epóxido aumenta à medida que a acidez diminui: 65% para o catalisador **1**, 80% para o **4** e 90% para

o 7. Esse comportamento pode ser atribuído à maior dissociação do par iônico nos sais que contêm ânions volumosos e pouco coordenantes. Nesses casos, apesar da menor acidez, o cátion imidazólio está mais livre para atuar como ácido de Brønsted, promovendo a ativação do epóxido. Além disso, o ânion está mais livre para atuar como nucleófilo, facilitando o ataque ao carbono menos impedido.

Entretanto, a seletividade para o carbonato cíclico segue tendência oposta: é mais alta para o 1, decrescendo para os sais 4 (87%) e 7 (81%). Portanto, embora os ânions CF_3CO_2^- e NTf_2^- permitam maior conversão devido à maior liberdade do cátion para ativar o epóxido e do ânion em atuar como nucleófilo e, interajam favoravelmente com o CO_2 , eles tornam o sistema mais suscetível a reações paralelas. Isto pode ser explicado pela menor nucleofilicidade dos ânions CF_3CO_2^- e NTf_2^- , quando comparados com o Cl^- . O Cl^- é um bom nucleófilo, então, uma vez ativado o epóxido ele ataca o carbono menos impedido preferencialmente. Os outros, ao contrário, não são nucleófilos fortes o suficiente para impedir a hidrólise do epóxido por traços de água, que leva à formação de diol e compromete a seletividade. Esses resultados indicam que, além da ativação do epóxido pelo cátion imidazólio via mecanismo ácido de Brønsted, a natureza e o comportamento do ânion no meio reacional exercem um papel crucial tanto na eficiência quanto na seletividade da reação de cicloadição do CO_2 .

Tabela 1. Parâmetros e acidez de Hammett dos sais de imidazólio usados neste estudo.

	A_{\max}	[I] %	[IH ⁺] %	H_0
4-nitroanilina	0.177	100	0	-
$[\text{NO}_2\text{HMIIm}][\text{Cl}]$	0.138	78	22	1.54
$[\text{NO}_2\text{HHIIm}][\text{Cl}]$	0.132	75	25	1.46
$[\text{HHIIm}][\text{Cl}]$	0.136	77	23	1.51
$[\text{NO}_2\text{HMIIm}][\text{CF}_3\text{CO}_2]$	0.140	79	21	1.57
$[\text{NO}_2\text{HMIIm}][\text{TsO}]$	0.158	89	11	1.91
$[\text{NO}_2\text{HMIIm}][\text{ZnCl}_3]$	0.146	82	18	1.66
$[\text{NO}_2\text{HMIIm}][\text{NTf}_2]$	0.146	82	18	1.66

Para determinar a ordem da reação, um experimento foi realizado a 100 °C. Observou-se uma maior seletividade para o diol no início da reação, a qual diminuiu progressivamente com o tempo. Esses resultados sugerem que o diol atua como produto cinético, enquanto o carbonato cíclico corresponde ao produto termodinâmico. A formação inicial do diol pode estar relacionada à presença de traços de água no epóxido ou à umidade atmosférica, os quais favorecem a abertura do anel epoxídico por hidrólise. Porém, com o decorrer do tempo reacional, o sistema favorece a formação de carbonato. Além disso, a reação apresentou comportamento de pseudo-primeira ordem em relação à concentração de epicloridrina conforme indicado pela relação linear entre $\ln [\text{epicloridrina}]$ e tempo. Considerando que a quantidade de CO_2 permanece

constante durante a reação, o processo global pode ser descrito conforme as Equações 5-7:

$$-\frac{d[\text{epicloridrina}]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{epicloridrina}]^a \quad (5)$$

Equação 5

$$k_{\text{obs}} = k[\text{CO}_2] \quad (6)$$

Equação 6

$$\ln [\text{epicloridrina}] = -k_{\text{obs}}t + \ln[\text{epicloridrina}]_0 \quad (7)$$

Equação 7

A constante de velocidade observada (k_{obs}) para a reação realizada a 100 °C foi de 0,0009 min⁻¹ (Figura 4a). O mesmo experimento foi repetido em temperaturas elevadas, 110 °C, 120 °C e 130 °C. Em todos os casos, a reação manteve comportamento de pseudo-primeira ordem, com k_{obs} de 0,0031 min⁻¹, 0,0097 min⁻¹ e 0,0108 min⁻¹, respectivamente (Fig. 4a). Como esperado, o aumento da temperatura resultou em um incremento no valor de k_{obs} , evidenciando a dependência da taxa de reação com a temperatura. A partir desses dados, a energia de ativação (E_a) para a inserção do CO_2 na epicloridrina foi determinada com base na Equação de Arrhenius (Equação 8), considerando a faixa de temperatura entre 100 e 130 °C (Figura 4b), obtendo um valor de 107,96 kJ·mol⁻¹.

$$\ln k_{\text{obs}} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (8)$$

Equação 8

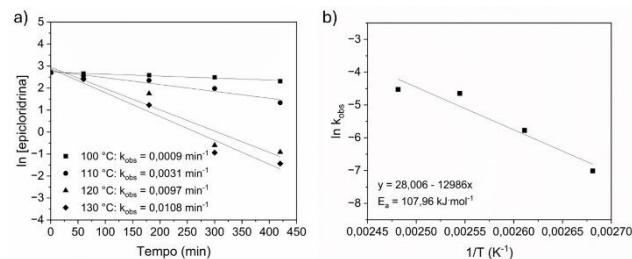


Figura 4. (a) Curvas de $\ln [\text{epicloridrina}]$ em função do tempo para a reação realizada a diferentes temperaturas. (b) Determinação da energia de ativação (E_a) com base na equação de Arrhenius, utilizando os valores de k_{obs} obtidos na faixa de temperatura de 100 a 130 °C.

