



UNIVERSIDADE D  
COIMBRA

Andreia Cristina da Silva Gonzalez

DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES PARA A  
CONVERSÃO DE CO<sub>2</sub> EM PRODUTOS DE VALOR  
ACRESCENTADO

Dissertação no âmbito do Mestrado em Química, com área de especialização em Química Avançada e Industrial orientada pela Professora Doutora Maria Miguéns Pereira e pelo Doutor Rui Miguel Barroso Carrilho e apresentada ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Junho de 2020



Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

# DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES PARA A CONVERSÃO DE CO<sub>2</sub> EM PRODUTOS DE VALOR ACRESCENTADO

Andreia Cristina da Silva Gonzalez

Dissertação no âmbito do Mestrado em Química, área de especialização em Química Avançada e Industrial orientada pela Professora Doutora Maria Miguéns Pereira e pelo Doutor Rui Miguel Barroso Carrilho e apresentada ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Junho de 2020



UNIVERSIDADE D  
COIMBRA



“Nós somos o que fazemos. A excelência, então,  
não é um ato, mas sim um hábito.”

Aristóteles (385 a.C. – 323 a.C.)



## Agradecimentos

Desde o início do meu ingresso no ensino superior, em 2014, que muitos foram os obstáculos, desafios e contratemplos que tive de enfrentar e ultrapassar. Mas, estes últimos seis anos foram também anos de desenvolvimento, conhecimento e crescimento não só académico como pessoal. Muitas foram as pessoas que fizeram parte deste percurso e que, de diversas formas, me ajudaram a chegar até aqui. Para mim, o dia de hoje apenas faz sentido ao ser partilhado com todos os que, lado a lado, me acompanharam. Por isso, quero desde já deixar o meu mais sincero **Muito Obrigada** a todos por fazerem parte não só deste capítulo, que termina hoje com a entrega desta dissertação, como também por estarem sempre presentes, em todos os bons e maus momentos da minha vida. Acreditem, nada disto seria possível sem o apoio e o carinho que cada um de vós me dá.

À Professora Doutora Mariette Pereira agradeço a oportunidade que me deu de fazer parte do Grupo de Catálise e Química Fina, enquanto sua estagiária de licenciatura e de mestrado. Quero agradecer pela orientação não só deste trabalho como de todos os outros em que estive envolvida, por todo o conhecimento científico, pela permanente disponibilidade e pelos imprescindíveis conhecimentos que me transmitiu ao longo destes anos na área dos macrocilos tetrapirrólicos e catálise. Obrigada por todo o apoio pessoal e científico que muito contribuíram para o meu sucesso.

Ao Doutor Rui Carrilho, quero agradecer por todo o acompanhamento e pelo apoio e disponibilidade permanentes. Agradeço por todos os ensinamentos que me transmitiu ao longo destes anos na área do CO<sub>2</sub> e pela ajuda incessante nas tarefas do dia-a-dia do laboratório, pela dedicação e até por todas as vezes que discordamos, mas que valeram a pena. Obrigada por ter acreditado sempre em mim e nas minhas capacidades, mesmo quando eu própria duvidei.

Agradeço ao Professor João Pina por toda a ajuda, disponibilidade e colaboração na realização dos estudos fotofísicos e por ter permitido que saísse da minha zona de conforto e me aventurasse na área da fotoquímica.

Ao Professor Doutor Rui Brito e ao Mestre Pedro Cruz do serviço de Ressonância Magnética Nuclear do Centro de Química de Coimbra (CCC-NMR), agradeço pela colaboração e disponibilidade na obtenção dos espectros de RMN.

À Professora Doutora Elisa Serra, agradeço pela colaboração e disponibilidade na obtenção das análises elementares e de polarimetria.

À Professora Doutora Ermelinda Eusébio e ao Mestre João Batista, agradeço pela colaboração e disponibilidade na obtenção dos espectros de infravermelho FTIR.

Agradeço a todos os professores que me acompanharam ao longo destes anos, por todos os ensinamentos que me transmitiram. Um agradecimento especial ao Professor Paulo, por ter sido incansável em ajudar-me e por acreditar que eu seria capaz.

A todos os funcionários do Departamento de Química da FCTUC, agradeço pelos seus esforços e trabalho constante que nos permitem a todos ter as condições necessárias para estudar e trabalhar. Em especial, agradeço ao Sr. Jorge e ao Sr. Zé do armazém, pelo notável esforço e pela constante boa disposição.

Agradeço o apoio financeiro da Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) através da cedência da bolsa de investigação UID/QUI/00313/2019.

A todos os meus colegas do Grupo de Catálise e Química Fina, Mário Calvete, Sara Pinto, Lucas Dias, Fábio Rodrigues, Carolina Vinagreiro, Giusi Piccirillo, Liliana Damas, Vanessa Tomé, Rafael Aroso, Nídia Maldonado, agradeço pela boa disposição e por todos os momentos de descontração que juntos vivenciamos. Cada um de vós, de uma forma ou de outra, contribuiu para a realização do meu trabalho. Levo-vos a todos no coração e agradeço pelo apoio constante que me deram ao longo destes anos. Agradeço à Sílvia Gramacho por todo o cuidado, todos os conselhos e por todos os momentos de descontração e alegria que me proporcionou ao longo destes anos.

Um agradecimento especial ao Rafael por todo o apoio e por todos os ensinamentos que me transmitiu na área da química das ftalocianinas. Obrigada por todas as vezes em que me ajudaste e pelo permanente ânimo. Apesar do teu mau feitio intermitente, quero que saibas que tens aqui uma amiga.

À Liliana e à Vanessa, obrigada por todos os momentos e conversas que partilhamos e pela amizade e preocupação constante. Serão sempre a calma e o sossego deste furacão.

Aos amigos que Coimbra me deu, Fábio Milhões, Helena Vitorino, Bárbara Vieira, Kelly Martins, Francisca Machado, Vanessa Sani, Sara Piçarra, Gonçalo Abreu, Carla Cunha, Mariana Aguiar, Rita Rolo, Zé Roque, Zé Miguel, Carlos Coelho, Catarina Fernandes, agradeço por tudo o que vivemos nesta cidade, pelos momentos de partilha e por estarem sempre lá, sem cobrar.

Aos meus amigos “mais cotas”, Carlos, Jonathan, Natália, Maribel, João, Sara, agradeço por todos os momentos que partilhamos e que continuaremos a partilhar.



À Zara e às minhas colegas, agradeço por todo o apoio e amizade. No final de contas, pertencer a esta “família” foi um dos grandes pilares para conseguir chegar até aqui.

À minha família de sangue, agradeço pela pessoa que sou hoje. Todas as adversidades fizeram-me chegar até aqui, contra todas as probabilidades, e isso deveu-se ao facto de me terem tornado uma pessoa forte, lutadora e humilde. À família do Pedro, Pai, Mãe, João, Filipa, Rui, Manel, Ana Maria, agradeço por serem família e por toda a força que me dão. Em especial, um agradecimento ao pequeno Gustavo por ser uma fonte de amor constante na minha vida. Ao Manel e à Ana, agradeço por todos os momentos de partilha que temos e pela amizade que construímos. Obrigada por tudo!

À Dra. Joana, agradeço por toda a aprendizagem e paciência que tem comigo.

Por último, e porque de facto em último vem o melhor, uma palavra de agradecimento ao Pedro não chega. Todas as palavras que existem e todas as formas de agradecimento que existem, são escassas para ti. És, sem qualquer dúvida, o melhor ser humano que existe. E não, não é cliché. São oito anos de muita dose de amor, amizade, compreensão, respeito, apoio incondicional e de muitos momentos de partilha que me fazem, hoje, dizer isto. Obrigada por tudo o que de especial construímos juntos. Muito do que sou hoje deve-se a ti e nunca esquecerei a luz guia que foste e és para mim. Obrigada Pedro por me amares e por me deixares amar-te.

A todos vós, obrigada por tudo.

Andreia Gonzalez



## Índice

Índice	i
Índice de Figuras	v
Índice de Tabelas	vii
Índice de Esquemas	ix
Abreviaturas e Símbolos	xi
Resumo	xv
Abstract	xvii
Nomenclatura	xix
<b>Capítulo 1: Introdução</b>	<b>1</b>
1.1. Química verde e sustentabilidade	1
1.1.1. Terpenos naturais como fonte de reagentes renováveis	2
1.1.2. Métodos alternativos em síntese orgânica	4
1.1.3. Uso de dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> ) em síntese química	8
1.2. Reações catalíticas de adição de CO <sub>2</sub> a epóxidos	10
1.2.1. Catalisadores homogêneos para reações de adição de CO <sub>2</sub> a epóxidos	11
1.2.2. Catalisadores bifuncionais	20
1.3. Proposta de trabalho	25
1.4. Referências	26
<b>Capítulo 2: Síntese e Caracterização Estrutural de Catalisadores Metaloftalocianina</b>	<b>37</b>
2.1. Síntese de metaloftalocianinas derivadas de monoterpenos	39
2.1.1. Síntese dos precursores ftalonitrilo	39
2.1.2. Ciclotetramerização dos precursores ftalonitrilo	49

2.2. Síntese de metaloftalocianinas bifuncionais derivadas de imidazol	59
2.2.1. Síntese do 4-(1'H-imidazol-1'-il)ftalonitrilo	59
2.2.2. Ciclotetramerização do precursor ftalonitrilo derivado de imidazol	60
2.2.3. Tetracationização das metaloftalocianinas derivadas de imidazol	61
2.3. Conclusões	62
2.4. Referências	64
<b>Capítulo 3: Reações Catalíticas de Adição de CO<sub>2</sub> a Epóxidos</b>	67
3.1. Avaliação dos catalisadores do tipo metaloftalocianina derivados de monoterpenos	69
3.2. Avaliação dos catalisadores bifuncionais do tipo metaloftalocianina derivados de imidazol	74
3.3. Síntese de um policarbonato vinílico	83
3.4. Conclusões e perspectivas futuras	88
3.5. Referências	90
<b>Capítulo 4: Experimental</b>	93
4.1. Solventes e reagentes	93
4.2. Técnicas e instrumentação	93
4.3. Síntese e caracterização dos catalisadores	96
4.3.1. Síntese de precursores ftalonitrilo	96
4.3.2. Síntese de metaloftalocianinas derivadas de monoterpenos	98
4.3.3. Síntese de metaloftalocianinas derivadas de imidazol	101
4.3.3.1. Síntese das metaloftalocianinas neutras	101
4.3.3.2. Tetracationização das metaloftalocianinas derivadas de imidazol	102
4.3.4. Síntese de cloreto de [5,10,15,20-tetra-(4-(trifluorometil)fenil)porfirinato de crómio(III) (CrCl-pCF <sub>3</sub> TPP) ( <b>CAT 5</b> )	104
4.4. Reações de adição de CO <sub>2</sub> a epóxidos	105

4.4.1. Síntese de 4-fenil-1,3-dioxolan-2-ona <b>(3.2)</b>	105
4.4.2. Síntese de poli(éterciclohexeno) <b>(3.5)</b>	106
4.4.3. Síntese de carbonato de poli(4-vinilciclohexeno) <b>(3.8)</b>	106
4.5. Referências	108



## Índice de Figuras

<b>Figura 1.1</b> – Ilustração esquemática dos principais mecanismos de aquecimento dielétrico: polarização dielétrica (dipolos alinhados com o campo elétrico do MW) e condução iônica (iões movem-se no campo do MW). Adaptado de [28].	5
<b>Figura 1.2</b> – Ilustração da distribuição de temperatura em reações usando aquecimento convencional e por MW. Adaptado de [28].	6
<b>Figura 1.3</b> – Princípio da cativação por US. Adaptado de [45].	8
<b>Figura 2.1</b> – Espectro de RMN $^1\text{H}$ do composto <b>2.2a</b> , obtido em $\text{CDCl}_3$ .	42
<b>Figura 2.2</b> – Espectros de RMN $^{13}\text{C}$ (vermelho escuro) e DEPT-135 (vermelho claro) sobrepostos do composto <b>2.2a</b> obtidos em $\text{CDCl}_3$ .	43
<b>Figura 2.3</b> – Espectros de RMN 2D $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ HSQC do composto <b>2.2a</b> obtido em $\text{CDCl}_3$ .	44
<b>Figura 2.4</b> – Espectro de RMN 2D $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ HMBC do composto <b>2.2a</b> obtido em $\text{CDCl}_3$ com as respectivas correlações assinaladas na figura do composto <b>2.2a</b> .	46
<b>Figura 2.5</b> – Espectro de RMN 2D $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ NOESY do composto <b>2.2a</b> obtido em $\text{CDCl}_3$ .	47
<b>Figura 2.6</b> – Estrutura tridimensional do composto <b>2.2a</b> em Chem3D (minimização de energia com nível MM2), que ilustra a correlação $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ NOESY entre os prótons H7'b e H9.	47
<b>Figura 2.7</b> – Espectro de massa ESI obtido para o composto <b>2.2a</b> .	49
<b>Figura 2.8</b> – Espectros de absorção e de emissão das metalofteralocianinas (após normalização): <b>A</b> - Zn(II) ( <b>CAT 1a</b> e <b>CAT 1b</b> ), UV-Vis e fluorescência; <b>B</b> - Cu(II) ( <b>CAT 2a</b> e <b>CAT 2b</b> ) UV-Vis e fosforescência à temperatura ambiente, obtidos em 2-MeTHF.	53
<b>Figura 2.9</b> – Determinação do coeficiente de absorção molar ( $\epsilon$ ) da metalofteralocianina <b>CAT 1a</b> , no seu máximo de absorção (679 nm), obtido em 2-MeTHF.	55
<b>Figura 2.10</b> – Espectro de RMN $^1\text{H}$ de <b>CAT 1a</b> , obtido em $\text{DMSO-d}_6$ .	57
<b>Figura 2.11</b> – Espectro de RMN $^1\text{H}$ de <b>CAT 1a</b> , obtido em $\text{CDCl}_3$ .	58
<b>Figura 2.12</b> – Espectro de massa MALDI-TOF obtido para o composto <b>CAT 1a</b> .	58
<b>Figura 3.1</b> – Espectro de RMN $^1\text{H}$ do carbonato do estireno <b>3.2</b> , obtido em $\text{CDCl}_3$ .	72
<b>Figura 3.2</b> – Espectro de UV-Vis do catalisador <b>CAT 1a</b> (Pc Zn-mirtenol) obtido em diclorometano, antes da reação catalítica (em cima) e após a reação catalítica (em baixo).	73

<b>Figura 3.3</b> – Espectro de RMN <sup>1</sup> H do crude da reação de copolimerização de CO <sub>2</sub> ao óxido do ciclohexeno usando <b>CAT 4c</b> (Pc Al-imidazol)/NaCl como sistema catalítico, obtido em CDCl <sub>3</sub> .	79
<b>Figura 3.4</b> – Fotografia do filme polimérico obtido.	80
<b>Figura 3.5</b> – Espectro de RMN <sup>1</sup> H do polímero obtido na reação de copolimerização de CO <sub>2</sub> ao óxido do ciclohexeno usando o sistema catalítico <b>CAT 4c</b> (Pc Al-imidazol)/NaCl, após purificação, obtido em CDCl <sub>3</sub> .	80
<b>Figura 3.6</b> – Cromatograma de GPC obtido em tolueno, usando o poliestireno como standard, obtido com o sistema catalítico <b>CAT 4c</b> (Pc Al-imidazol)/NaCl, na presença de acetonitrilo, sob as condições de 40 bar de CO <sub>2</sub> e T = 80°C.	81
<b>Figura 3.7</b> – Espectro de RMN <sup>1</sup> H do carbonato de poli(4-vinilciclohexeno), obtido em CDCl <sub>3</sub> .	85
<b>Figura 3.8</b> – Espectro de RMN <sup>13</sup> C do carbonato de poli(4-vinilciclohexeno), obtido em CDCl <sub>3</sub> .	86
<b>Figura 3.9</b> – Espectro de FTIR obtido para o poli(4-ciclohexeno carbonato).	87



## Índice de Tabelas

<b>Tabela 1.1</b> - Exemplos de aplicações de alguns terpenos naturais.	4
<b>Tabela 1.2</b> - Resultados reportados na literatura em Reações de Adição de CO <sub>2</sub> a epóxidos, usando catalisadores do tipo salen/salfeno.	14
<b>Tabela 1.3</b> - Resultados reportados na literatura usando catalisadores do tipo macrociclo bimetálico de fenolato em Reações de Adição de CO <sub>2</sub> a epóxidos.	15
<b>Tabela 1.4</b> - Resultados reportados na literatura usando catalisadores do tipo amino trifenolato em Reações de Adição de CO <sub>2</sub> a epóxidos.	16
<b>Tabela 1.5</b> - Resultados reportados na literatura usando catalisadores do tipo metaloporfirina em Reações de Adição de CO <sub>2</sub> a epóxidos.	18
<b>Tabela 1.6</b> - Resultados reportados na literatura usando catalisadores do tipo metaloftalocianina em Reações de Adição de CO <sub>2</sub> a epóxidos.	19
<b>Tabela 2.1</b> – Rendimentos isolados dos ftalonitrilos derivados do (1 <i>R</i> )-(-)-mirtenol e do (1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,5 <i>R</i> )-(-)-mentol ( <b>2.2a</b> e <b>2.2b</b> , respetivamente), usando fontes de aquecimento alternativas.	41
<b>Tabela 2.2</b> – Atribuição completa dos sinais de RMN <sup>1</sup> H e <sup>13</sup> C do composto <b>2.2a</b> , recorrendo a técnicas bidimensionais.	48
<b>Tabela 2.3</b> – Rendimentos isolados das ftalocianinas de Zn(II) e Cu(II) derivadas do (1 <i>R</i> )-(-)-mirtenol e do (1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,5 <i>R</i> )-(-)-mentol ( <b>CAT 1a-b</b> e <b>CAT 2a-b</b> ), usando fontes de aquecimento alternativas.	52
<b>Tabela 2.4</b> – Dados espectroscópicos, obtidos experimentalmente para as metaloftalocianinas ( <b>CAT 1a-b</b> e <b>CAT 2a-b</b> ), em 2-MeTHF, a 293 K.	54
<b>Tabela 3.1</b> – Avaliação catalítica dos catalisadores do tipo metaloftalocianina derivadas de monoterpenos na reação de adição de CO <sub>2</sub> ao óxido de estireno. <sup>a</sup>	70
<b>Tabela 3.2</b> – Avaliação catalítica do catalisador bifuncional na reação de adição de CO <sub>2</sub> ao óxido de estireno. <sup>a</sup>	75
<b>Tabela 3.3</b> – Avaliação catalítica na reação de adição de CO <sub>2</sub> ao óxido de ciclohexeno catalisada por um catalisador bifuncional. <sup>a</sup>	77
<b>Tabela 3.4</b> – Reação de adição de CO <sub>2</sub> ao óxido 4-vinilciclohexeno. <sup>a</sup>	84



## Índice de Esquemas

<b>Esquema 1.1</b> – Os 12 Princípios da Química Verde estabelecidos por Anastas e Warner em 1998.	2
<b>Esquema 1.2</b> – Estruturas de alguns terpenos abundantes na natureza.	3
<b>Esquema 1.3</b> – Possíveis produtos obtidos usando dióxido de carbono como material de partida.	9
<b>Esquema 1.4</b> – Esquema geral da reação de adição de CO <sub>2</sub> a epóxidos.	10
<b>Esquema 1.5</b> – Mecanismo geral proposto para a reação de adição de CO <sub>2</sub> a epóxidos.	11
<b>Esquema 1.6</b> – Exemplo de catalisadores homogêneos do tipo base de Lewis usados em reações de adição de CO <sub>2</sub> a epóxidos.	12
<b>Esquema 1.7</b> – Catalisadores do tipo salen ( <b>1.4</b> ) e sulfeno ( <b>1.5</b> ).	13
<b>Esquema 1.8</b> – Estrutura dos catalisadores do tipo macrociclo bimetálico de fenolato ( <b>1.6</b> ).	15
<b>Esquema 1.9</b> – Estrutura dos catalisadores do tipo amino trifenolato ( <b>1.7</b> ).	16
<b>Esquema 1.10</b> – Estrutura de uma metaloporfirina e de uma metaloftalocianina.	17
<b>Esquema 1.11</b> – Estrutura de catalisadores do tipo metaloporfirina ( <b>1.8</b> e <b>1.9</b> ).	17
<b>Esquema 1.12</b> – Estrutura dos catalisadores do tipo metaloftalocianina ( <b>1.10</b> ).	19
<b>Esquema 1.13</b> – Catalisador bifuncional de Co(III) do tipo salen ( <b>1.11</b> ).	21
<b>Esquema 1.14</b> – Catalisador bifuncional de Co(III) do tipo salen ( <b>1.12</b> ).	21
<b>Esquema 1.15</b> – Catalisador bifuncional de salen Co(III) funcionalizado com um grupo ciclohexil amónio ( <b>1.13</b> ).	22
<b>Esquema 1.16</b> – Catalisador bifuncional do tipo porfirina de Al(III) ( <b>1.14</b> ).	23
<b>Esquema 1.17</b> – Proposta de trabalho apresentada nesta dissertação.	25
<b>Esquema 2.1</b> – Estrutura genérica de uma metaloftalocianina com as possíveis modelações da sua estrutura.	38
<b>Esquema 2.2</b> – Estratégia geral para a síntese de metaloftalocianinas derivadas de monoterpenos.	39
<b>Esquema 2.3</b> – Síntese dos precursores ftalonitrilo derivados do (1 <i>R</i> )-(-)-mirtenol e do (1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,5 <i>R</i> )-(-)-mentol <b>2.2a</b> e <b>2.2b</b> , usando: (i) aquecimento convencional num banho de parafina; (ii) irradiação com ultrassons; (iii) irradiação com micro-ondas.	40

<b>Esquema 2.4</b> – Reações de ciclotetramerização, usando: (i) aquecimento convencional num banho de parafina; (ii) irradiação ultrassons; (iii) irradiação de micro-ondas.	50
<b>Esquema 2.5</b> – Estratégia geral de síntese de metaloftalocianinas bifuncionais derivadas de imidazol.	59
<b>Esquema 2.6</b> – Reação de síntese do precursor 4-(1'-H-imidazol-1'-il)ftalonitrilo.	59
<b>Esquema 2.7</b> – Reação de síntese de metaloftalocianinas derivadas de imidazol.	60
<b>Esquema 2.8</b> – Reação de tetracationização das metaloftalocianinas derivadas de imidazol com o grupo etilo.	61
<b>Esquema 3.1</b> – Reação de adição de CO <sub>2</sub> a epóxidos, conduzindo à formação de carbonatos cíclicos e/ou policarbonatos.	67
<b>Esquema 3.2</b> – Coordenação do centro metálico ao oxigénio do epóxido e ataque do nucleófilo a um dos átomos de carbono adjacentes.	68
<b>Esquema 3.3</b> – Estruturas dos catalisadores e co-catalisadores.	69
<b>Esquema 3.4</b> – Reação de adição de CO <sub>2</sub> ao óxido de ciclohexeno catalisada por <b>CAT 1a</b> (Pc Zn-mirtenol)/PPNCl.	73
<b>Esquema 3.5</b> – Estrutura e modo de atuação do catalisador bifuncional.	74
<b>Esquema 3.6</b> – Interação por pontes de hidrogénio entre o metanol (CH <sub>3</sub> OH) e o átomo de oxigénio do epóxido.	75
<b>Esquema 3.7</b> – Proposta de ciclo catalítico para a reação de adição de CO <sub>2</sub> a epóxidos, com a formação de todos os possíveis produtos.	82
<b>Esquema 3.8</b> – Estrutura da metaloporfirina de Cr(III) (CrCl- <i>p</i> CF <sub>3</sub> TPP) ( <b>CAT 5</b> ).	83
<b>Esquema 3.9</b> – Possíveis vias de preparação de novos materiais poliméricos polifuncionalizados.	89

## Abreviaturas e Siglas

$\varepsilon$  – Coeficiente de absorvidade molar.

$\eta$  – Rendimento.

$\lambda$  – Comprimento de onda.

$\delta$  – Desvio químico.

A - Absorvância.

ACN - Acetonitrilo.

Bu - Grupo butilo.

c – Concentração.

Cat. – Catalisador.

CC – Carbonato Cíclico.

Conv. – Conversão.

d – Duplete.

dd – Duplo duplete.

DEPT – Espectroscopia de RMN  $^{13}\text{C}$  com Incremento sem Distorção por Transferência de Polarização (do inglês “Distortionless Enhancement by Polarization Transfer”).

DMAE – Dimetilaminoetanol.

DMAP – 4-dimetilaminopiridina.

DMF – *N,N*-Dimetilformamida.

DMSO – *N,N*-Dimetilsulfóxido.

DMSO- $\text{d}_6$  – Dimetilsulfóxido deuterado.

DNP – 2,4-dinitrofenolato.

EI – Impacto eletrônico (do inglês “Electron Impact”).

ESI - Ionização por *electrospray* (do inglês “Electrospray Ionization”).

FTIR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (do inglês “Fourier Transform Infrared Spectroscopy”).

GC – Cromatografia gasosa (do inglês “Gas Chromatography”).

GPC – Cromatografia de Permeação em Gel (do inglês “Gel Permeation Chromatography”).

HMBC – Correlação heteronuclear de múltiplas ligações (do inglês “Heteronuclear Multiple Bond Coherence”).

HSQC - Correlação Heteronuclear de Quantum-Simples (do inglês “Heteronuclear Single Quantum Coherence”).

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês “International Union of Pure and Appplied Chemistry”).

*J* - Constante de acoplamento.

[M]<sup>+</sup> – Ião molecular.

[M+H]<sup>+</sup> – Ião molecular protonado.

*m* - Multipleteo.

MALDI – Ionização/ desorção de matriz assistida por laser (do inglês “Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization”).

Me – Grupo metilo.

MeOH - Metanol.

Min – minutos.

M<sub>n</sub> – Massa molecular média.

MS - Espectrometria de Massa (do inglês “Mass Spectrometry”).

MW - Micro-ondas (do inglês “Microwave”).

*m/z* - Razão massa/carga.

n.d. – Não determinado.

Nu – Nucleófilo.

NOESY - Espectroscopia de Efeito Nuclear Overhauser (do inglês “Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy”).

OAc – Grupo Acetato.

P – Pressão.

Pc – Ftalocianina (do inglês “Phthalocyanine”).

PC – Policarbonato.

PD – Polidispersividade.

Ph – Grupo fenilo.

ppm – Partes por milhão.

PPNCl - Cloreto de bis(trifenilfosfina)imínio.

q - Quarteto.

RMN - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.

RMN  $^{13}\text{C}$  - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono.

RMN  $^1\text{H}$  - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Protão.

RMN  $^1\text{H}$  -  $^{13}\text{C}$  - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear Bidimensional de Acoplamento Protão-Carbono.

RMN 2D - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear Bidimensional.

s - Singuleto.

Sel. – Seletividade.

sl - Singuleto largo.

T - Transmitância.

t - Tripleto.

t.a. - Temperatura ambiente.

tBu – terc-Butil.

TBA – Tetrabutílamónio.

TBAB – Brometo de Tetrabutílamónio.

TBAI – Iodeto de Tetrabutílamónio.

THF – Tetrahidrofurano.

TLC - Cromatografia de Camada Fina (do inglês “*Thin Layer Chromatography*”).

TMS – Tetrametilsilano.

TOF – Frequência de *turnover* (do inglês “*Turnover Frequency*”).

TON – Número de *rotação* (do inglês “*Turnover Number*”).

TPP – 5,10,15,20-tetra-fenilporfirina.

US – Ultrassons

UV-Vis - Ultravioleta-Visível.

vs – Versus.



## Resumo

O aquecimento global terrestre, causado pela elevada emissão de gases de efeito de estufa, como o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), é um dos maiores problemas que o Mundo atravessa. Uma das possíveis formas de mitigação deste problema ambiental é o desenvolvimento de processos químicos eficientes capazes de transformar o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) em produtos de valor acrescentado, constituindo este um dos maiores desafios que se impõem à comunidade científica atual.

O trabalho apresentado nesta dissertação está centrado no desenvolvimento de catalisadores ativos e seletivos para promover reações de adição de  $\text{CO}_2$  a epóxidos, com vista à obtenção de carbonatos cíclicos e/ou policarbonatos.

No **Capítulo 1** apresenta-se uma revisão da literatura, focada nas diferentes temáticas abordadas, nomeadamente nas estratégias de síntese sustentáveis, na utilização de  $\text{CO}_2$  como reagente renovável e nos principais sistemas catalíticos para reações de adição de  $\text{CO}_2$  a epóxidos, com particular ênfase nos catalisadores do tipo macrociclo tetrapirrólico.

No **Capítulo 2** apresentam-se os estudos de síntese de catalisadores metaloftalocianina. Os precursores ftalonitrilo foram sintetizados mediante reações de substituição nucleofílica aromática entre 4-nitroftalonitrilo e álcoois derivados de monoterpénos, o (1*R*)-(-)-mirtenol e o (1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-mentol, usando diferentes fontes de calor (aquecimento convencional, irradiação com micro-ondas e ultrassons). De entre estas, a utilização de ultrassons revelou ser a mais eficiente, tendo-se obtido os precursores 4-((1*R*)-(-)-mirtenol)ftalonitrilo e 4-((1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-mentol)ftalonitrilo com rendimentos de 74% e 60%, respetivamente. As subsequentes reações de ciclotetramerização dos ftalonitrilos, usando os sais metálicos  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  e  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  como "template", permitiram sintetizar as correspondentes metaloftalocianinas de zinco(II) e cobre(II), com rendimentos entre 53% e 70%. A irradiação com micro-ondas, comparativamente com o aquecimento convencional, permitiu reduzir o tempo de reação de 7 h para 1 h. Os ftalonitrilos e metaloftalocianinas foram completamente caracterizados, com recurso a diversas técnicas espectroscópicas. Com o objetivo de obter catalisadores "bifuncionais", foram sintetizadas duas metaloftalocianinas catiónicas. O primeiro passo da síntese consistiu na reação de 4-nitroftalonitrilo com imidazol, obtendo-se o correspondente ftalonitrilo com um rendimento de 71%, seguida de ciclotetramerização, usando os sais  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  e  $\text{AlCl}_3$ , e posterior cationização com iodoetano, tendo-se obtido as respetivas metaloftalocianinas "bifuncionais" catiónicas de Al (III) e de Zn(II) com rendimentos de 82% e 55%, respetivamente.

No **Capítulo 3** é efetuada a avaliação catalítica das metaloftalocianinas em reações de adição de CO<sub>2</sub> a epóxidos. As metaloftalocianinas derivadas de monoterpênos foram, primeiramente, testadas na reação de ciclo-adição de CO<sub>2</sub> ao óxido de estireno, usando PPNCI como co-catalisador, tendo-se alcançado conversões na ordem dos 60% (em 24 h) (TOF = 37.5 h<sup>-1</sup>), e seletividade de 100% para a formação do carbonato cíclico. Na mesma reação, a metaloftalocianina de alumínio(III) derivada de imidazol (bifuncional) mostrou atividade catalítica superior, tendo obtido 67% de conversão em 24 h (TON = 40 h<sup>-1</sup>), também com 100% de seletividade para carbonatos cíclicos, não necessitando a adição de co-catalisador. Na reação de adição de CO<sub>2</sub> ao óxido de ciclohexeno, as metaloftalocianinas derivadas de imidazol (bifuncionais) foram as únicas ativas, tendo conduzido à formação seletiva de polímeros contendo, maioritariamente, ligações éter. Por fim, utilizando um catalisador metaloporfirínico de crómio(III), Cr(III)Cl-*p*-CF<sub>3</sub>TPP, efetuou-se a reação de copolimerização entre 1,2-epóxi-4-vinilciclohexeno e CO<sub>2</sub>, obtendo-se uma conversão de 100% em 24 h, 100% de seletividade para a formação de policarbonatos, e uma percentagem de incorporação CO<sub>2</sub> superior a 98%.

Por último, no **Capítulo 4** são descritos os procedimentos experimentais das sínteses dos catalisadores e reações de catálise, assim como as técnicas utilizadas e a caracterização dos compostos sintetizados.

**Palavras-chave:** Dióxido de carbono; Metaloftalocianinas; Metaloporfirinas; Catalisadores bifuncionais; Adição de CO<sub>2</sub> a epóxidos.

## Abstract

Global warming, caused by the high emission of greenhouse gases, such as carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), is one of the biggest problems the world is facing. One of the possible ways to mitigate this environmental issue is the development of efficient chemical processes capable of transforming carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) into value-added products, which constitutes one of the greatest challenges for the scientific community.

The work presented in this dissertation is centred on the development of active and selective catalysts to promote reactions of CO<sub>2</sub> addition to epoxides, to obtain cyclic carbonates and/or polycarbonates.

In **Chapter 1** a literature review is presented, focusing on the different topics covered, namely on sustainable synthesis strategies, the use of CO<sub>2</sub> as a renewable reagent and the main catalytic systems for reactions of CO<sub>2</sub> addition to epoxides, with emphasis on tetrapyrrolic macrocycle based catalysts.

**Chapter 2** presents the studies on the synthesis of metallophthalocyanine catalysts. Phthalonitrile precursors were synthesized by aromatic nucleophilic substitution reactions between 4-nitrophthalonitrile and monoterpene-derived alcohols, (1*R*)-(-)- myrtenol and (1*R*, 2*S*,5*R*)-(-)-menthol, using different heating sources (conventional heating, microwaves and ultrasound irradiation). Among these, the use of ultrasounds proved to be the most efficient heating source, having obtained the precursors 4-((1*R*)-(-)-myrtenol) phthalonitrile and 4-(((1*R*, 2*S*, 5*R*)-(-)-menthol) phthalonitrile with yields of 74% and 60%, respectively. The subsequent cyclotetramerization reactions of phthalonitriles, using the metal salts Zn(OAc)<sub>2</sub> and Cu(OAc)<sub>2</sub> as a "template", allowed the synthesis of the corresponding zinc(II) and copper(II) metallophthalocyanines, with yields between 53% and 70%. Microwave irradiation, compared to conventional heating, reduced the reaction time from 7 h to 1 h. Phthalonitriles and metallophthalocyanines have been fully characterized, using several spectroscopic techniques. In order to obtain *bifunctional* catalysts, two cationic metallophthalocyanines were synthesized. The first step of the synthesis consisted of the reaction of 4-nitrophthalonitrile with imidazole, obtaining the corresponding phthalonitrile with a 71% yield, followed by cyclotetramerization, using Zn(OAc)<sub>2</sub> and AlCl<sub>3</sub> salts, and subsequent cationization with iodoethane, which produced the cationic *bifunctional* Al(III) and Zn(II) metallophthalocyanines with isolated yields of 82% and 55%, respectively.

In **Chapter 3**, the catalytic evaluation of metallophthalocyanines is performed in CO<sub>2</sub> addition reactions to epoxides. Metallophthalocyanines derived from monoterpenes were first tested in CO<sub>2</sub> addition to styrene oxide, using PPNCl as a co-catalyst, having achieved

conversions in the order of 60% (in 24 h) ( $\text{TOF} = 37.5 \text{ h}^{-1}$ ), and 100% selectivity for the formation of the cyclic carbonate. In the same reaction, the *bifunctional* imidazole-based aluminium(III) metallophthalocyanine showed higher catalytic activity, having obtained 67% conversion in 24 h ( $\text{TON} = 40 \text{ h}^{-1}$ ), also with 100% selectivity for cyclic carbonates, not requiring the addition of co-catalyst. In  $\text{CO}_2$  addition reaction to cyclohexene oxide, the imidazole-derived metallophthalocyanines (*bifunctional* catalysts) were the only active, leading to the selective formation of polymers, mostly containing ether linkages. Finally, using a chromium(III) metalloporphyrin catalyst ( $\text{Cr(III)Cl-}p\text{-CF}_3\text{TPP}$ ), the copolymerization reaction between 1,2-epoxy-4-vinylcyclohexene and  $\text{CO}_2$  was carried out, obtaining a conversion of 100% in 24 h, with 100% selectivity for the formation of polycarbonates, and a percentage of  $\text{CO}_2$  incorporation close to 99%.

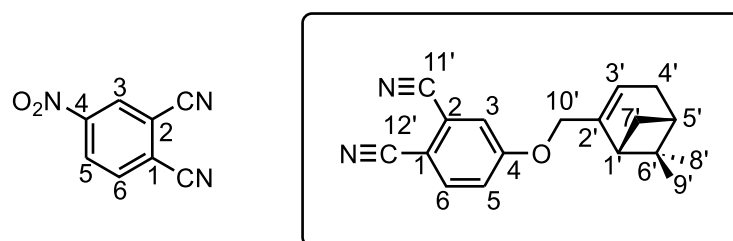
Finally, in **Chapter 4** is described the experimental catalysts synthesis procedures and catalytic reactions, as well as the techniques used and the characterization of the synthesized compounds.

**Keywords:** Carbon Dioxide; Metallophthalocyanines; Metalloporphyrins; Bifunctional Catalysts;  $\text{CO}_2$  Addition to Epoxides.

## Nomenclatura

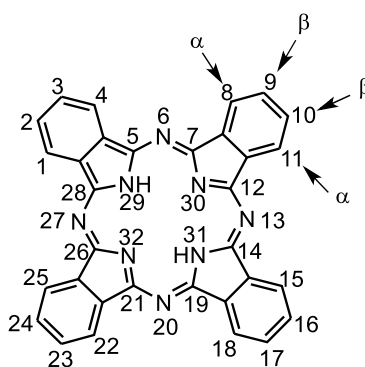
Nesta dissertação foram seguidas as recomendações da IUPAC para a numeração e nomeação dos compostos.

Para os precursores de ftalocianinas sintetizados, é utilizado o nome trivial “ftalonitrilo”<sup>1</sup> em oposição ao nome proposto pela IUPAC “1,2-dicianobenzeno”. O sistema de numeração utilizado para ftalonitrilos encontra-se de acordo com a nomenclatura IUPAC para anéis aromáticos.<sup>2</sup> Como exemplo, apresenta-se a numeração do composto 4-(((1R,5S)-6,6-dimetilbiciclo[3.1.1]hept-2-en-2-il)metoxi)ftalonitrilo (**Figura I**).



**Figura I** – Sistema de numeração utilizado para derivados de ftalonitrilo.

A numeração utilizada para as ftalocianinas é efetuada de acordo com as regras da IUPAC (**Figura II**).<sup>3</sup>



**Figura II** – Sistema de numeração IUPAC utilizado para ftalocianinas.

Todos os átomos são numerados com exceção dos carbonos de fusão entre o anel pirrólico e o anel benzénico. A numeração é iniciada num carbono do anel benzénico vicinal a um carbono de fusão entre o anel pirrólico e o anel benzénico. Após a numeração dos átomos que constituem o exterior do macrociclo (1-28), é efetuada a numeração dos quatro átomos de azoto pirrólicos interiores (29-32). Por simplicidade, as posições internas e externas do anel benzénico são muitas vezes denominadas de posições  $\alpha$  e  $\beta$ , respetivamente.

- [1] Sharman, W. M. e Van Lier, J. E. (2003). 97 - Synthesis of Phthalocyanine Precursors A2. Em: M. K. Kadish *The Porphyrin Handbook*, Smith, K. M.; Guillard, R., Eds. Academic Press: Amsterdão.
- [2] Tomé, A. (2010). *Introdução à Nomenclatura dos Compostos Orgânicos*, Escolar Editora: Lisboa.
- [3] Merritt, J. E. e Loening, K. L. (1979). *Pure & Appl. Chem.*, , 51, 2251-2304.

# CAPÍTULO 1

---

## *Introdução*

---

### **1.1. Química verde e sustentabilidade**

Apesar dos inúmeros avanços tecnológicos que a Química nos oferece no nosso quotidiano, existe uma mancha de perigo, toxicidade e poluição que lhe está associada. Deste modo, torna-se necessário dar um passo em direção a uma química verde e sustentável.<sup>1-3</sup> Muitas vezes, os termos *Química Verde* e *Química Sustentável* surgem como sinónimos, embora cada um deles apresente conceitos distintos.

O conceito de *Química Sustentável* surge como o desenvolvimento de processos químicos eficazes que proporcionam maior segurança e menor poluição para o meio ambiente, tendo ainda em consideração aspetos económicos e sociais.<sup>4-7</sup> A Assembleia Geral das Nações Unidas identificou 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), que incluem o uso de matérias-primas renováveis e o desenvolvimento de processos químicos ambientalmente sustentáveis, sendo estes tópicos de fulcral relevância não só para o futuro da indústria química como também para a investigação científica.<sup>8,9</sup>

Anastas e Warner, em 1998, definiram a *Química Verde* como sendo o *design* de produtos e de processos químicos com o objetivo de minimizar ou eliminar o uso e/ou a produção de substâncias perigosas, estabelecendo os 12 Princípios da Química Verde (**Esquema 1.1**).<sup>10,11</sup> Os 12 Princípios da Química Verde podem considerar-se como uma filosofia que orienta, não só a investigação científica como também a indústria química, com o objetivo de serem implementados processos químicos ambientalmente benignos, tendo em conta que se deve adotar uma perspetiva de que a natureza é, simultaneamente, o fornecedor e o cliente final. Podemos, pois, considerar a *Química Verde* como uma das potenciais aproximações em busca de uma maior sustentabilidade.<sup>12,13</sup>

Neste trabalho, pretendeu-se conjugar o uso de reagentes naturais e renováveis, de forma a implementar estratégias sintéticas baseadas nos princípios da química verde e da sustentabilidade. Assim, o trabalho foi orientado pelos princípios da química verde, nomeadamente, os princípios 1 a 4, 6 a 9 e 12, consistindo no desenvolvimento de catalisadores derivados de monoterpénos naturais para aplicação em reações de transformação de CO<sub>2</sub> em produtos de valor acrescentado.