Por fim, foi proposto um ciclo catalítico para o sistema reacional usando sais de imidazólio como catalisadores (Fig. 5) baseado em uma rota amplamente aceita na literatura.^{1,2} Na etapa I, o epóxido é ativado por meio de ligação de hidrogênio com o cátion imidazólio, tornando os carbonos do epóxido mais eletrofílicos. Em seguida, o ânion do sal atua como nucleófilo, atacando preferencialmente o carbono menos impedido do epóxido e promovendo a abertura do

anel. Na etapa III, o CO₂ se aproxima e o oxigênio do epóxido ataca o carbono eletrofílico do CO₂, formando um intermediário carbonato. A estabilização desse intermediário pode ser favorecida por ligação de hidrogênio entre um oxigênio e o hidrogênio do cátion. Na etapa V, ocorre a ciclização intramolecular com ataque do oxigênio ao carbono terminal, promovendo a formação do carbonato cíclico, seguido da etapa VI, a regeneração do catalisador.

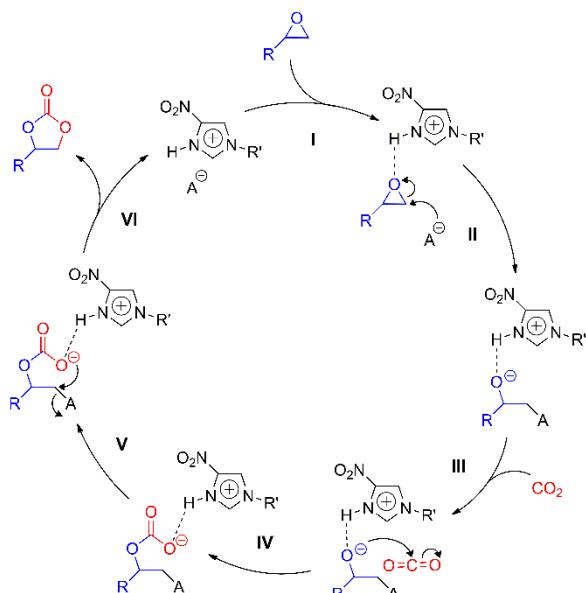


Figura 5. Ciclo catalítico proposto para a cicloadição de CO₂ em epóxidos usando sais de nitroimidazólio como catalisadores.

Conclusões

Neste trabalho foi mostrada a síntese de uma família de catalisadores provenientes do cátion nitroimidazólio, sendo os catalisadores **2** e **7** inéditos. Devido às suas propriedades ácidas, eles foram explorados pela primeira vez como catalisadores na inserção de CO₂ em epóxidos. De modo geral, os resultados evidenciam que o desempenho catalítico resulta da sinergia entre a acidez de Brønsted do cátion e a disponibilidade do ânion em atuar como nucleófilo, além de demonstrar que catalisadores de síntese simples e econômica podem alcançar desempenhos promissores. Os resultados obtidos neste estudo demonstram a viabilidade do uso de sais funcionalizados como alternativas eficientes e seletivas para a cicloadição de CO₂ em epóxidos, contribuindo para a valorização do CO₂ em processos sustentáveis.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e ao Instituto de Química (IQ) pelo apoio institucional, bem como à CAPES (código de financiamento 001) pelo auxílio financeiro.

Referências

- T. Yan, H. Liu, Z. X. Zeng and W. G. Pan, *J. CO₂ Util.*, 2023, **68**, 102355.
- H. Liu, X. L. Chang, T. Yan and W. G. Pan, *Nano Energy*, 2025, **135**, 110596.
- H. L. Parker, J. Sherwood, A. J. Hunt and J. H. Clark, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2014, **2**, 1739-1742.
- J. Yang, Y. Wang, Y. Liu, G. Duan, Z. Liang, J. Han, Y. Huang, X. Han, C. Zhang, S. He and S. Jiang, *Fuel*, 2025, **379**, 133048.
- N. Gupta, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2024, **193**, 114297.
- M. Ghasemlou, F. Daver, E. P. Ivanova and B. Adhikari, *Eur. Polym. J.*, 2019, **118**, 668-684.
- N. M. Simon, M. Zanatta, F. P. d. Santos, M. C. Corvo, E. J. Cabrita and J. Dupont, *ChemSusChem*, 2017, **10**, 4927-4933.
- E. M. Morais, I. B. Grillo, H. K. Stassen, M. Seferin and J. D. Scholten, *New J. Chem.*, 2018, **42**, 10774-10783.
- C. C. Cassol, G. Ebeling, B. Ferrera and J. Dupont, *Adv. Synth. Catal.*, 2006, **348**, 243-248.
- J. D. Souza, V. S. Souza and J. D. Scholten, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2019, **7**, 8090-8098.
- J. Wei, L. Yu, L. Yan, W. Bai, X. Lu and Z. Gao, *RSC Adv.*, 2021, **11**, 32559-32564.
- N. Fanjul-Mosteirín, C. Jehanno, F. Ruipérez, H. Sardon and A. P. Dove, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2019, **7**, 10633-10640.
- U. O. Eton, W. Meredith and C. E. Snape, *Fuel*, 2025, **382**, 133657.
- E. Gousseva, F. K. T. Tompkins, J. M. Seymour, L. G. Parker, C. J. Clarke, R. G. Palgrave, R. A. Bennett, R. Grau-Crespo and K. R. J. Lovelock, *J. Phys. Chem. B*, 2024, **128**, 5030-5043.