**Esquema 1.1** – Os 12 Princípios da Química Verde estabelecidos por Anastas e Warner em 1998.<sup>10</sup>

### 1.1.1. Terpenos naturais como fonte de reagentes renováveis

As plantas produzem diferentes tipos de metabolitos secundários, que têm sido alvo de estudo pela comunidade científica devido ao seu benéfico papel em múltiplas aplicações. Ao contrário dos metabolitos primários, os metabolitos secundários não estão diretamente envolvidos no crescimento, desenvolvimento ou reprodução de uma planta. Porém, eles desempenham muitas vezes um importante papel na defesa das plantas contra espécies invasivas. Devido à sua atividade biológica, os metabolitos secundários são usados como intermediários na síntese de fármacos e aditivos alimentares naturais, constituindo uma área de elevado interesse para a investigação química. De entre estes metabolitos secundários, destacam-se os compostos fenólicos, os alcalóides e os terpenos. Estes últimos apresentam-se como a maior e mais diversificada classe de metabolitos secundários, com mais de 55,000 estruturas conhecidas.<sup>14,15</sup>

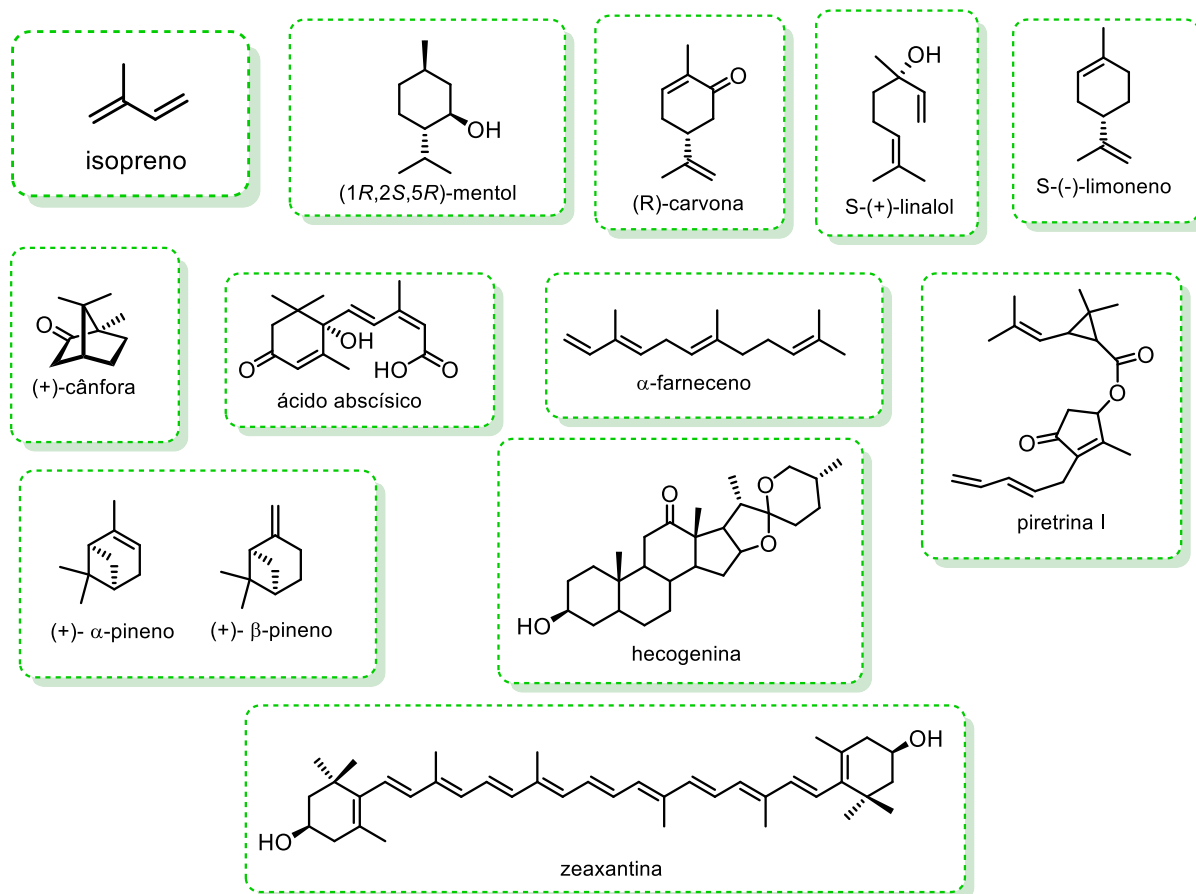
Os terpenos são hidrocarbonetos que possuem uma ou mais ligações duplas C=C, podendo ser divididos em subgrupos, cuja denominação é indicativa do número de unidades



de carbono. Estes são constituídos por unidades de *isopreno* (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>), sendo este o precursor biossintético de todos os terpenos, incluindo os monoterpenos (C<sub>10</sub>, duas unidades de isopreno), os sesquiterpenos (C<sub>15</sub>, três unidades de isopreno), os diterpenos (C<sub>20</sub>, quatro unidades de isopreno) e os politerpenos. Eles também diferem no arranjo das unidades isoprenóides, podendo ser acíclicos, monocíclicos, bicíclicos ou policíclicos.

No **Esquema 1.2**, encontram-se representadas as estruturas de alguns terpenos mais conhecidos, e na **Tabela 1.1** estão apresentadas algumas das suas aplicações mais usuais.<sup>16-</sup>

18



**Esquema 1.2** – Estruturas de alguns terpenos abundantes na natureza.

**Tabela 1.1** – Exemplos de aplicações de alguns terpenos naturais.

<b>Terpeno</b>	<b>Aplicações</b>
<b>(1R,2S,5R)-Mentol</b>	Sabor, fármaco sem prescrição
<b>(+)- Cânfora</b>	Sabor, repelente, fármaco sem prescrição
<b>S-(+)- Linalol</b>	Sabor, precursor sintético da vitamina A
<b>S-(-)- Limoneno</b>	Sabor, inseticida
<b>(R) - Carvona</b>	Sabor
<b>Piretrina I</b>	Inseticida
<b><math>\alpha</math>- Farneceno</b>	Sabor, repelente e biocombustível
<b>Ácido Abscísico</b>	Hormona vegetal, proteção planta
<b><math>\alpha</math>- e <math>\beta</math>-Pineno</b>	Sabor, precursores de produtos químicos com aroma
<b>Hecogenina</b>	Detergente
<b>Zeaxantina</b>	Aditivo alimentar, alimentação animal

Para além das aplicações acima referidas, os terpenos podem ser também incorporados na manufatura de sabões, cosméticos, produtos de limpeza e de desinfecção, tendo recentemente sido efetuados diversos estudos *in vitro* que evidenciam a atividade antibacteriana de alguns óleos vegetais ricos em terpenos.<sup>19</sup>

Em suma, os terpenos são reagentes abundantes, renováveis, baratos e versáteis, podendo ser amplamente usados como precursores em síntese orgânica. Para além das características mencionadas, os terpenos apresentam, em geral, maior grau de biodegradabilidade no ambiente, o que os torna atrativos tanto para a indústria como para o desenvolvimento científico, particularmente na preparação de catalisadores quirais.<sup>20-23</sup>

### 1.1.2. Métodos alternativos em síntese orgânica

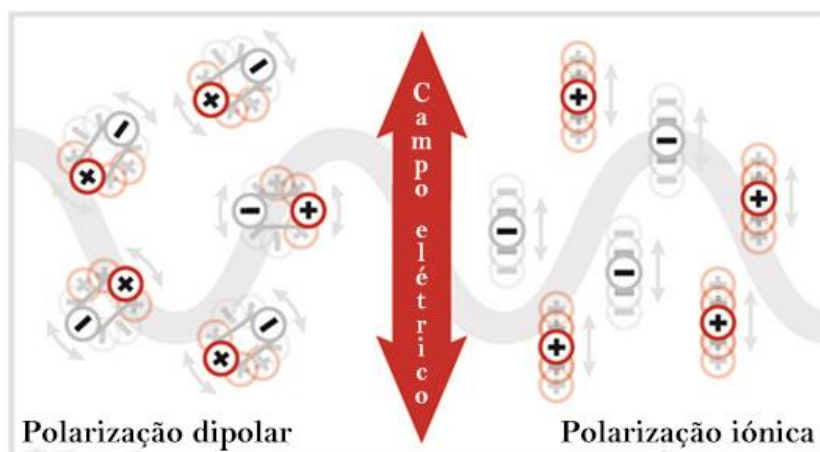
O principal objetivo de um químico orgânico está centrado no desenvolvimento de metodologias sintéticas eficientes e ambientalmente benignas, em resposta à crescente poluição ambiental da sociedade atual. Uma grande parte das transformações químicas são realizadas sob aquecimento convencional, usando banhos de parafina e/ou de areia e mantas de aquecimento. Estas fontes de aquecimento desenvolvem gradientes de temperatura no

meio reacional. Além disso, também pode ocorrer um sobreaquecimento do sistema, conduzindo à decomposição de produtos, substratos e reagentes.

Ao longo da última década, muitos esforços foram feitos para substituir as fontes de energia convencionais por outras técnicas não convencionais, tais como a mecanoquímica, a fotoquímica, a irradiação com micro-ondas e a sonoquímica (irradiação com ultrassons).<sup>24-27</sup> De entre estas, destacam-se as duas últimas - irradiação com micro-ondas e com ultrassons, por estas terem sido usadas do decorrer deste trabalho.

### Micro-ondas

As radiações micro-ondas (MW) (do inglês “*microwave*”) são radiações eletromagnéticas com uma frequência na gama dos 0,3 a 300 GHz, que podem aquecer a matéria através de um mecanismo dielétrico, que envolve a polarização dipolar e a polarização iónica (**Figura 1.1**).



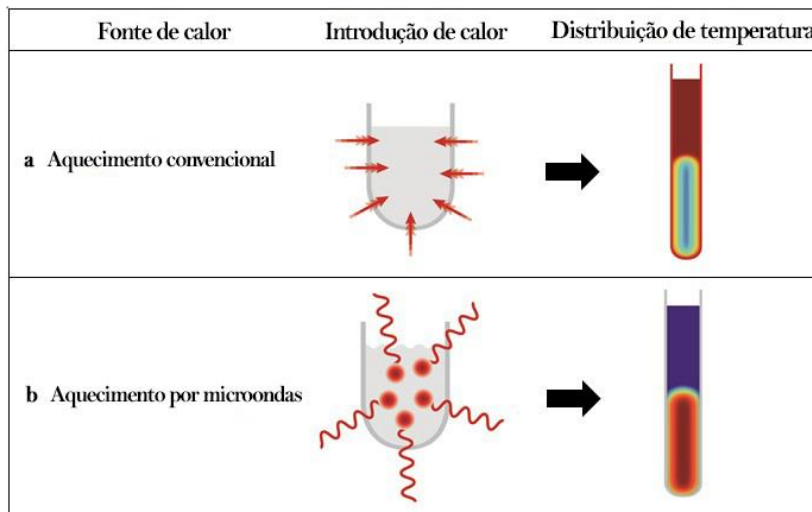
**Figura 1.1** – Ilustração esquemática dos principais mecanismos de aquecimento dielétrico: polarização dielétrica (dipolos alinhados com o campo elétrico do MW) e condução iónica (íons movem-se no campo do MW). Adaptado de [28].

A polarização dipolar consiste na interação do campo elétrico com os materiais polares envolvidos. Quando expostos à radiação micro-ondas, os dipolos presentes no meio reacional alinham-se segundo o vetor do campo elétrico e, à medida que este oscila, o campo elétrico dos dipolos realinha-se, sendo que neste processo existe perda de energia na forma de calor, devido à fricção entre as moléculas, e perda dielétrica. A quantidade de calor que é gerada está diretamente relacionada com a capacidade com que os materiais presentes se alinham com a frequência do campo aplicado. Relativamente à polarização iónica, esta consiste na oscilação das partículas com carga presente na amostra e da sua colisão com os átomos e

moléculas vizinhas, sendo que esta colisão gera movimento e consequentemente, energia na forma de calor.<sup>29,30</sup>

Assim, em síntese química, o aquecimento assistido por irradiação MW consiste no aquecimento dielétrico eficiente de todos os componentes de uma mistura reacional, sendo que este aquecimento depende da habilidade que as moléculas, com determinados momentos dipolares (solventes, reagentes e intermediários reacionais), possuem de absorver energia de MW, e de transformar essa energia em calor.

Convencionalmente, as reações de síntese orgânica são realizadas através de aquecimento por condução e convecção gerado por uma fonte de calor externa, como o banho de parafina numa placa elétrica. Este tipo de aquecimento é lento e pouco eficiente na transferência de energia para o meio reacional, uma vez que depende da condutividade térmica dos vários materiais envolvidos. Pelo contrário, a radiação MW promove um aquecimento interno rápido e eficiente através da interação direta entre a energia de MW e todos os componentes presentes no meio reacional. Ou seja, enquanto que no aquecimento convencional, a mistura que está em contacto com a parede do vaso reacional é aquecida primeiro, no aquecimento por irradiação MW, o aumento de temperatura do sistema reacional ocorre simultaneamente (**Figura 1.2**).<sup>31</sup>



**Figura 1.2** – Ilustração da distribuição de temperatura em reações usando aquecimento convencional e por MW. Adaptado de [28].

De entre todas as fontes alternativas de energia, a irradiação por MW permite não só reduzir os tempos de reação e aumentar a sua eficiência, como também permite a substituição de muitos solventes orgânicos por água ou mesmo que as reações prossigam na ausência de solvente com uma máxima eficiência.<sup>32-38</sup> Alguns destes estudos, com uso da irradiação MW, foram e têm sido desenvolvidos no Grupo de Catálise e Química Fina da Universidade de

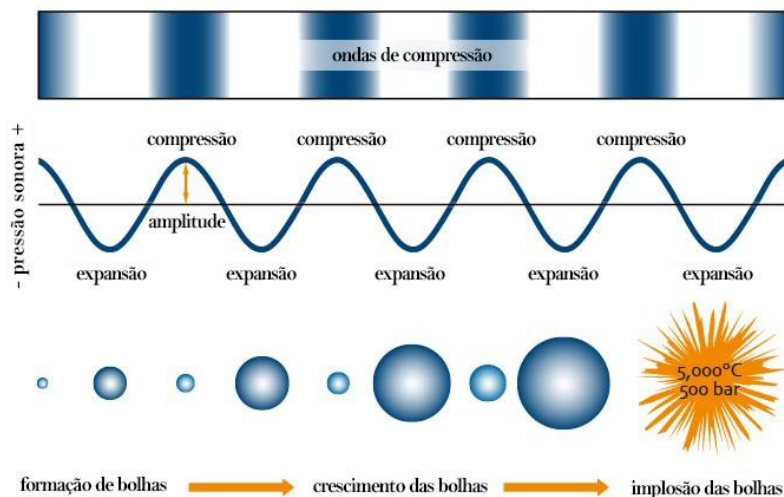
Coimbra, nomeadamente na preparação de macrociclos tetrapirrólicos (porfirinas), onde foi possível verificar-se uma melhoria significativa nos rendimentos e tempos reacionais, em comparação com o aquecimento convencional.<sup>38</sup>

### **Ultrassons**

A sonoquímica é a área da química que usa a irradiação de ultrassons (US) para promover processos químicos em fase líquida, conduzindo a diferentes efeitos físico-químicos. O estudo da sonoquímica consiste em perceber o efeito e as propriedades das ondas sonoras em sistemas químicos. Com base na frequência, as ondas sonoras podem ser divididas em três regiões: infrassónico (frequências inferiores a 20 Hz), sónico (frequência de 20 Hz a 20 kHz, de alcance auditivo humano) e ultrassónico (frequências superiores a 20 kHz). Assim, o US é a parte do espectro sónico que varia de 20 kHz a 10 MHz e pode ser também dividido em três principais regiões: US de baixa frequência, alta potência (20-100 kHz), US de alta frequência, potência média (100 kHz- 1MHz) e US de elevada frequência, baixa potência (1-10 MHz). Na sonoquímica é usada radiação na gama dos 20 kHz a 1 MHz, acima deste são usadas em aplicações médicas e de diagnóstico.<sup>39</sup>

As ondas de US podem ser refletidas e refratadas, mas requerem um meio de propagação com propriedades elásticas. Quando as ondas se propagam, as partículas do meio oscilam e transferem energia através da direção de propagação. Na verdade, a propagação das ondas US surge de maneira semelhante ao modo como o som se propaga no meio. Nos sólidos, tanto as ondas longitudinais como as transversais podem ser transmitidas, enquanto que nos líquidos e gases apenas as ondas longitudinais são transmitidas.

Assim, o ultrassom é propagado através de ondas de compressão e rarefação induzidas nas moléculas através do meio, formando uma zona alternada de altas e baixas pressões. A baixa pressão conduzirá à formação de cavidades, que se expandem e colapsam durante a fase de compressão, promovendo a formação de ondas de choque. Este fenómeno de formação e colapso de cavidades é conhecido por cavitação e é responsável pela maior parte dos efeitos físicos e químicos que se observam no US (**Figura 1.3**).<sup>40-44</sup>



**Figura 1.3** – Princípio da cativação por US. Adaptado de [45].

Existem teorias que explicam a libertação de energia no colapso cavitacional, sendo a mais aceite a abordagem conhecida como "*hot spot*". Segundo esta, durante a compressão as cavidades colapsam muito rapidamente, libertando gases e vapores sobreaquecidos.

O uso de irradiação por US na síntese orgânica tem merecido um considerável destaque ao longo dos últimos anos e, até então, são várias as reações orgânicas conduzidas sob este tipo de aquecimento não convencional. Muitos são os estudos que têm sido desenvolvidos, em particular sobre o uso de irradiação US em reações de substituição nucleofílica aromática<sup>38,46,47</sup> que permitem obter uma redução significativa da temperatura das reações e um aumento significativo nos rendimentos reacionais

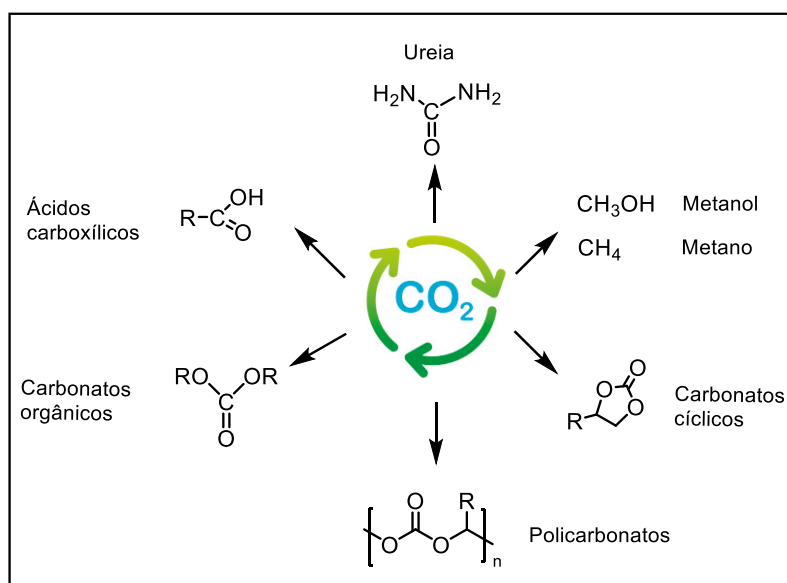
Tal como referido anteriormente, o objetivo global dos estudos descritos nesta dissertação tem por base o desenvolvimento de processos químicos sustentáveis para a preparação de produtos de valor acrescentado e, por esse motivo, para além do uso de CO<sub>2</sub> e de monoterpenos naturais, foram também efetuados estudos comparativos de utilização de MW e/ou US *versus* aquecimento convencional na síntese de catalisadores.

### 1.1.3. Uso de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) em síntese química

O uso de matérias-primas renováveis em síntese química é um dos mais importantes desafios que enfrentamos atualmente. Para além do esforço notável no avanço tecnológico de conversão de matérias-primas biológicas/naturais em produtos químicos, o desenvolvimento de estratégias de conversão de CO<sub>2</sub> em produtos químicos surge como um relevante tópico entre a comunidade científica.<sup>48-51</sup>

O CO<sub>2</sub> é considerado um reagente ideal por ser renovável, abundante e não tóxico. Por outro lado é um dos principais gases de efeito de estufa, sendo responsável pelo aumento da temperatura terrestre (aquecimento global), devido à sua acumulação na atmosfera, em resultado das elevadas emissões.<sup>52,53</sup> Por esta razão, o seu consumo em larga escala poderá permitir uma maior redução dos seus índices na atmosfera terrestre, sendo, por isso, a sua utilização como intermediário em síntese química uma notável vantagem. No entanto, o CO<sub>2</sub> apresenta elevada estabilidade termodinâmica e cinética, sendo que a barreira energética necessária de ultrapassar para promover a sua conversão química é elevada. Não obstante, recorrendo-se a catalisadores, a barreira de energia para transformar o CO<sub>2</sub> pode ser reduzida, tornando assim viável a sua utilização como reagente químico renovável.<sup>49,54,55</sup>

Na última década, ocorreram inúmeros avanços científicos e tecnológicos no que diz respeito ao desenvolvimento de processos químicos para conversão de CO<sub>2</sub>. Devido à sua elevada abundância e reduzida toxicidade, foram desenvolvidas um número crescente de aplicações de dióxido de carbono como intermediário para a produção de produtos químicos de valor acrescentado, nomeadamente na síntese de derivados de ácidos carboxílicos, carbonatos, formamidas, carbonatos orgânicos, carbonatos cíclicos e policarbonatos, entre outros (**Esquema 1.3**).<sup>56-60</sup>



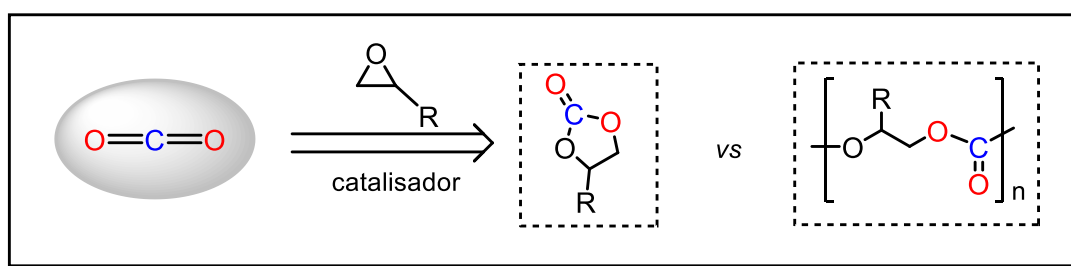
**Esquema 1.3** – Possíveis produtos obtidos usando dióxido de carbono como material de partida.

De entre os produtos mencionados anteriormente, destacam-se os carbonatos cíclicos e os policarbonatos devido às suas inúmeras aplicações como solventes orgânicos “verdes” e na engenharia dos plásticos, respetivamente, sendo que o trabalho descrito nesta dissertação

está focado no desenvolvimento de catalisadores ativos e seletivos para obter seletivamente cada um destes produtos.

## 1.2. Reações catalíticas de adição de CO<sub>2</sub> a epóxidos

A reação de adição de CO<sub>2</sub> a epóxidos pode dar origem a dois tipos de produtos: os carbonatos cíclicos, resultantes de ciclo-adição de CO<sub>2</sub> ou os policarbonatos, em resultado de um processo de copolimerização (**Esquema 1.4**). Esta reação constitui uma alternativa mais sustentável relativamente aos métodos correntes de síntese de carbonatos cíclicos e/ou policarbonatos, beneficiando da eliminação de fosgênio como reagente e apresentando 100% de economia atómica.<sup>61-65</sup>



**Esquema 1.4** – Esquema geral da reação de adição de CO<sub>2</sub> a epóxidos.

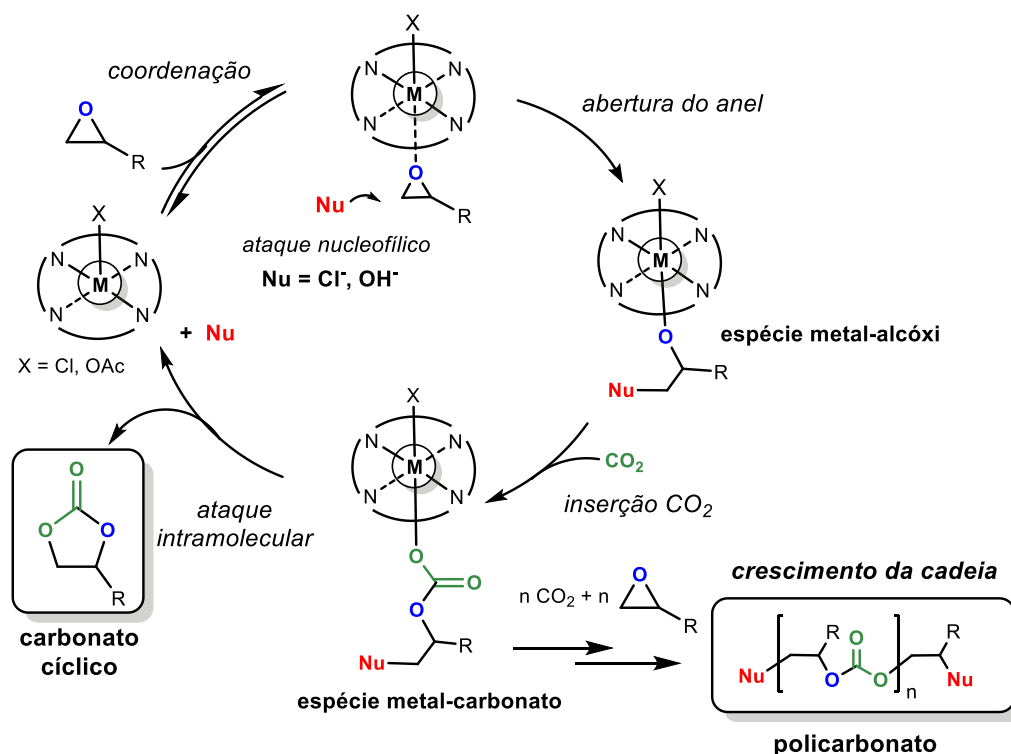
A seletividade da reação para a formação de carbonatos cíclicos e/ou policarbonatos depende não só da natureza do substrato, como também está fortemente associada à escolha do catalisador mais apropriado. A seletividade é também influenciada por parâmetros reacionais (temperatura e pressão de CO<sub>2</sub>), sendo que a barreira de ativação para a formação de policarbonatos é geralmente inferior, sendo os carbonatos cíclicos os produtos favorecidos termodinamicamente.<sup>61,66-68</sup>

Têm sido desenvolvidos ao longo dos últimos anos diversos sistemas catalíticos homogêneos e heterogêneos para a reação de adição de CO<sub>2</sub> a epóxidos, com o objetivo de aumentar não só a atividade catalítica como também a seletividade em relação ao produto carbonato cíclico *versus* policarbonato.<sup>69-75</sup> Apesar dos vastos estudos desenvolvidos com catalisadores heterogêneos, estes não serão abordados por saírem do âmbito dos estudos apresentados nesta dissertação.

As reações de adição de CO<sub>2</sub> a epóxidos necessitam do uso de catalisadores eficientes sendo que estes geralmente atuam como um par ácido de Lewis/nucleófilo, onde o ácido de Lewis permite a ativação do átomo de oxigênio do epóxido para a consequente abertura deste através de ataque nucleófilo, permitindo a inserção de CO<sub>2</sub>. De seguida, é formado um intermediário que pode conduzir ao fecho do anel, obtendo-se o carbonato cíclico ou pode



sufrer ataque nucleofílico e múltiplas inserções de CO<sub>2</sub> e epóxido, formando-se o policarbonato (**Esquema 1.5**). De notar que a seletividade da reação é influenciada pela natureza do nucleófilo, sendo que espécies nucleofílicas que sejam bons grupos abandonantes dão origem à formação de carbonatos cíclicos, enquanto os nucleófilos que sejam fracos grupos abandonantes favorecem a inserção consecutiva de CO<sub>2</sub> e epóxido, levando ao crescimento da cadeia do polímero.<sup>61,72,76,77</sup>

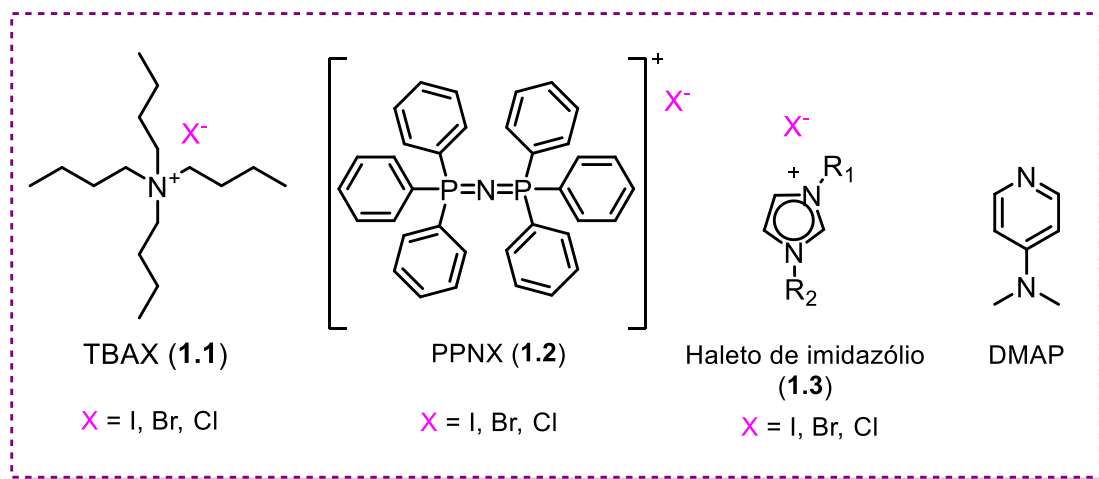


**Esquema 1.5** – Mecanismo geral proposto para a reação de adição de CO<sub>2</sub> a epóxidos.

Sendo o objetivo do presente estudo o desenvolvimento de catalisadores ativos e seletivos para promover reações de adição de CO<sub>2</sub> a epóxidos, na secção seguinte encontra-se apresentada uma seleção da bibliografia respeitante a alguns dos sistemas catalíticos homogéneos mais relevantes.

### 1.2.1. Catalisadores homogéneos para reações de adição de CO<sub>2</sub> a epóxidos

Os primeiros catalisadores homogéneos estudados foram as bases de Lewis, tipicamente haletos orgânicos, tais como sais de amónio e imínio (**1.1** e **1.2**) e haletos de imidazólio (**1.3**). Adicionalmente, bases orgânicas neutras, tais como 4-dimetilaminopiridina (DMAP), demonstraram também ser eficientes catalisadores homogéneos.<sup>78-83</sup> No **Esquema 1.6** são apresentados alguns exemplos de catalisadores do tipo base de Lewis, usados em reações de adição de CO<sub>2</sub> a epóxidos.



**Esquema 1.6** – Exemplo de catalisadores homogêneos do tipo base de Lewis usados em reações de adição de CO<sub>2</sub> a epóxidos.

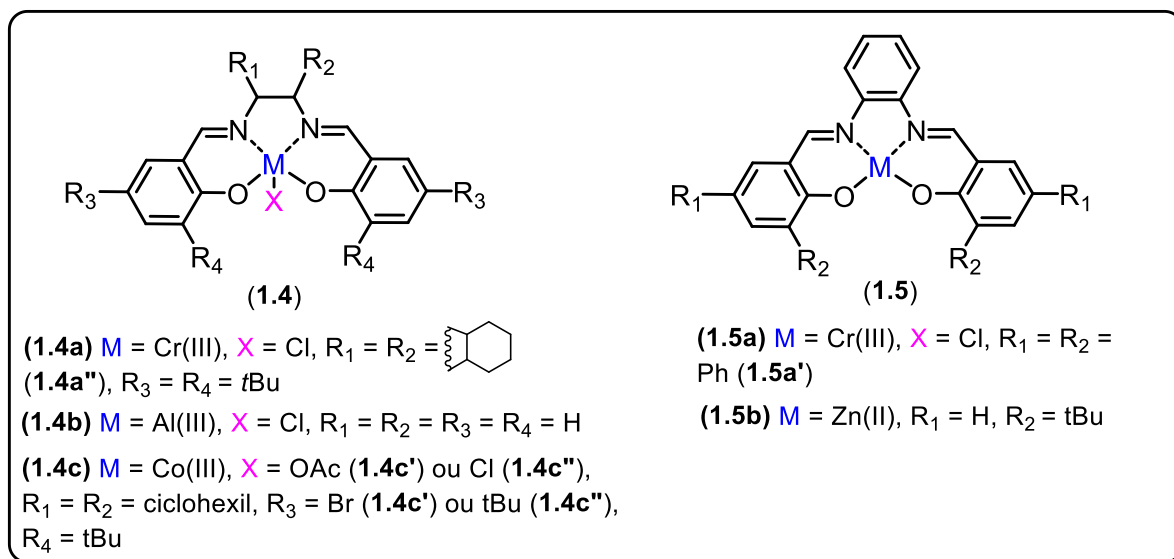
Quando estas bases de Lewis são usadas como catalisadores (na ausência de um ácido de Lewis), o fecho do anel torna-se o passo favorável da reação, conduzindo à formação seletiva de carbonatos cíclicos. Estes catalisadores normalmente requerem temperaturas de reação relativamente altas (igual ou superior a 80°C) para se obterem boas conversões.<sup>84</sup>

Para se obter melhores valores de conversão usando condições de reação mais amenas, os catalisadores do tipo base de Lewis são muitas vezes conjugados com ácidos de Lewis.<sup>85</sup>

Os catalisadores do tipo ácido de Lewis são geralmente constituídos por um catião metálico que está complexado com um ligando orgânico. Têm sido estudados uma variedade de complexos metálicos, sendo o zinco, crómio, cobalto, alumínio e ferro os metais mais usuais.<sup>61,64,86-90</sup> Os complexos metálicos que possuem ácido de Lewis são muitas vezes combinados com uma das bases de Lewis acima mencionadas, denominados como sistemas catalíticos binários. Estes sistemas constituem a classe de catalisadores homogêneos mais estudados para as reações de adição de CO<sub>2</sub> a epóxidos. Geralmente, estes sistemas possibilitam elevadas atividades catalíticas, mesmo em condições mais amenas (temperatura inferior ou igual a 60°C e pressões de CO<sub>2</sub> inferiores a 10 bar), e podem também apresentar elevada seletividade tanto para o carbonato cíclico como para o policarbonato. A seletividade pode ser ajustada variando o tipo de nucleófilo e a proporção nucleófilo/metálico.<sup>68,91-93</sup>

Uma das classes de catalisadores homogêneos com elevada relevância para a síntese de carbonatos cíclicos e policarbonatos e que tem sido alvo de diversos estudos ao longo dos últimos anos, são os complexos metálicos do tipo salen (**1.4**) e salfeno (**1.5**) (**Esquema 1.7 Tabela 1.2**).<sup>94-106</sup> Destacam-se os complexos de salen com crómio (**1.4a**), alumínio (**1.4b**) e cobalto (**1.5c**) e os complexos de salfeno (**1.5a-b**), **Tabela 1.2, entrada 7**). De notar que, o

facto de estes catalisadores de salen/salfeno no estado de oxidação III possuírem um ligando axial, este poderá atuar como nucleófilo. No entanto, verificou-se ser necessário o uso de uma base de Lewis como co-catalisador para se obter melhores conversões.



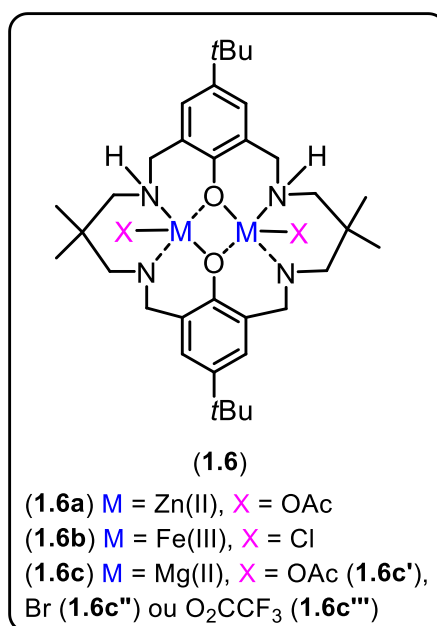
Esquema 1.7 – Catalisadores do tipo salen (1.4) e salfeno (1.5).

**Tabela 1.2** - Resultados reportados na literatura em Reações de Adição de CO<sub>2</sub> a epóxidos, usando catalisadores do tipo salen/salfeno.<sup>86,107,108</sup>

Entrada	Cat	Cat./ co-Cat (% mol)	Epóxido	Conv (%)	Sel. PC:CC	TON	T (°C)	P (CO <sub>2</sub> ) (bar)	t (h)	Mn (g/mol)
1	1.4a''	0,040/0	OCH	10	n. d	250	80	58,5	24	8900
2	1.4b	0,02/ 0,02 TBAB	OE	44	n. d	2220	110	150- 160	1	-
3	1.4b	0,1/ 0,1 TBAB	OE	96	0:100	960	30	25	72	-
4	1.4c'	0,2/0	OP	49	>99:<1	243	25	55,2	3	15300
5	1.4c''	0,067/ 0,133 DMAP	OP	27	n. d	400	100	20,7	0,33	-
6	1.5a	0,075/ 0,075 DMAP	OP	69	n. d	916	100	6,9	1	-
7	1.5b	2,5/ 2,5 TBAI	EH	80	0:100	32	45	10	18	-

OP: óxido de propileno; OCH: óxido de ciclohexeno; OE: óxido de etileno; OP: óxido de propileno; EH: epocloridrina.

Um outro tipo de catalisador usualmente avaliado nestas reações são os complexos bimetálicos de fenolato (**1.6**) (**Esquema 1.8**)<sup>109 - 116</sup>, que apresentam elevada atividade catalítica para a formação de policarbonatos, mesmo usando pressões de CO<sub>2</sub> relativamente baixas (1 atm) (**Tabela 1.3, entrada 1**). Para além do zinco, outros metais têm sido estudados neste tipo de complexos metálicos, como é o caso dos complexos de ferro (**1.6b**) e de magnésio (**1.6c**) (**Esquema 1.8**). O catalisador fenolato de ferro **1.6b** apresentou bons resultados em vários epóxidos, como o óxido de ciclohexeno (OCH), óxido de propileno (OP) e o óxido de estireno (OE), embora tenha sido necessária a adição de uma base de Lewis (PPNCI). Além disso, observou-se que a utilização de co-catalisador influencia significativamente a seletividade da reação, observando-se que na ausência de co-catalisador ocorre a formação preferencial de policarbonatos usando uma pressão de CO<sub>2</sub> de 1 bar, enquanto que com a adição de PPNCI se obteve uma seletividade para a formação de carbonato cíclico (**Tabela 1.3, entradas 1 e 3**).



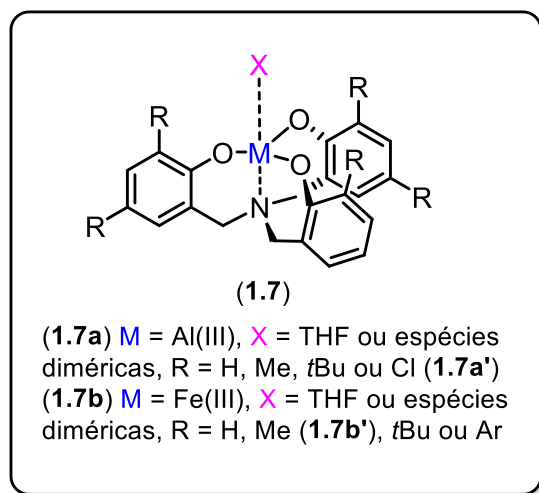
**Esquema 1.8** – Estrutura dos catalisadores do tipo macrociclo bimetálico de fenolato (1.6).

**Tabela 1.3** - Resultados reportados na literatura usando catalisadores do tipo macrociclo bimetálico de fenolato em Reações de Adição de CO<sub>2</sub> a epóxidos.<sup>86,106,107</sup>

Entrada	Cat	Cat./ co-Cat (% mol)	Conv (%)	Sel. <sub>PC:CC</sub> (%)	TON	T (°C)	P(CO <sub>2</sub> ) (bar)	t (h)	Mn (g/mol)
1	1.6a	0,2/0	53	94:6	264	100	1	21	7360
2	1.6b	0,02/0	25	99:1	1285	80	10	24	17200
3	1.6b	0,2/ 0,4 PPNCI	41	0:100	205	80	1	48	-
4	1.6c'	0,02/0	33	>99:<1	1650	100	1	20	14600/ 3500

Um dos catalisadores homogêneos mais promissores para a conversão de CO<sub>2</sub> e epóxidos consiste num complexo contendo Al(III) como ácido de Lewis e um ligando do tipo aminotrifenolato (1.7a) (Esquema 1.9)<sup>117-124</sup> sendo necessário complementar este sistema catalítico com uma base de Lewis como o TBAX ou PPNX (X= halogéneo). Estes sistemas catalíticos binários mostraram-se ser muito ativos para a reação de adição de CO<sub>2</sub> a um vasto leque de epóxidos. Recentemente, observou-se que o complexo aminotrifenolato de Al substituído com um grupo metilo, na presença de PPNCI ou PPNBr, é capaz de catalisar eficientemente a copolimerização de CO<sub>2</sub> a epóxidos de terpenos naturais, como o óxido de limoneno. Além dos complexos de alumínio, os complexos de ferro/aminotrifenolato (1.7b) (Esquema 1.9) demonstraram elevada atividade catalítica em reações de adição de CO<sub>2</sub> a

epóxidos, permitindo modular a seletividade entre carbonatos cíclicos e policarbonatos, consoante o contra-íon usado ( $X^-$ ) e a relação catalisador/co-catalisador (**Tabela 1.4**).



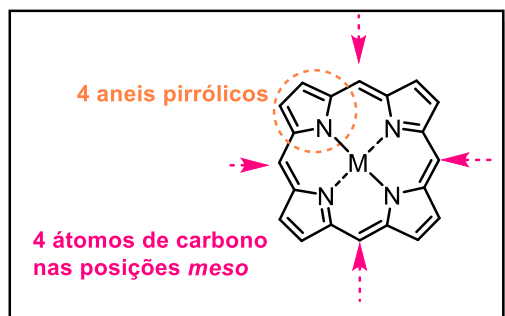
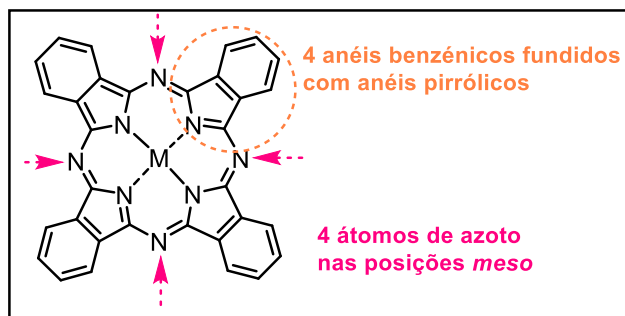
**Esquema 1.9** – Estrutura dos catalisadores do tipo aminotrifenolato (1.7).

**Tabela 1.4** - Resultados reportados na literatura usando catalisadores do tipo aminotrifenolato em Reações de Adição de CO<sub>2</sub> a epóxidos.<sup>86,106,107</sup>

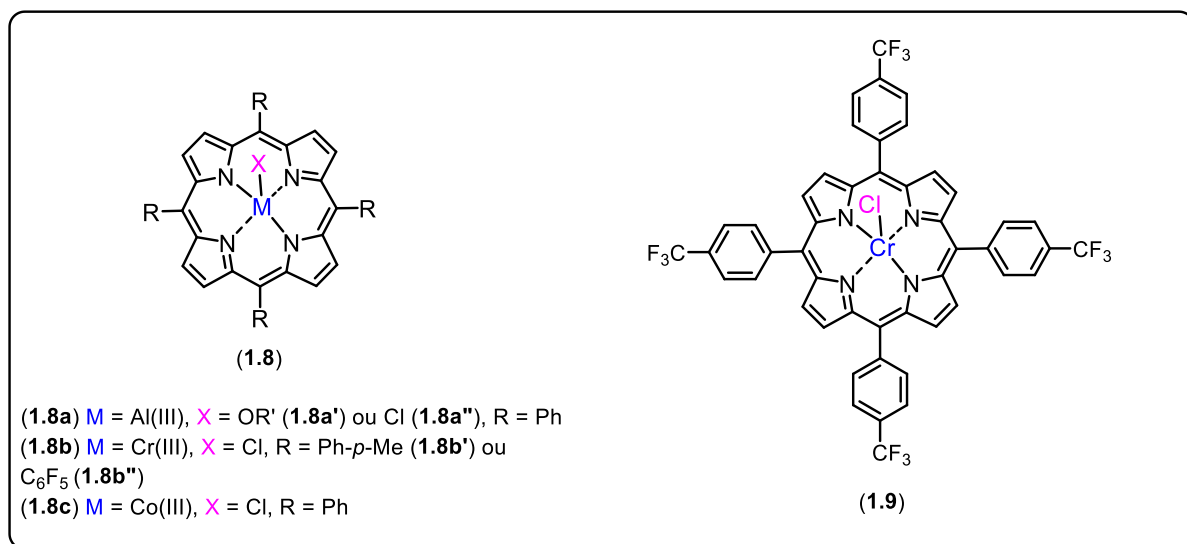
Entrada	Cat	Cat./ co-Cat (% mol)	Epóxido	Conv (%)	Sel.PC:CC	TON	T (°C)	P(CO <sub>2</sub> ) (bar)	t (h)	Mn (g/mol)
1	1.7a'	0,0005/ 0,05 TBAI	EH	36	<1:>99	72000	90	10	2	-
2	1.7b'	0,5/5 PPNCI	OCH	85	0:96	170	85	80	3	-
3	1.7b'	0,5/ 0,5 PPNCI	OCH	98	>99:<1	196	85	80	3	nd

EH: epícloridrina; OCH: óxido de ciclohexeno.

De entre os complexos metálicos mais usados como catalisadores homogêneos em reações de adição de CO<sub>2</sub> a epóxidos, salientamos os do tipo macrociclo tetrapirrólico, nomeadamente metaloporfirinas e metaloftalocianinas, por estes serem objeto de estudo no presente trabalho, e por a sua estrutura planar as tornar adequadas para a coordenação eficiente do átomo de oxigénio do epóxido com o centro metálico (ácido de Lewis). (**Esquema 1.10**).

**Metaloportirinas****Metaloftalocianinas****Esquema 1.10** – Estrutura de uma metaloporfirina e de uma metaloftalocianina.

As metaloporfirinas têm sido amplamente usadas como catalisadores destas reações (**Tabela 1.5**).<sup>125-136</sup> Embora os complexos metálicos de porfirinas no estado de oxidação (III) contenham um ligando axial que pode atuar como espécie nucleofílica (**Esquema 1.11**), a atividade destes complexos é melhorada com o uso de uma base de Lewis, que atua como nucleófilo para a abertura do epóxido. Os complexos metálicos de porfirina mais amplamente usados em reações de adição de CO<sub>2</sub> a epóxidos são os de alumínio(III) (**1.8a**), crómio (III) (**1.8b** e **1.9**) e cobalto (III) (**1.8c**) (**Esquema 1.11**). Destes, de salientar o catalisador **1.9**, anteriormente desenvolvido no Grupo de Catálise e Química Fina da Universidade de Coimbra, que aparece como um dos sistemas catalíticos, na presença de PPNCl, mais ativo e seletivo para a formação de polímeros de elevado peso molecular, em condições de reação amenas.<sup>134</sup>

**Esquema 1.11** – Estrutura de catalisadores do tipo metaloporfirina (**1.8** e **1.9**).

**Tabela 1.5** – Resultados reportados na literatura usando catalisadores do tipo metaloporfirina em Reações de Adição de CO<sub>2</sub> a epóxidos.<sup>86,106,107</sup>

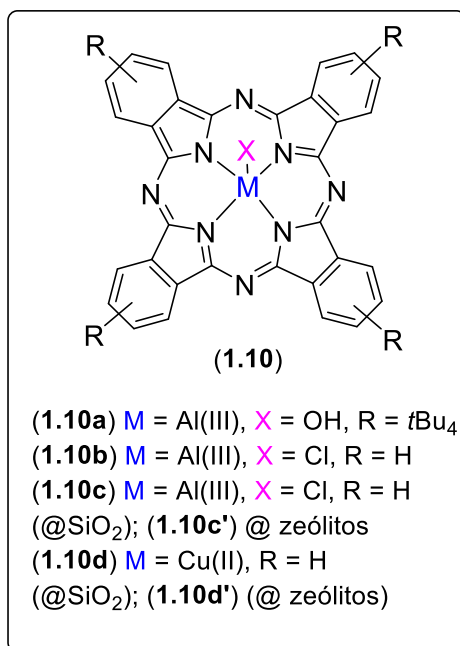
Entrada	Cat	Cat./ co-Cat (% mol)	Epó- xido	Conv. (%)	Sel. PC:CC	TON	T (°C)	P (CO <sub>2</sub> ) (bar)	t (h)	Mn (g/mol)
1	1.8a''	1/1 EtPh <sub>3</sub> PBr	OCH	100	100:0	100	ta	49	336	6200
2	1.8b'	0,014/ 0,088 DMAP	EB	100	0:100	7073	50	54	100	-
3	1.8b''	0,036/ 0,31 DMAP	OCH	63	100:0	1743	110	228	8	3450
4	1.8c	0,039/ 0,0772 DMAP	OP	42	0:100	1102	120	17	1,3	-
5	1.8c	0,2/ 0,15 DMAP	OP	95	95:5	475	40	51	48	149000
6	1.9	PPNCI (0,07/0,07)	OCH	70	99:1	1008	80	10	24	9100

OCH: óxido de ciclohexeno; EB: 1,2-epóxi-butano; OP: óxido de propileno; OE: óxido de etileno; OP: óxido de propileno.

Para além das metaloporfirinas, as metaloftalocianinas são também catalisadores atrativos, devido não só à sua fácil síntese, como também devido à sua elevada estabilidade química e térmica e fácil modulação estrutural a partir de diversos precursores. No entanto, estes compostos apresentam baixa solubilidade em meio aquoso e em muitos solventes orgânicos. Tal deve-se à hidrofobicidade do núcleo aromático e à sua estrutura planar, conduzindo a uma maior tendência de agregação ( $\pi$ - $\pi$  stacking), resultando em estruturas sólidas bastante estáveis e difíceis de solubilizar. O aumento da solubilidade pode ser alcançado através da modulação dos substituintes periféricos.<sup>137,138</sup>

Apresenta-se, de seguida uma descrição detalhada sobre o uso de catalisadores do tipo metaloftalocianina (**Esquema 1.12**) em reação de adição de CO<sub>2</sub> a epóxidos (**Tabela 1.6**).





Esquema 1.12 – Estrutura dos catalisadores do tipo metaloftalocianina (1.10).

Tabela 1.6 - Resultados reportados na literatura usando catalisadores do tipo metaloftalocianina em Reações de Adição de CO<sub>2</sub> a epóxidos.

Entrada	MPC	Co-Cat	Epóxido	Conv (%)	T (°C)	P(CO <sub>2</sub> ) (bar)	t (h)
1	1.10a	TBAI	OP	5/ 10 <sup>-3</sup> mmol	25	-	6
2	1.10b	TBA	OP	99,7	140	2	2
3	1.10c	DMAP	EH	90,2	120	7	4
4	1.10c'	DMAP	EH	97,3	120	7	4
5	1.10c'	DMAP	OP	84,7	120	7	4
6	1.10d	DMAP	EH	76,4	120	7	4
7	1.10d'	DMAP	EH	91,4	120	7	4
8	1.10d'	DMAP	OP	71,7	120	7	4

OP: óxido de propileno; EH: epícloridrina.

Usando o óxido de propileno como substrato, Al(OH)Pc<sup>*t*</sup>Bu<sub>4</sub> como catalisador e TBAI como co-catalisador, foi possível obter-se o carbonato cíclico do óxido de propileno (Tabela 1.6, entrada 1).<sup>139</sup> A ftalocianina AlCl não substituída demonstrou ser mais eficiente em comparação com os correspondentes complexos metálicos de Mg, Fe, Ni e Co, sendo que foi possível a sua reciclagem sem perda de atividade, obtendo-se 99% de conversão para o carbonato cíclico do óxido de propileno (Tabela 1.6, entrada 2).<sup>140</sup>

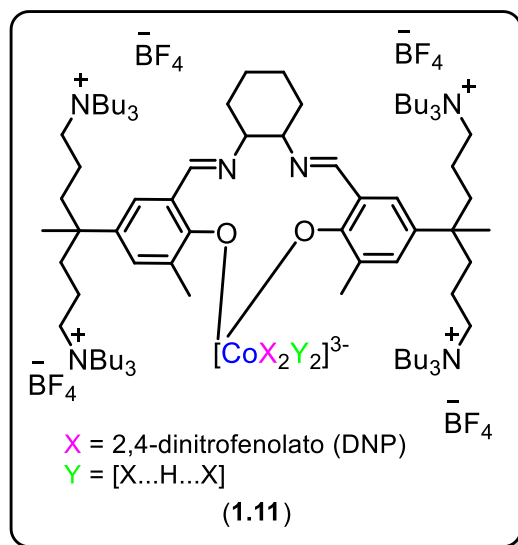
No entanto, o melhor resultado foi alcançado ao imobilizar-se a ftalocianina AlCl. Assim obtiveram-se diferentes carbonatos cíclicos, nomeadamente de óxido de etileno, propileno e cloropropileno com rendimentos de 93 (1,5 horas), 98 (1,7 horas) e 94% (12 min), respetivamente. Foi imobilizado em MCM-41 um derivado dissulfonado da ftalocianina de Al sendo posteriormente testado em reações de ciclo-adição de epóxidos a CO<sub>2</sub>.<sup>141</sup> A eficiência da reação foi acentuada aumentando o número de moles de co-catalisador (*n*-Bu<sub>4</sub>NBr), facilitando a abertura do epóxido. Usando uma razão de 1:1:2550 (catalisador:co-catalisador:epóxido), os carbonatos cíclicos do óxido de etileno, propileno, cloropropileno e estireno foram obtidos eficientemente a 110°C, durante 2 horas.

Por último, um estudo usando catalisadores de Cu, Co, Ni e Al imobilizados em zeólitos foram testados nesta reação, sendo que apresentaram elevada atividade catalítica para a ciclo-adição de CO<sub>2</sub> à epícloridrina e ao óxido de propileno, na presença de *N,N*-dimetilaminopiridina como co-catalisador (**Tabela 1.6, entradas 3-8**).<sup>142</sup> A ftalocianina de Cu imobilizada em zeólitos apresentou atividade catalítica superior (502 h<sup>-1</sup>) à demonstrada quando imobilizada em sílica (478 h<sup>-1</sup>). Obtiveram-se carbonatos cíclicos com rendimentos acima de 90%.

### 1.2.2. Catalisadores bifuncionais

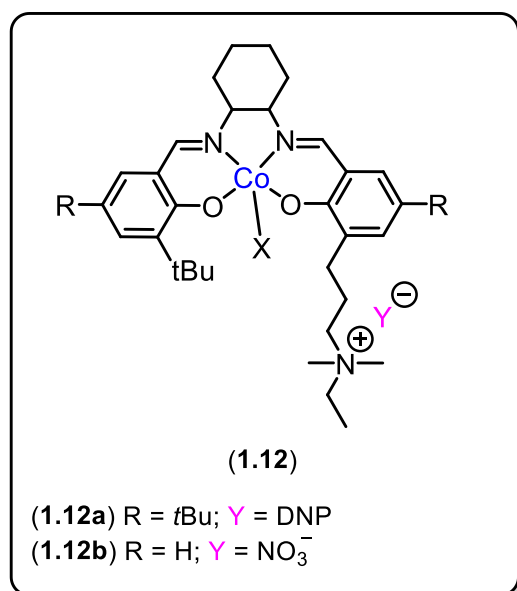
De entre o tipo de catalisadores mais eficientes, destacam-se os catalisadores do tipo bifuncional que possuem grupos catiónicos (sais de amónio), permitindo que estas reações ocorram na ausência de co-catalisador. Para além de evitar o uso de co-catalisador, os grupos catiónicos permitem ainda uma maior eficiência de separação no fim da reação.

Um dos catalisadores mais ativo na reação de copolimerização de CO<sub>2</sub>/epóxidos é o catalisador de salen contendo Co(III) como centro metálico. Este sistema catalítico foi reportado em 2010 por Lee e colaboradores<sup>143</sup>, e usado em reações de copolimerização de diversos epóxidos com CO<sub>2</sub> (**Esquema 1.13**).



**Esquema 1.13** – Catalisador bifuncional de Co(III) do tipo salen (1.11).

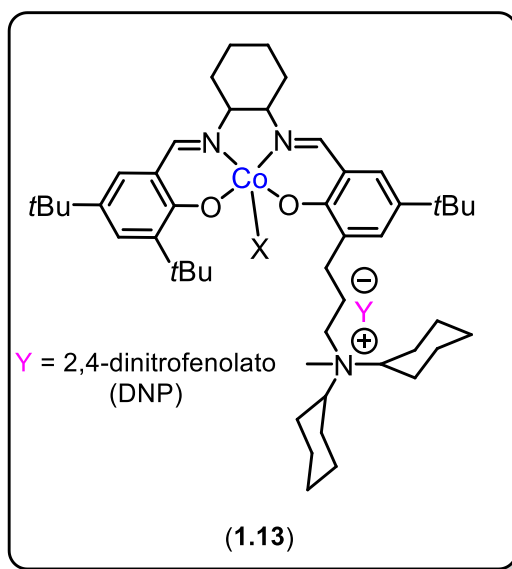
Lu e colaboradores relataram um catalisador de salen bifuncionalizado (**Esquema 1.14**) que foi efetivo na reação sem adição de co-catalisador, devido à presença de grupos aniônicos que funcionam como nucleófilo para a abertura do epóxido. Tal modificação na estrutura do complexo metálico conduziu a melhorias significativas na copolimerização de CO<sub>2</sub> ao óxido de ciclohexeno, tendo-se observado elevada atividade catalítica (TON = 6105 h<sup>-1</sup>) a 120°C e 25 bar de CO<sub>2</sub>, com seletividade exclusiva para polímeros, com mais de 99% de ligações carbonato. É de realçar que este catalisador foi ativo mesmo em condições suaves de pressão (1 atm CO<sub>2</sub>) e de temperatura (25°C).<sup>144</sup>



**Esquema 1.14** – Catalisador bifuncional de Co(III) do tipo salen (1.12).

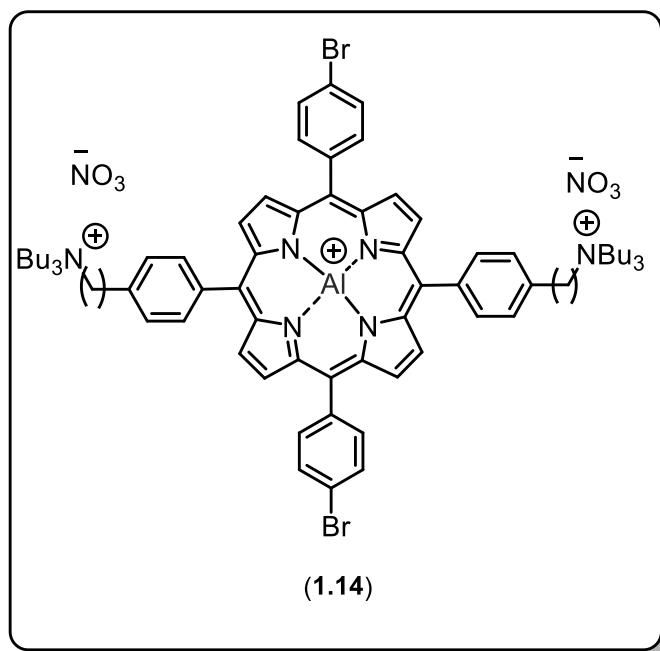
Um derivado do catalisador bifuncional de salen Co(III) ((**1.12b**), **Esquema 1.14**) foi testado por Liu e colaboradores em reações de termopolimerização de CO<sub>2</sub> ao óxido de propileno.<sup>145</sup> Este apresentou-se bastante promissor, tendo sido obtido o poli(éter-carbonato) do óxido de propileno com pesos moleculares de 36-94 kg/mol.

Darensbourg e Wilson reportaram o uso de catalisadores bifuncionais de Co(III) na reação de copolimerização de CO<sub>2</sub> ao óxido de indeno.<sup>146,147</sup> Os catalisadores usados (**Esquema 1.15**) apresentaram melhorias significativas na atividade catalítica e na seletividade para o polímero em relação a estudos anteriores usando um sistema salenCoX/co-catalisador.



**Esquema 1.15** – Catalisador bifuncional de salen Co(III) funcionalizado com um grupo ciclohexil amónio (1.13).

Qin e Wang reportaram um catalisador bifuncional de Al(III) do tipo porfirina possuindo sais de amónio quaternário na sua periferia.<sup>148</sup> O complexo porfirínico (**Esquema 1.16**) apresentou excelente atividade catalítica para a síntese do poli(propileno carbonato) (PPC), a 80°C e 30 bar de CO<sub>2</sub>.



**Esquema 1.16** – Catalisador bifuncional do tipo porfirina de Al(III) (1.14).

Muitas outras estruturas foram avaliadas através da introdução de cadeias alquílicas mais curtas, diferentes contra-íões e funcionalização do grupo bromofenil. No entanto, nenhuma dessas alterações conferiu melhorias ao catalisador, sendo que os melhores resultados foram obtidos com o catalisador bifuncional **1.14 (Esquema 1.16)**, apresentando elevada atividade catalítica e seletividade para a formação de PPC, com pesos moleculares compreendidos entre 24 a 96 kg mol<sup>-1</sup> e percentagem de ligações carbonato superior a 90%. A proporção de óxido de propileno:catalisador foi de 1000:1, conduzindo à formação de policarbonatos a 80°C, com 91-92% de seletividade.<sup>149</sup>

Em suma, os catalisadores derivados de metaloporfirinas constituem alguns dos mais eficientes catalisadores para promover as reações de adição de CO<sub>2</sub> a epóxidos. Em particular, o uso de metaloporfirinas catiónicas – bifuncionais – conduziu à obtenção de sistemas catalíticos muito ativos. Apesar de os catalisadores do tipo metaloporfirina terem vindo a ser amplamente investigados ao longo das últimas décadas, existem poucos estudos acerca da aplicação de metaloftalocianinas em reações de adição de CO<sub>2</sub> a epóxidos, não havendo, até ao momento, nenhum exemplo na literatura da aplicação de ftalocianinas bifuncionais como catalisadores destas reações.

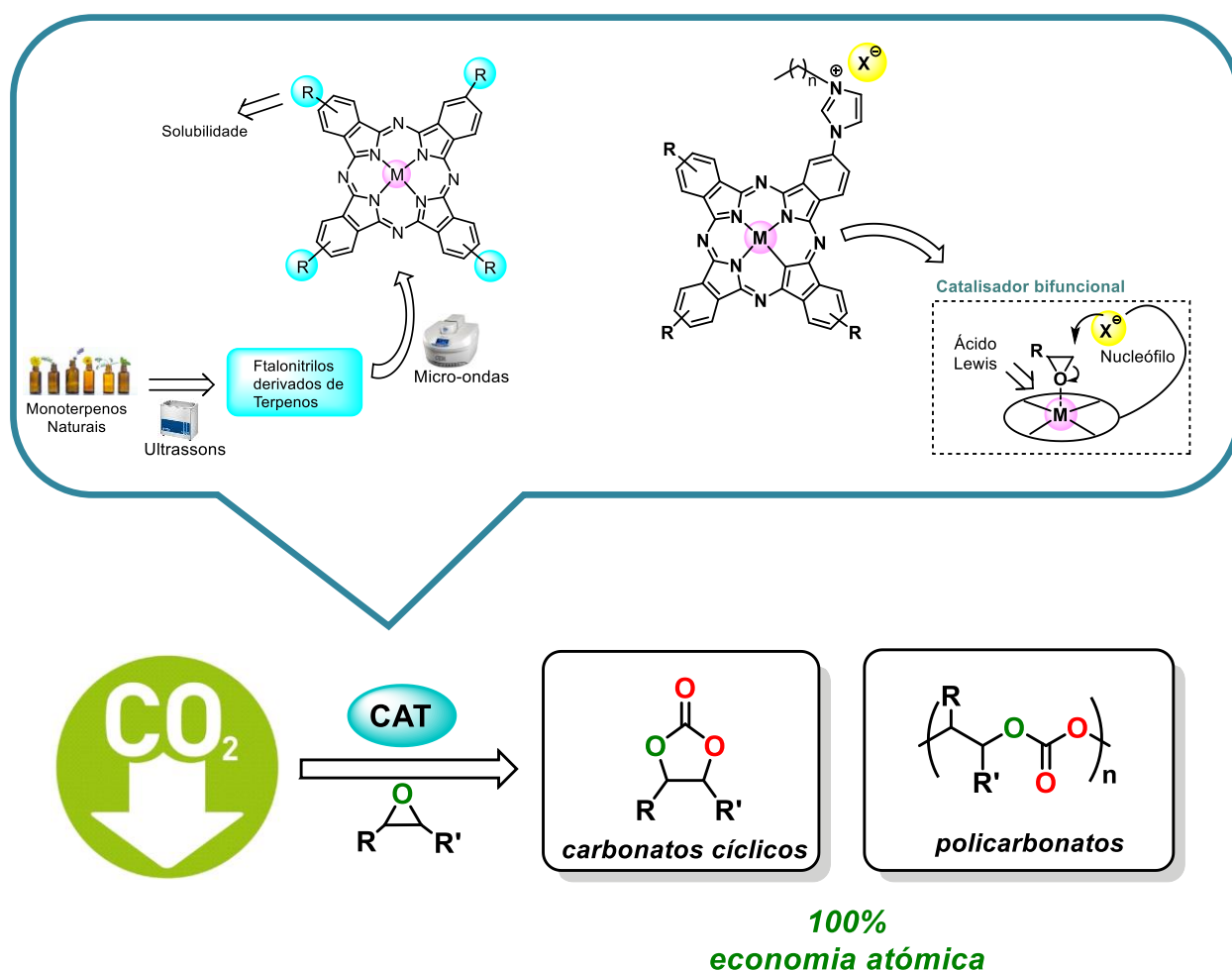
Seguindo esta linha de pensamento, e considerando as vantagens sintéticas na preparação de metaloftalocianinas, no presente trabalho pretendeu-se desenvolver complexos metálicos do tipo metaloftalocianina, através de estratégias de síntese sustentáveis, assim como avaliar as suas potencialidades como catalisadores em reações de

adição de CO<sub>2</sub> a epóxidos. Pretendeu-se estudar o efeito da estrutura do catalisador (centro metálico e a estrutura periférica dos ligandos) na seletividade para formação de carbonatos cíclicos *versus* polímeros.

### 1.3. Proposta de trabalho

Considerando a relevância da utilização de CO<sub>2</sub> como reagente renovável para a preparação de produtos de valor acrescentado, os estudos apresentados nesta dissertação centram-se no desenvolvimento de catalisadores para promover reações de adição de CO<sub>2</sub> a epóxidos, com vista à obtenção de carbonatos cíclicos e polímeros.

Tendo como objetivo a implementação de metodologias sustentáveis e baseadas nos princípios da química verde, desenvolveram-se métodos alternativos de síntese para obter uma nova família de metalofteralocianinas derivadas de monoterpénos naturais (mirtenol e mentol). Com o intuito de obter catalisadores bifuncionais de forma a evitar uso de co-catalisadores, desenvolveu-se uma segunda família de metalofteralocianinas catiónicas derivadas de imidazol. As duas famílias de catalisadores foram avaliadas em reações de adição de CO<sub>2</sub> a epóxidos, pretendeu-se avaliar a sua atividade e seletividade, assim como o efeito da estrutura dos substratos e das condições reacionais, tendo em vista a obtenção de carbonatos cíclicos e polímeros para posterior funcionalização (**Esquema 1.16**).



**Esquema 1.17** – Proposta de trabalho apresentada nesta dissertação.

## 1.4. Referências

- 
- [1] Matharu, A. e Lokesh, K. (2019). Green Chemistry Principles and Global Drivers for Sustainability - An Introduction. Em: Royal Soc Chemistry. Cambridge.
- [2] Anastas, P. T. (2003). Meeting the challenges to sustainability through green chemistry. *Green Chemistry*. **5**(2): G29-G34.
- [3] Constable, D. J. C. (2017). The practice of chemistry still needs to change. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. **7**: 60-62.
- [4] Marion P., Bernela B., Piccirilli A., Estrine B., Patouillard N., Guilbot J. e Jérôme F. (2017). Sustainable chemistry: How to produce better and more from less?. *Green Chemistry*. **19**: 4973-4989.
- [5] Kulshrestha, A. e Pandey, J. (2019). Relevance of Green Chemistry 12 Principles in Organic Synthesis. *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*. **10**(8): 3641-3647.
- [6] de Marco, B. A., Rechelo, B. S., Totoli, E. G., Kogawa, A. C. e Salgado, H. R. N. (2019). Evolution of green chemistry and its multidimensional impacts: A review. *Saudi Pharmaceutical Journal*. **27**(1): 1-8.
- [7] Zimmerman, J. B., Anastas, P. T., Erythropel, H. C. e Leitner, W. (2020). Designing for a green chemistry future. *Science*. **367**(6476): 397-400.
- [8] Gawlik-Kobylinska, M., Walkowiak, W. e Maciejewski, P. (2020). Improvement of a Sustainable World through the Application of Innovative Didactic Tools in Green Chemistry Teaching: A Review. *Journal of Chemical Education*. **97**(4): 916-924.
- [9] Chen, TL., Kim, H., Pan, SY., Tseng, PC., Lin, YP. e Chiang, PC (2020). Implementation of green chemistry principles in circular economy system towards sustainable development goals: Challenges and perspectives. *Science of the Total Environment*. **76**: 1-78.
- [10] Anastas P. T. e Warner J. C. (1998). Green Chemistry: Theory and Practice. Em: Oxford University Press. Oxford.
- [11] Erythropel, H. C., Zimmerman, J. B., de Winter, T. M., Petitjean, L., Melnikov, F., Lam, C. H., Lounsbury, A. W., Mellor, K. E., Jankovic, N. Z., Tu, Q. S., Pincus, L. N., Falinski, M. M., Shi, W. B., Coish, P., Plata, D. L. e Anastas, P. T. (2018). The Green ChemisTREE: 20 years after taking root with the 12 principles. *Green Chemistry*. **20**(9): 1929-1961.
- [12] Marcelino, L., Sjostrom, J. e Marques, C. A. (2019). Socio-Problematization of Green Chemistry: Enriching Systems Thinking and Social Sustainability by Education. *Sustainability*. **11**(24): 1-16.
- [13] Loste, N., Chinarro, D., Gomez, M., Roldan, E. e Giner, B. (2020). Assessing awareness of green chemistry as a tool for advancing sustainability. *Journal of Cleaner Production*. **256**: 1-9.
- [14] Brill, Z. G., Condakes, M. L., Ting, C. P. e Maimone, T. J. (2017). Navigating the Chiral Pool in the Total Synthesis of Complex Terpene Natural Products. *Chemical Reviews*. **117**(18): 11753-11795.
- [15] Kuehlborn, J., Gross, J. e Opatz, T. (2020). Making natural products from renewable feedstocks: back to the roots?. *Natural Product Reports*. **37**(3): 380-424.
- [16] Becerra, J. A., Arbelaez, O. F. e Villa, A. L. (2020). Transformation of monoterpenes and monoterpenoids using gold-based heterogeneous catalysts. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. **37**(1): 1-27.
- [17] Wojtunik-Kulesza, K. A., Kasprzak, K., Oniszczyk, T. e Oniszczyk, A. (2019). Natural Monoterpenes: Much More than Only a Scent. *Chemistry & Biodiversity*. **16**(12): 1-47.



- 
- [18] Goets, M., Ajaikumar, S. e Mikkola, J. P. (2015). Catalytic Upgrading of Extractives to Chemicals: Monoterpenes to "EXICALS". *Chemical Reviews*. **115**(9): 3141-3169.
- [19] Denicourt-Nowicki, A., Rauchdi, M., Ali, M. A. e Roucoux, A. (2019). Catalytic Oxidation Processes for the Upgrading of Terpenes: State-of-the-Art and Future Trends. *Catalysts*. **9**(11): 1-39.
- [20] Ertem B., Yalazan H., Güngör Ö., Sarki G., Durmuş M., Saka E. T. e Kantekin H. (2018). Synthesis, structural characterization, and investigation on photophysical and photochemical features of new metallophthalocyanines. *Journal of Luminescence*. **204**: 464-471.
- [21] Sobotta L., Lijewski S., Długaszewska J., Nowicka J., Mielcarek J. e Goslinski T. (2019). Photodynamic inactivation of *Enterococcus faecalis* by conjugates of zinc(II) phthalocyanines with thymol and carvacrol loaded into lipid vesicles. *Inorganica Chimica Acta*. **489**: 180-190.
- [22] Lv W., Wu X., Bian Y., Jiang J. e Zhang X. (2009). Helical Fibrous Nanostructures Self-Assembled from Metal-Free Phthalocyanine with Peripheral Chiral Menthol Units *ChemPhysChem*. **10**: 2725-2732.
- [23] Romero M. P., Gobo N. R. S., Oliveira K. T., Iamamoto Y., Serra O. A. e Louro S. R. W. (2013). Photophysical properties and photodynamic activity of a novel menthol–zinc phthalocyanine conjugate incorporated in micelles. *J. Photochem. Photobiol. A*. **253**: 22-29.
- [24] Sarkar, A., Santra, S., Kundu, S. K., Hajra, A., Zyryanov, G. V., Chupakhin, O. N., Charushin, V. N. e Majee, A. (2016). A decade update on solvent and catalyst-free neat organic reactions: a step forward towards sustainability. *Green Chemistry*. **18**(16): 4475-4525.
- [25] Cintas, P., Tabasso, S., Veselov, V. V. e Cravotto, G. (2020). Alternative reaction conditions: Enabling technologies in solvent-free protocols. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. **21**: 44-49.
- [26] Egorov, I. N., Santra, S., Kopchuk, D. S., Kovalev, I. S., Zyryanov, G. V., Majee, A., Ranu, B. C., Rusinov, V. L. e Chupakhin, O. N. (2020). Ball milling: an efficient and green approach for asymmetric organic syntheses. *Green Chemistry*. **22**(2): 302-315.
- [27] Chatel, G. e Varma, R. S. (2019). Ultrasound and microwave irradiation: contributions of alternative physicochemical activation methods to Green Chemistry. *Green Chemistry*. **21**(22): 6043-6050.
- [28] Kappe C. O. Microwave-assisted synthesis. Acedido em: 20 de maio de 2020 em: <https://wiki.anton-paar.com/en/microwave-assisted-synthesis/>.
- [29] Diaz-Ortiz, A., Prieto, P. e de la Hoz, A. (2019). A Critical Overview on the Effect of Microwave Irradiation in Organic Synthesis. *Chemical Record*. **19**(1): 85-97.
- [30] Palma, V., Barba, D., Cortese, M., Martino, M., Renda, S. e Meloni, E. (2020). Microwaves and Heterogeneous Catalysis: A Review on Selected Catalytic Processes. *Catalysts*. **10**(2): 1-58.
- [31] Duangkamol, C., Batsomboon, P., Stiegman, A. E. e Dudley, G. B. (2019). Microwave Heating Outperforms Conventional Heating for a Thermal Reaction that Produces a Thermally Labile Product: Observations Consistent with Selective Microwave Heating. *Chemistry-an Asian Journal*. **14**(15): 2594-2597.
- [32] Pinto S. M. A., Henriques C. A., Tomé V. A., Vinagreiro C. S., Calvete M. J. F., Dąbrowski J. M., Piñeiro M., Arnaut L. G. e Pereira M. M. (2016). Synthesis of meso-substituted porphyrins using sustainable chemical processes. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. **20**: 1-16.
- [33] Henriques C. A., Pinto S. M. A., Piñeiro M., Canotilho J., Eusébio M. E. S., Pereira M. M. e Calvete M. J. F. (2015). Solventless metallation of low melting porphyrins synthesized by the water/microwave method. *RSC Advances*. **5**(80): 64902–64910.

- 
- [34] Henriques C. A., Pinto S. M. A., Aquino G. L. B., Piñeiro M., Calvete M. J. F. e Pereira M. M. (2014). Ecofriendly Porphyrin Synthesis by using Water under Microwave Irradiation. *ChemSusChem*. **7**(10): 2821–2824.
- [35] Yang G. e Park S.-J. (2019). Conventional and Microwave Hydrothermal Synthesis and Application of Functional Materials: A Review *Materials* 2019; **12**(7): 1177.
- [36] Kuznetsova A. S., Pechnikova N. L., Zhabanov Y. A., Khochenkov A. E., Koifman O. I., Aleksandriiskii V. V. e Islyaikin M. K. (2019). Microwave-assisted synthesis and sublimation enthalpies of hemiporphyrines. *J. Porphyrins Phthalocyanines*. **23**(3): 296-302.
- [37] Akabane T., Ohta K., Takizawa T., Matsuse T. e Kimura M. (2017). Discotic liquid crystals of transition metal complexes, 54: Rapid microwave-assisted synthesis and homeotropic alignment of phthalocyanine-based liquid crystals. *J. Porphyrins Phthalocyanines*. **21**: 1-17.
- [38] Gonzalez A. C. S., Damas L., Aroso R. T., Tomé V. A., Dias L. D., Pina J., Carrilho R. M. B. e Pereira M. M. (2020). Monoterpene-based metallophthalocyanines: Sustainable synthetic approaches and photophysical studies. *J. Porphyrins Phthalocyanines*. **24**(5-7): 947-958.
- [39] Chatel G. (2017). Sonochemistry – New opportunities for Green Chemistry. Em: World Scientific Publishing Europe Ltd. London.
- [40] Zhao, S. N., Yao, C. Q., Dong, Z. Y., Chen, G. W. e Yuan, Q. (2020). Role of ultrasonic oscillation in chemical processes in microreactors: A mesoscale issue. *Particuology*. **48**: 88-89.
- [41] Fu, X. Z., Belwal, T., Cravotto, G. e Luo, Z. S. (2020). Sono-physical and sono-chemical effects of ultrasound: Primary applications in extraction and freezing operations and influence on food components. *Ultrasonics Sonochemistry*. **60**: 1-23.
- [42] Torres-Palma, R. A. e Serna-Galvis, E. A. (2018). Sonolysis. Em: S. C. Ameta e R. Ameta (eds), *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology*. Elsevier Science Ltd. London.
- [43] Kerboua, K. e Hamdaoui, O. (2018). Influence of reactions heats on variation of radius, temperature, pressure and chemical species amounts within a single acoustic cavitation bubble. *Ultrasonics Sonochemistry*. **41**: 449-457.
- [44] Wood, R. J., Lee, J. e Bussemaker, M. J. (2017). A parametric review of sonochemistry: Control and augmentation of sonochemical activity in aqueous solutions. *Ultrasonics Sonochemistry*. **38**: 351-370.
- [ 45 ] Ultrawaves em Ultrasonic Disintegration. Acedido a 20 de maio de 2020 em: <https://ultrawaves.de/technology/ultrasonic-disintegration>.
- [46] Mečiarová M., Toma Š., e Magdolen P. (2003). Ultrasound effect on the aromatic nucleophilic substitution reactions on some haloarenes. *Ultrasonics Sonochemistry*. **10**(4-5): 265–270.
- [47] Mandal B. (2019). Alternate Energy Sources for Sustainable Organic Synthesis. *ChemistrySelect*. **4**(28): 8301–8310.
- [48] Sakakura, T., Choi, J.C. e Yasuda, H. (2007). Transformation of carbon dioxide. *Chemical Reviews*. **107**(6): 2365-2387.
- [49] Aresta, M., Dibenedetto, A. e Angelini, A. (2014). Catalysis for the Valorization of Exhaust Carbon: from CO<sub>2</sub> to Chemicals, Materials, and Fuels. Technological Use of CO<sub>2</sub>. *Chemical Reviews*. **114**(3): 1709-1742.
- [50] Luo, J. e Larrosa, I. (2017). C–H Carboxylation of Aromatic Compounds through CO<sub>2</sub> Fixation. *ChemSusChem*. **10**(17), 3317–3332.

- 
- [51] Artz, J., Muller, T. E., Thenert, K., Kleinekorte, J., Meys, R., Sternberg, A., Bardow, A. e Leitner, W. (2018). Sustainable Conversion of Carbon Dioxide: An Integrated Review of Catalysis and Life Cycle Assessment. *Chemical Reviews*. **118**(2): 434-504.
- [52] Zhang, Z. E., Pan, S. Y., Li, H., Cai, J. C., Olabi, A. G., Anthony, E. J. e Manovic, V. (2020). Recent advances in carbon dioxide utilization. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. **125**: 1-17.
- [53] Thonemann, N. (2020). Environmental impacts of CO<sub>2</sub>-based chemical production: A systematic literature review and meta-analysis. *Applied Energy*. **263**: 1-21.
- [54] Huh, S. (2019). Direct Catalytic Conversion of CO<sub>2</sub> to Cyclic Organic Carbonates under Mild Reaction Conditions by Metal-Organic Frameworks. *Catalysts*. **9**(1): 1-20.
- [55] Blazek, K. e Datta, J. (2019). Renewable natural resources as green alternative substrates to obtain bio-based non-isocyanate polyurethanes-review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. **49**(3): 173-211.
- [56] Yuan, G. Q., Qi, C. R., Wu, W. Q. e Jiang, H. F. (2017). Recent advances in organic synthesis with CO<sub>2</sub> as C1 synthon. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. **3**: 22-27.
- [57] Zhao, X., Yang, S. H., Ebrahimiasl, S., Arshadi, S. e Hosseini, A. (2019). Synthesis of six-membered cyclic carbamates employing CO<sub>2</sub> as building block: A review. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*. **33**: 37-45.
- [58] Baena-Moreno, F. M., Rodriguez-Galan, M., Vega, F., Alonso-Farinas, B., Arenas, L. F. V. e Navarrete, B. (2019). Carbon capture and utilization technologies: a literature review and recent advances. *Energy Sources Part A-Recovery Utilization and Environmental Effects*. **41**(12): 1403-1433.
- [59] Muthuraj, R. e Mekonnen, T. (2018). Recent progress in carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) as feedstock for sustainable materials development: Co-polymers and polymer blends. *Polymer*. **145**: 348-373.
- [60] Dalpozzo, R., Della Ca', N., Gabriele, B. e Mancuso, R. (2019). Recent Advances in the Chemical Fixation of Carbon Dioxide: A Green Route to Carbonylated Heterocycle Synthesis. *Catalysts*. **9**(6): 1-59.
- [61] Kozak, C. M., Ambrose, K. e Anderson, T. S. (2018). Copolymerization of carbon dioxide and epoxides by metal coordination complexes. *Coordination Chemistry Reviews*. **376**: 565-587.
- [62] Dabral, S. e Schaub, T. (2019). The Use of Carbon Dioxide (CO<sub>2</sub>) as a Building Block in Organic Synthesis from an Industrial Perspective. *Advanced Synthesis & Catalysis*. **361**(2): 223-246.
- [63] Anderson, T. S. e Kozak, C. M. (2019). Ring-opening polymerization of epoxides and ring-opening copolymerization of CO<sub>2</sub> with epoxides by a zinc amino-bis(phenolate) catalyst. *European Polymer Journal*. **120**: 1-6.
- [64] Della Monica, F., Buonerba, A. e Capacchione, C. (2019). Homogeneous Iron Catalysts in the Reaction of Epoxides with Carbon Dioxide. *Advanced Synthesis & Catalysis*. **361**(2): 265-282.
- [65] Song, Q. W., Zhou, Z. H. e He, L. N. (2017). Efficient, selective and sustainable catalysis of carbon dioxide. *Green Chemistry*. **19**(16): 3707-3728.
- [66] Coates, G. W. e Moore, D. R. (2004). Discrete Metal-Based Catalysts for the Copolymerization of CO<sub>2</sub> and Epoxides: Discovery, Reactivity, Optimization, and Mechanism. *Angewandte Chemie International Edition*. **43**(48), 6618-6639.
- [67] Wang, Y. Y e Darensbourg, D. J. (2018). Carbon dioxide-based functional polycarbonates: Metal catalyzed copolymerization of CO<sub>2</sub> and epoxides. *Coordination Chemistry Reviews*. **372**: 85-100.

- 
- [68] Grondin, J., Aupetit, C. e Tassaing, T. (2019). A Rational Investigation of the Lewis Acid-Promoted Coupling of Carbon Dioxide with Cyclohexene Oxide: Towards CO<sub>2</sub>-Sourced Polycyclohexene Carbonate under Solvent- and Cocatalyst-Free Conditions. *C-Journal of Carbon Research*. **5**(3): 1-15.
- [69] Tappe, N. A., Reich, R. M., D'Elia, V. e Kuhn, F. E. (2018). Current advances in the catalytic conversion of carbon dioxide by molecular catalysts: an update. *Dalton Transactions*. **47**(38): 13281-13313.
- [70] Li, Y. D., Cui, D. X., Zhu, J. C., Huang, P., Tian, Z., Jia, Y. Y. e Wang, P. A. (2019). Bifunctional phase-transfer catalysts for fixation of CO<sub>2</sub> with epoxides under ambient pressure. *Green Chemistry*. **21**(19): 5231-5237.
- [71] Trott, G., Saini, P. K. e Williams, C.K. (2016). Catalysts for CO<sub>2</sub>/epoxide ring-opening copolymerization. *Philosophical Transactions of The Royal Society A*. **374**(2061): 1-19.
- [72] Kamphuis, A. J., Picchioni, F. e Pescarmona, P. P. (2019). CO<sub>2</sub>-fixation into cyclic and polymeric carbonates: principles and applications. *Green Chemistry*. **21**(3): 406-448.
- [73] Mandal, M. (2020). Group 4 complexes as catalysts for the transformation of CO<sub>2</sub> into polycarbonates and cyclic carbonates. *Journal of Organometallic Chemistry*. **907**: 1-12.
- [74] Kayan, A. (2020). Recent Studies on Single Site Metal Alkoxide Complexes as Catalysts for Ring Opening Polymerization of Cyclic Compounds. *Catalysis Surveys from Asia*. **24**(2): 87-103.
- [75] Deacy, A. C., Kilpatrick, A. F. R., Regoutz, A. e Williams, C. K. (2020). Understanding metal synergy in heterodinuclear catalysts for the copolymerization of CO<sub>2</sub> and epoxides. *Nature Chemistry*. **12**(4): 1-10.
- [76] Huang, J., Worch, J. C., Dove, A. P. e Coulembier, O. (2020). Update and Challenges in Carbon Dioxide-Based Polycarbonate Synthesis. *ChemSusChem*. **13**(3): 469-487.
- [77] Zhang, X. Y., Fevre, M., Jones, G. O. e Waymouth, R. M. (2018). Catalysis as an Enabling Science for Sustainable Polymers. *Chemical Reviews*. **118**(2): 839-885.
- [78] Fiorani, G. e Guo, W. S. (2015). Sustainable conversion of carbon dioxide: the advent of organocatalysis. *Green Chemistry*. **17**(3): 1375-1389.
- [79] Lan, D. H., Fan, N., Wang, Y., Gao, X., Zhang, P., Chen, L., Au, C. T. e Yin, S. F. (2016). Recent advances in metal-free catalysts for the synthesis of cyclic carbonates from CO<sub>2</sub> and epoxides. *Chinese Journal of Catalysis*. **37**(6): 826-845.
- [80] Xu, B. H., Wang, J. Q., Sun, J., Huang, Y., Zhang, J. P., Zhang, X. P. e Zhang, S. J. (2015). Fixation of CO<sub>2</sub> into cyclic carbonates catalyzed by ionic liquids: a multi-scale approach. *Green Chemistry*. **17**(1): 108-122.
- [81] Hu, J. Y., Liu, H. Z. e Han, B. X. (2018). Basic ionic liquids promoted chemical transformation of CO<sub>2</sub> to organic carbonates. *Science China-Chemistry*. **61**(12): 1486-1493.
- [82] Alves, M., Grignard, B., Mereau, R., Jerome, C., Tassaing, T. e Detrembleur, C. (2017). Organocatalyzed coupling of carbon dioxide with epoxides for the synthesis of cyclic carbonates: catalyst design and mechanistic studies. *Catalysis Science & Technology*. **7**(13): 2651-2684.
- [83] Cokoja, M., Wilhelm, M. E., Anthofer, M. H., Herrmann, W. A. e Kuhn, F. E. (2015). Synthesis of Cyclic Carbonates from Epoxides and Carbon Dioxide by Using Organocatalysts. *ChemSusChem*. **8**(15): 2436-2454.
- [84] Whiteoak, C. J., Nova, A., Maseras, F. e Kleij, A. W. (2012). Merging Sustainability with Organocatalysis in the Formation of Organic Carbonates by Using CO<sub>2</sub> as a Feedstock. *ChemSusChem*. **5**(10): 2032-2038.

- [85] Jin, X., Ding, J., Xia, Q., Zhang, G. Y., Yang, C. H., Shen, J., Subramaniam, B. e Chaudhari, R. V. (2019). Catalytic conversion of CO<sub>2</sub> and shale gas-derived substrates into saturated carbonates and derivatives: Catalyst design, performances and reaction mechanism. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*. **34**: 115-148.
- [86] Martin, C., Fiorani, G. e Kleij, A. W. (2015). Recent Advances in the Catalytic Preparation of Cyclic Organic Carbonates. *ACS Catalysis*. **5**(2): 1353-1370.
- [87] Grignard, B., Gennen, S., Jerome, C., Kleij, A. W. e Detrembleur, C. (2019). Advances in the use of CO<sub>2</sub> as a renewable feedstock for the synthesis of polymers. *Chemical Society Reviews*. **48**(16): 4466-4514.
- [88] Comerford, J. W., Ingram, I. D. V., North, M. e Wu, X. (2015). Sustainable metal-based catalysts for the synthesis of cyclic carbonates containing five-membered rings. *Green Chemistry*. **17**(4): 1966-1987.
- [89] Liu, Q., Wu, L. P., Jackstell, R. e Beller, M. (2015). Using carbon dioxide as a building block in organic synthesis. *Nature Communications*. **6**: 1-15.
- [90] Champouret, Y., Hashmi, O. H. e Visseaux, M. (2019). Discrete iron-based complexes: Applications in homogeneous coordination-insertion polymerization catalysis. *Coordination Chemistry Reviews*. **390**: 127-170.
- [91] Pescarmona, P. P. e Taherimehr, M. (2012). Challenges in the catalytic synthesis of cyclic and polymeric carbonates from epoxides and CO<sub>2</sub>. *Catalysis Science & Technology*. **2**(11): 2169-2187.
- [92] Taherimehr, M., Al-Amsyar, S. M., Whiteoak, C. J., Kleij, A. W. e Pescarmona, P. P. (2013). High activity and switchable selectivity in the synthesis of cyclic and polymeric cyclohexene carbonates with iron amino triphenolate catalysts. *Green Chemistry*. **15**(11): 3083-3090.
- [ 93 ] Taherimehr, M. e Pescarmona, P. P. (2014). Green Polycarbonates Prepared by the Copolymerization of CO<sub>2</sub> with Epoxides. *Journal of Applied Polymer Science*. **131**(21): 1-17.
- [94] Decortes, A., Castilla, A. M. e Kleij, A. W. (2010). Salen-Complex-Mediated Formation of Cyclic Carbonates by Cycloaddition of CO<sub>2</sub> to Epoxides. *Angewandte Chemie-International Edition*. **49**(51): 9822-9837.
- [95] Liu, T. T., Liang, J., Xu, R., Huang, Y. B. e Cao, R. (2019). Salen-Co(iii) insertion in multivariate cationic metal-organic frameworks for the enhanced cycloaddition reaction of carbon dioxide. *Chemical Communications*. **55**(28): 4063-4066.
- [96] Ng, C. K., Toh, R. W., Lin, T. T., Luo, H. K., Hor, T. S. A. e Wu, J. (2019). Metal-salen molecular cages as efficient and recyclable heterogeneous catalysts for cycloaddition of CO<sub>2</sub> with epoxides under ambient conditions. *Chemical Science*. **10**(5): 1549-1554.
- [97] Kuznetsova, S. A., Rulev, Y. A., Larionov, V. A., Smol'yakov, A. F., Zubavichus, Y. V., Maleev, V. I., Li, H., North, M., Saghyan, A. S. e Belokon, Y. N. (2019). Self-Assembled Ionic Composites of Negatively Charged Zn(salen) Complexes and Triphenylmethane Derived Polycations as Recyclable Catalysts for the Addition of Carbon Dioxide to Epoxides. *ChemCatChem*. **11**(1): 511-519.
- [98] Zhu, W. K., Du, L. C., Qian, S. Y., Yang, Q. S. e Song, W. J. (2018). Copolymerization of carbon dioxide and propylene oxide by several metallosalen-based bifunctional catalysts. *Journal Of The Chinese Chemical Society*. **65**(7): 841-849.
- [99] Luo, R. C., Yang, Z., Zhang, W. Y., Zhou, X. T. e Ji, H. B. (2017). Recyclable bifunctional aluminum salen catalyst for CO<sub>2</sub> fixation: the efficient formation of five-membered heterocyclic compounds. *Science China-Chemistry*. **60**(7): 979-989.

- 
- [100] Cozzolino, M., Rosen, T., Goldberg, I., Mazzeo, M. e Lamberti, M. (2017). Selective Synthesis of Cyclic Carbonate by Salalen-Aluminum Complexes and Mechanistic Studies. *ChemSusChem*. **10**(6): 1217-1223.
- [101] North, M., Quek, S. C. Z., Pridmore, N. E., Whitwood, A. C. e Wu, X. (2015). Aluminum(salen) Complexes as Catalysts for of Terminal Epoxides via CO<sub>2</sub> Coupling. *ACS Catalysis*. **5**(6): 3398-3402.
- [102] Wang, J., Shan, X. F., Shan, S. Y., Su, H. Y., Wu, S. S. e Jia, Q. M. (2015). A novel supported salen Cr(III)Cl catalyst for alternating copolymerization of cyclohexene oxide with carbon dioxide. *Catalysis Communications*. **59**: 116-121.
- [103] Duan, R. L., Hu, C. Y., Sun, Z. Q., Zhang, H., Pang, X. e Chen, X. S. (2019). Conjugated tri-nuclear salen-Co complexes for the copolymerization of epoxides/CO<sub>2</sub>: cocatalyst-free catalysis. *Green Chemistry*. **21**(17): 4723-4731.
- [104] Decortes, A., Belmonte, M. M., Benet-Buchholz, J. e Kleij, A. W. (2010). Efficient carbonate synthesis under mild conditions through cycloaddition of carbon dioxide to oxiranes using a Zn(salphen) catalyst. *Chemical Communications*. **46**(25): 4580-4582.
- [105] Wu, X. e North, M. (2017). A Bimetallic Aluminium (Salphen) Complex for the Synthesis of Cyclic Carbonates from Epoxides and Carbon Dioxide. *ChemSusChem*. **10**(1): 74-78.
- [106] Castro-Osma, J. A., North, M. e Wu, X. (2016). Synthesis of Cyclic Carbonates Catalysed by Chromium and Aluminium Salphen Complexes. *Chemistry-A European Journal*. **22**(6): 2100-2107.
- [107] Jin, X., Ding, J., Xia, Q., Zhang, G. Y., Yang, C. H., Shen, J., Subramaniam, B. e Chaudhari, R. V. (2019). Catalytic conversion of CO<sub>2</sub> and shale gas-derived substrates into saturated carbonates and derivatives: Catalyst design, performances and reaction mechanism. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*. **34**: 115-148.
- [108] Kamphuis, A. J., Picchioni, F. e Pescarmona, P. P. (2019). CO<sub>2</sub>-fixation into cyclic and polymeric carbonates: principles and applications. *Green Chemistry*. **21**(3): 406-448.
- [109] Whiteoak, C. J., Kielland, N., Laserna, V., Castro-Gomez, F., Martin, E., Escudero-Adan, E. C., Bo, C. e Kleij, A. W. (2014). Highly Active Aluminium Catalysts for the Formation of Organic Carbonates from CO<sub>2</sub> and Oxiranes. *Chemistry-A European Journal*. **20**(8): 2264-2275.
- [110] Song, Q. W., Zhou, Z. H. e He, L. N. (2017). Efficient, selective and sustainable catalysis of carbon dioxide. *Green Chemistry*. **19**(16): 3707-3728.
- [111] Della Monica, F., Vummaleti, S. V. C., Buonerba, A., De Nisi, A., Monari, M., Milione, S., Grassi, A., Cavallo, L. e Capacchione, C. (2016). Coupling of Carbon Dioxide with Epoxides Efficiently Catalyzed by Thioether-Triphenolate Bimetallic Iron(III) Complexes: Catalyst Structure-Reactivity Relationship and Mechanistic DFT Study. *Advanced Synthesis & Catalysis*. **358**(20): 3231-3243.
- [112] Gao, P. F., Zhao, Z. W., Chen, L. J., Yuan, D. e Yao, Y. M. (2016). Dinuclear Aluminum Poly(phenolate) Complexes as Efficient Catalysts for Cyclic Carbonate Synthesis. *Organometallics*. **35**(11): 1707-1712.
- [113] Al-Qaisi, F., Genjang, N., Nieger, M. e Repo, T. (2016). Synthesis, structure and catalytic activity of bis(phenoxyiminato)iron (III) complexes in coupling reaction of CO<sub>2</sub> and epoxides. *Inorganica Chimica Acta*. **442**: 81-85.
- [114] Della Monica, F., Leone, M., Buonerba, A., Grassi, A., Milione, S. e Capacchione, C. (2018). CO<sub>2</sub> cycloaddition to epoxides promoted by bis-thioether-phenolate Fe(II) and Fe(III) complexes. *Molecular Catalysis*. **460**: 6-52.
- [115] Devaine-Pressing, K. e Kozak, C. M. (2017). Mechanistic Studies of Cyclohexene Oxide/CO<sub>2</sub> Copolymerization by a Chromium(III) Pyridylamine-Bis(Phenolate) Complex. *ChemSusChem*. **10**(6): 1266-1273.

- 
- [116] Deacy, A. C., Kilpatrick, A. F. R., Regoutz, A. e Williams, C. K. (2020). Understanding metal synergy in heterodinuclear catalysts for the copolymerization of CO<sub>2</sub> and epoxides. *Nature Chemistry*. **12**(4): 1-10.
- [117] Martin, C., Pizzolante, A., Escudero-Adan, E. C. e Kleij, A. W. (2018). Bifunctional Aminotriphenolate Complexes as One-Component Catalysts for the Ring-Opening Copolymerization of Cyclic Anhydrides and Epoxides. *European Journal of Inorganic Chemistry*. **18**: 1921-1927.
- [118] Deacy, A. C., Durr, C. B. e Williams, C. K. (2020). Heterodinuclear complexes featuring Zn(ii) and M = Al(iii), Ga(iii) or In(iii) for cyclohexene oxide and CO<sub>2</sub> copolymerisation. *Dalton Transactions*. **49**(1): 223-231.
- [119] Whiteoak, C. J., Kielland, N., Laserna, V., Castro-Gomez, F., Martin, E., Escudero-Adan, E. C., Bo, C. e Kleij, A. W. (2014). Highly Active Aluminium Catalysts for the Formation of Organic Carbonates from CO<sub>2</sub> and Oxiranes. *Chemistry-A European Journal*. **20**(8): 2264-2275.
- [120] Shi, Z., Jiang, Q. Z., Song, Z. Z., Wang, Z. H. e Gao, C. L. (2018). Dinuclear iron(iii) complexes bearing phenylene-bridged bis(amino triphenolate) ligands as catalysts for the copolymerization of cyclohexene oxide with carbon dioxide or phthalic anhydride. *Polymer Chemistry*. **9**(38): 4733-4743.
- [121] Plommer, H., Reim, I. e Kerton, F. M. (2015). Ring-opening polymerization of cyclohexene oxide using aluminum amine-phenolate complexes. *Dalton Transactions*. **44**(27): 12098-12102.
- [122] Ambrose, K., Murphy, J. N. e Kozak, C. M. (2019). Chromium Amino-bis(phenolate) Complexes as Catalysts for Ring-Opening Polymerization of Cyclohexene Oxide. *Macromolecules*. **52**(19): 7403-7412.
- [123] González-Fabra, J., Castro-Gómez, F., Kleij, A. W., e Bo, C. (2017). Mechanistic Insights into the Carbon Dioxide/Cyclohexene Oxide Copolymerization Reaction: Is One Metal Center Enough? *ChemSusChem*, **10**(6), 1233–1240.
- [124] Peña Carrodeguas, L., González-Fabra, J., Castro-Gómez, F., Bo, C., e Kleij, A. W. (2015). AlIII-Catalysed Formation of Poly(limonene)carbonate: DFT Analysis of the Origin of Stereoregularity. *Chemistry - A European Journal*, **21**(16), 6115–6122.
- [125] Ge, Y. S., Cheng, G. E., Xu, N. F., Wang, W. Z. e Ke, H. Z. (2019). Zinc 2-N-methyl N-confused porphyrin: an efficient catalyst for the conversion of CO<sub>2</sub> into cyclic carbonates. *Catalysis Science & Technology*. **9**(16): 4255-4261.
- [126] Milani, J. L. S., Meireles, A. M., Bezerra, W. A., Martins, D. C. S., Cangussu, D. e das Chagas, R. P. (2019). Mn-III Porphyrins: Catalytic Coupling of Epoxides with CO<sub>2</sub> under Mild Conditions and Mechanistic Considerations. *ChemCatChem*. **11**(17): 4393-4402.
- [127] Yi, J. J., Sun, S., Li, Z. L., Gao, X. Y., Sun, X. Z., Wang, N. e Li, J. (2020). Pyridinium-functionalized metalloporphyrins as bifunctional catalysts for cycloaddition of epoxides and carbon dioxide. *Applied Organometallic Chemistry*. **34**(3): 1-7.
- [128] dela Cruz, J. A. B., Ruamps, M., Arco, S. e Hung, C. H. (2019). Ni and Pd N-confused porphyrin complexes as catalysts for the synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO<sub>2</sub>. *Dalton Transactions*. **48**(22): 7527-7531.
- [129] Intrieri, D., Damiano, C., Sonzini, P. e Gallo, E. (2019). Porphyrin-based homogeneous catalysts for the CO<sub>2</sub> cycloaddition to epoxides and aziridines. *Journal Of Porphyrins And Phthalocyanines*. **23**(4-5): 305-328.
- [130] Maeda, C., Mitsuzane, M. e Ema, T. (2019). Chiral Bifunctional Metalloporphyrin Catalysts for Kinetic Resolution of Epoxides with Carbon Dioxide. *Organic Letters*. **21**(6): 1853-1856.

- 
- [131] Zhuo, C. W., Qin, Y. S., Wang, X. H. e Wang, F. S. (2018). Steric hindrance ligand strategy to aluminum porphyrin catalyst for completely alternative copolymerization of CO<sub>2</sub> and propylene oxide. *Chinese Journal of Polymer Science*. **36**(2): 252-260.
- [132] Jayakumar, S., Li, H., Chen, J. e Yang, Q. H. (2018). Cationic Zn-Porphyrin Polymer Coated onto CNTs as a Cooperative Catalyst for the Synthesis of Cyclic Carbonates. *ACS Applied Materials & Interfaces*. **10**(3): 2546-2555.
- [133] Chen, Y., Luo, R. C., Xu, Q. H., Zhang, W. Y., Zhou, X. T. e Ji, H. B. (2017). State-of-the-Art Aluminum Porphyrin-based Heterogeneous Catalysts for the Chemical Fixation of CO<sub>2</sub> into Cyclic Carbonates at Ambient Conditions. *ChemCatChem*. **9**(5): 767-773.
- [134] Carrilho, R. M. B., Dias, L. D., Rivas, R., Pereira, M. M., Claver, C. e Masdeu-Bulto, A. M. (2017). Solventless Coupling of Epoxides and CO<sub>2</sub> in Compressed Medium Catalysed by Fluorinated Metalloporphyrins. *Catalysts*. **7**(7): 1-13.
- [135] Milani, J. L. S., Meireles, A. M., Cabral, B. N., Bezerra, W. D., Martins, F. T., Martins, D. C. D. e das Chagas, R. P. (2019). Highly active Mn(III) meso-tetrakis(2,3-dichlorophenyl) porphyrin catalysts for the cycloaddition of CO<sub>2</sub> with epoxides. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*. **30**: 100-106.
- [136] Wang, W. Z., Fan, W., Jia, X. G. e Li, L. L. (2020). Rare earth-porphyrin complex catalysts for transforming CO<sub>2</sub> into cyclic carbonate under mild conditions. *Journal of The Chinese Chemical Society*. 1-7.
- [137] Gok, Y., Gok, H. Z., Yilmaz, M. K., Farsak, M. e Karayigit, I. U. (2018). Novel peripherally and non-peripherally hydrobenzoin substituted optically active phthalocyanines: Synthesis, characterization, aggregation, electrochemical properties and catalytic applications. *Polyhedron*. **153**: 128-138.
- [138] Gok, Y. e Gok, H. Z. (2020). Effect of substituent patterns on the aggregation and photophysical properties of novel C-2-symmetric diol-based peripherally and non-peripherally zinc phthalocyanines. *Journal of Molecular Structure*. **1206**: 1-9.
- [139] Kasuga, K., Kato, T., Kabata, N. e Handa, M (1996). Cycloaddition of carbon dioxide to 1,2-epoxypropane catalyzed by tetra-*t*-butylphthalocyaninatoaluminium(III) hydroxide. *Bulletin of The Chemical Society of Japan*. **69**(10): 2885-2888.
- [140] Ji, D. F., Lu, X. B. e He, R. (2000). Syntheses of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides with metal phthalocyanines as catalyst. *Applied Catalysis A-General*. **203**(2): 329-333.
- [141] Lu, X. B., Wang, H. e He, R. (2002). Aluminum phthalocyanine complex covalently bonded to MCM-41 silica as heterogeneous catalyst for the synthesis of cyclic carbonates. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*. **186**(1-2): 33-42.
- [142] Srivastava, R., Srinivas, D. e Ratnasamy, P. (2003). Synthesis of cyclic carbonates from olefins and CO<sub>2</sub> over zeolite-based catalysts. *Catalysis Letters*. **89**(1-2): 81-85.
- [143] Seong, J. E., Na, S. J., Cyriac, A., Kim, B.-W. e Lee, B. Y. (2010). Terpolymerizations of CO<sub>2</sub>, Propylene Oxide, and Various Epoxides Using a Cobalt(III) Complex of Salen-Type Ligand Tethered by Four Quaternary Ammonium Salts. *Macromolecules*. **43**(2): 903-908.
- [144] Ren, W.-M., Zhang, X., Liu, Y., Li, J.-F., Wang, H. e Lu, X.-B. (2010). Highly Active, Bifunctional Co(III)-Salen Catalyst for Alternating Copolymerization of CO<sub>2</sub> with Cyclohexene Oxide and Terpolymerization with Aliphatic Epoxides. *Macromolecules*. **43**(3): 1396-1402.
- [145] Duan, Z., Wang, X., Gao, Q., Zhang, L., Liu, B. e Kim, I. (2013). Highly active bifunctional cobalt-salen complexes for the synthesis of poly(ester-block-carbonate) copolymer via terpolymerization of carbon dioxide, propylene oxide, and norbornene anhydride isomer: Roles of anhydride conformation consideration. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. **52**(6): 789-795.



- [146] Darensbourg, D. J. e Wilson, S. J. (2013). Synthesis of CO<sub>2</sub>-Derived Poly(indene carbonate) from Indene Oxide Utilizing Bifunctional Cobalt(III) Catalysts. *Macromolecules*. **46**(15): 5929–5934.
- [147] Darensbourg, D. J., e Chung, W.-C. (2014). Availability of Other Aliphatic Polycarbonates Derived from Geometric Isomers of Butene Oxide and Carbon Dioxide Coupling Reactions. *Macromolecules*. **47**(15): 4943–4948.
- [148] Sheng, X., Wang, Y., Qin, Y., Wang, X. e Wang, F. (2014). Aluminum porphyrin complexes via delicate ligand design: emerging efficient catalysts for high molecular weight poly(propylene carbonate). *RSC Adv*. **4**(96): 54043–54050.
- [149] Wu, W., Sheng, X., Qin, Y., Qiao, L., Miao, Y., Wang, X., e Wang, F. (2014). Bifunctional aluminum porphyrin complex: Soil tolerant catalyst for copolymerization of CO<sub>2</sub> and propylene oxide. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. **52**(16): 2346–2355.



## CAPÍTULO 2

---

### ***Síntese e Caracterização Estrutural de Catalisadores Metaloftalocianina***

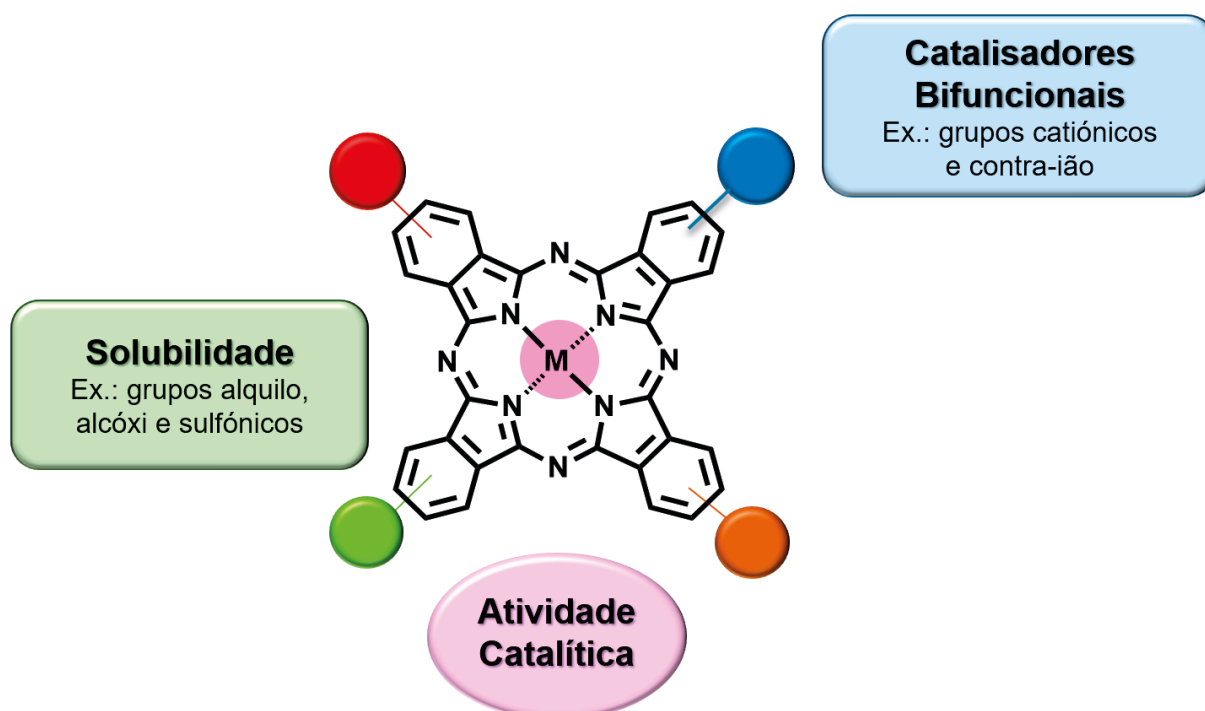
---

Ao longo dos últimos anos, as metaloftalocianinas têm sido objeto de um vasto leque de estudos, tendo vindo a ser usadas em diversas áreas, nomeadamente, em fotoquímica, eletroquímica, ótica, biologia e em catálise.<sup>1-5</sup> Tal facto deve-se, essencialmente, às suas interessantes propriedades físico-químicas, à sua estabilidade química e térmica, assim como à sua acessibilidade em termos de custos e de fácil síntese.<sup>6</sup>

A aplicação de metaloftalocianinas como catalisadores para a obtenção de produtos químicos de valor acrescentado é um tópico de elevado interesse.<sup>5,6</sup> De entre as principais aplicações industriais, destaca-se o processo “*Merox*”, usado nas refinarias de petróleo, que envolve a oxidação catalítica de tióis na presença de uma ftalocianina de cobalto sulfonada, para remover uma grande parte do enxofre existente nos combustíveis.<sup>7</sup>

Embora o seu uso seja dominado por reações de oxidação, o leque de reações catalisadas por metaloftalocianinas tem vindo a expandir-se, como por exemplo, em reações de redução e de formação de ligações C-C.<sup>8</sup> Tal como descrito no **Capítulo 1**, salienta-se a aplicação de metaloftalocianinas em reações de ciclo-adição de CO<sub>2</sub> a epóxidos, para síntese de carbonatos cíclicos.<sup>9-12</sup>

Apesar das inúmeras potencialidades das metaloftalocianinas, estas moléculas apresentam reduzida solubilidade em meio aquoso e em muitos solventes orgânicos. Tal deve-se à hidrofobicidade do núcleo aromático e à sua estrutura planar, que conduz a uma elevada tendência para que ocorra agregação (devido a interações  $\pi$ - $\pi$ ). Neste contexto, a introdução de substituintes periféricos, tais como cadeias alquílicas volumosas, ou grupos polares, como aminas, grupos hidroxilo e grupos imidazol catiónicos é uma possível aproximação para aumentar a sua solubilidade, conferindo aos macrociclos as propriedades apropriadas para aplicação em catálise (**Esquema 2.1**).<sup>13-18</sup> Em particular, os derivados de monoterpenos são precursores ideais (economicamente viáveis e abundantes na natureza) para introduzir cadeias alquílicas volumosas nas ftalocianinas, tornando-as mais solúveis em solventes orgânicos, evitando que ocorra agregação.<sup>19-23</sup>



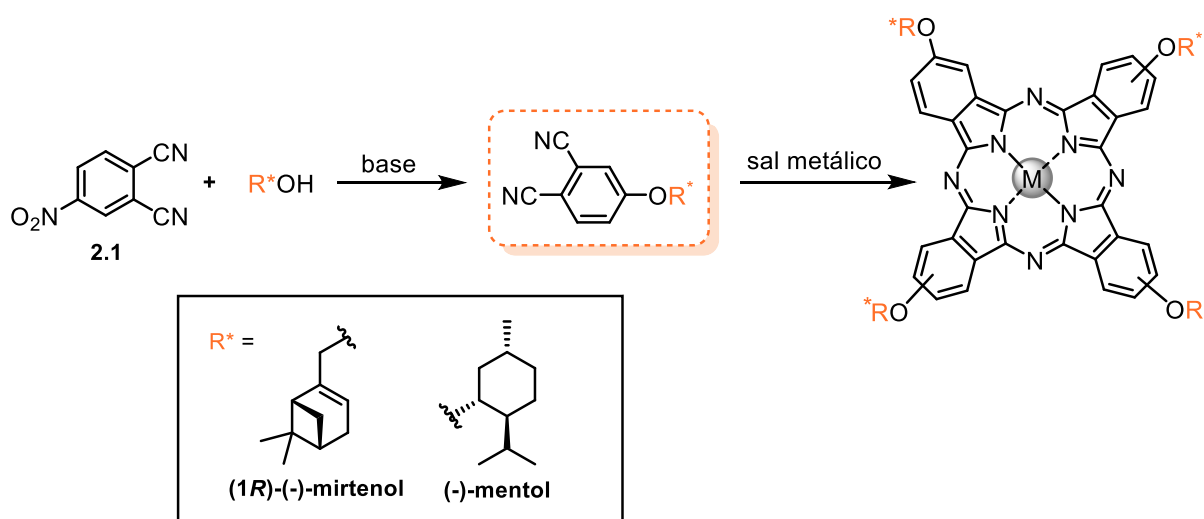
**Esquema 2.1** – Estrutura genérica de uma metalofalocianina com as possíveis modelações da sua estrutura.

As metalofalocianinas podem ser sintetizadas através da ciclotetramerização de ftalonitrilos, ácidos ftálicos, anidridos ftálicos, ftalimidas ou diiminoisindolinas. No entanto, de entre estes precursores, destacam-se os ftalonitrilos, que possuem a capacidade de formar complexos de ftalocianinas com a maioria dos metais, com bons rendimentos e serão os utilizados no presente trabalho.

Tendo como objetivo o desenvolvimento de estratégias sintéticas sustentáveis para a preparação de catalisadores do tipo metalofalocianina para aplicação em reações catalíticas de adição de  $\text{CO}_2$  a epóxidos, neste capítulo encontra-se descrita a síntese e caracterização físico-química de duas famílias de metalofalocianinas. A primeira inclui as ftalocianinas de zinco (II) e cobre (II) derivadas de (1*R*)-(-)-mirtenol e de (1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-mentol, dois monoterpenos naturais. Com o objetivo de obter catalisadores do tipo bifuncional, desenvolveu-se uma segunda família, constituída pelas ftalocianinas de zinco (II) e alumínio (III) catiónicas, derivadas de imidazol.

## 2.1. Síntese de metalofalocianinas derivadas de monoterpenos

A síntese dos catalisadores do tipo metalofalocianina derivadas de monoterpenos foi conduzida em dois passos: inicialmente, procedeu-se à síntese dos precursores ftalonitrilo, através da reação de substituição nucleofílica aromática de (1*R*)-(-)-mirtenol e de (1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-mentol com 4-nitroftalonitrilo (**2.1**), seguida de reação de ciclótetramerização, usando sais metálicos de Cu(II) e Zn(II) como template (**Esquema 2.2**).

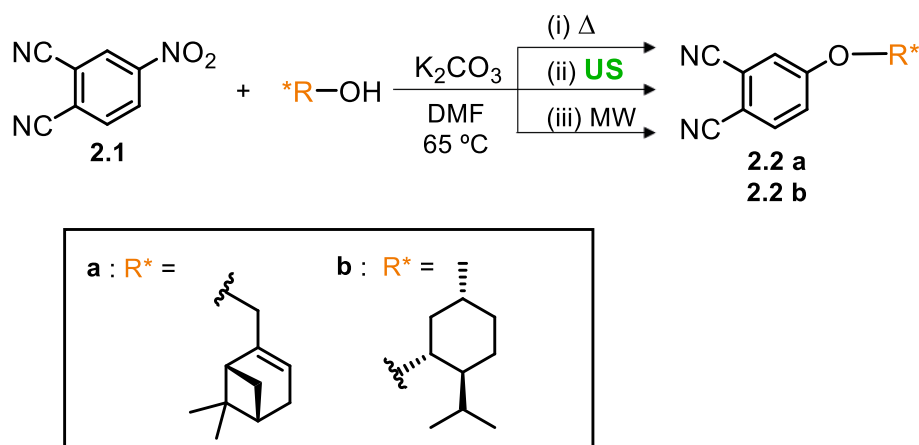


**Esquema 2.2** – Estratégia geral para a síntese de metalofalocianinas derivadas de monoterpenos.

Com o intuito de desenvolver estratégias de síntese sustentáveis, tanto a preparação dos precursores ftalonitrilo como as subseqüentes reações de ciclótetramerização foram otimizadas usando diferentes fontes de aquecimento, tais como o aquecimento convencional, a irradiação com micro-ondas e a irradiação com ultrassons.

### 2.1.1. Síntese dos precursores ftalonitrilo

A otimização da síntese dos ftalonitrilos foi realizada usando o (1*R*)-(-)-mirtenol como nucleófilo modelo, na reação de substituição *ipso*-nitro, a qual foi realizada inicialmente sob aquecimento convencional num banho de parafina, sob condições previamente otimizadas.<sup>24,25</sup> Com o propósito de aumentar a eficiência energética, assim como a sustentabilidade dos processos sintéticos, além do aquecimento convencional, diferentes abordagens alternativas foram testadas e aplicadas, nomeadamente, o uso de ultrassons e de irradiação de micro-ondas (**Esquema 2.3**).



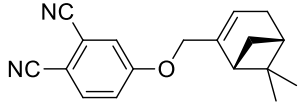
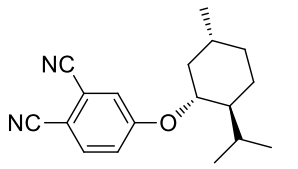
**Esquema 2.3** – Síntese dos precursores ftalonitrilo derivados do (1*R*)-(-)-mirtenol e do (1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-mentol **2.2a** e **2.2b**, usando: (i) aquecimento convencional num banho de parafina; (ii) irradiação com ultrassons; (iii) irradiação com micro-ondas.

Seguindo um procedimento experimental modelo, adicionou-se o 4-nitroftalonitrilo (**2.1**) a uma solução de *N,N*-dimetilformamida (DMF), 1.5 equivalentes do (1*R*)-(-)-mirtenol e um excesso de uma base inorgânica, carbonato de potássio ( $K_2CO_3$ ). A mistura foi colocada num banho de parafina a 65°C, e a reação prosseguiu durante 18 h, tendo sido monitorizada por TLC, até se observar o consumo total do ftalonitrilo de partida **2.1**.

No final, procedeu-se ao work-up e purificação da mistura reacional, através de coluna cromatográfica usando diclorometano e *n*-hexano como eluente, tendo-se obtido o ftalonitrilo derivado do mirtenol **2.2a**, com 76% de rendimento isolado (**Tabela 2.1, entrada 1**). A reação de substituição nucleofílica aromática entre o 4-nitroftalonitrilo (**2.1**) e o (1*R*)-(-)-mirtenol, utilizando como fonte de calor alternativa a irradiação de ultrassons, sob as mesmas condições de reação, prosseguiu com a conversão completa do material de partida ao fim de apenas 4,5 h, como observado por TLC e o ftalonitrilo **2.2a** foi isolado com um rendimento idêntico de 74% (**Tabela 2.1, entrada 2**). Por outro lado, usando como fonte de aquecimento a irradiação com micro-ondas ( $P = 50\text{ W}$ ), observou-se que a reação não estava completa ao fim de 5 h, tendo-se obtido o ftalonitrilo **2.2a** com 46% de rendimento (**Tabela 2.1, entrada 3**). A partir destes resultados, podemos concluir que o uso de irradiação com ultrassons como fonte de aquecimento alternativa, foi a metodologia mais eficiente para a síntese do ftalonitrilo derivado do (1*R*)-(-)-mirtenol **2.2a**, conduzindo a bons rendimentos num tempo de reação significativamente reduzido, demonstrando assim a sua eficiência para promover reações de substituição *ipso*-nitro aromática.

Das abordagens sintéticas anteriormente usadas, selecionamos as que apresentaram os melhores resultados, como o aquecimento convencional e a irradiação por ultrassons. Assim, estas foram expandidas à síntese do ftalonitrilo **2.2b**, através da reação do (1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-mentol e do 4-nitroftalonitrilo **2.1**, sob as mesmas condições reacionais (**Tabela 2.1, entradas 4 e 5**). A irradiação com ultrassons demonstrou ser, mais uma vez, a melhor aproximação sintética, tendo-se obtido conversão completa ao fim de 4,5 h, enquanto que sob aquecimento convencional foram necessárias 18 h para se obter conversão similar. Em ambos os casos, a reação de substituição *ipso*-nitro conduziu à síntese eficiente do ftalonitrilo **2.2b** com rendimentos isolados de 63% (aquecimento convencional) e 60% (irradiação com ultrassons). Na **Tabela 2.1** são apresentados os rendimentos isolados dos compostos **2.2a** e **2.2b**, assim como as condições usadas em cada um dos métodos sintéticos utilizados.

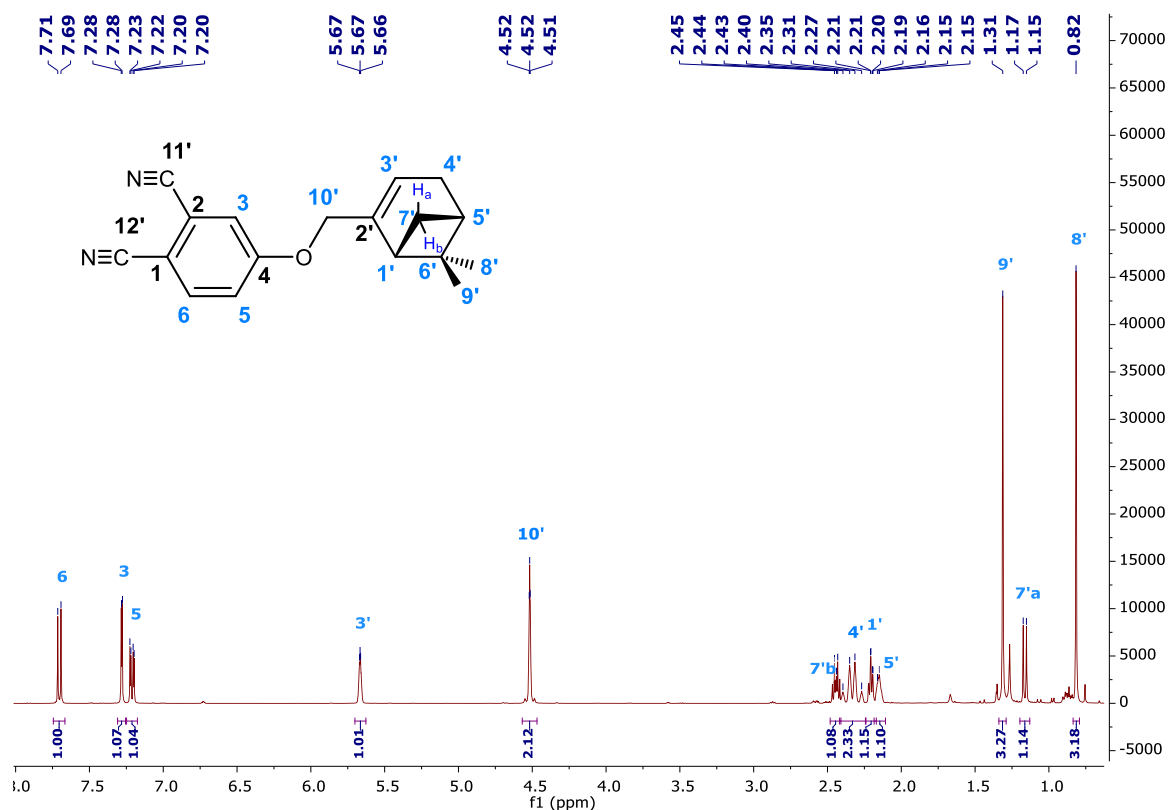
**Tabela 2.1** – Rendimentos isolados dos ftalonitrilos derivados do (1*R*)-(-)-mirtenol e do (1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-mentol (**2.2a** e **2.2b**, respetivamente), usando fontes de aquecimento alternativas.

Entrada	Ftalonitrilo	Método de aquecimento	Tempo (h)	Rendimento isolado (%)
1	 <b>2.2a</b>	Conv. <sup>a)</sup>	18	76
2		US <sup>b)</sup>	4.5	74
3		MW <sup>c)</sup>	5	46
4	 <b>2.2b</b>	Conv. <sup>a)</sup>	18	63
5		US <sup>b)</sup>	4.5	60

**Condições de reação:** <sup>a)</sup> 4-nitroftalonitrilo (**2.1**) (2.080 g, 12 mmol), (1*R*)-(-)-mirtenol ou (1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-mentol (18 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (9.820 g, 71 mmol), (DMF) (40 mL), 65°C, aquecimento convencional (banho de parafina); <sup>b)</sup> 4-nitroftalonitrilo (**2.1**) (0.104 g, 0.60 mmol), (1*R*)-(-)-mirtenol ou (1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-mentol (0.90 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.490 g, 3.55 mmol), DMF (2 mL), 65°C, irradiação ultrassons. <sup>c)</sup> 4-nitroftalonitrilo (**2.1**) (0.035 g, 0.20 mmol), (1*R*)-(-)-mirtenol (0.30 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.160 g, 1.18 mmol), DMF (0.7 mL), 65°C, irradiação micro-ondas (P = 50 W).

### Caracterização estrutural dos precursores ftalonitrilo

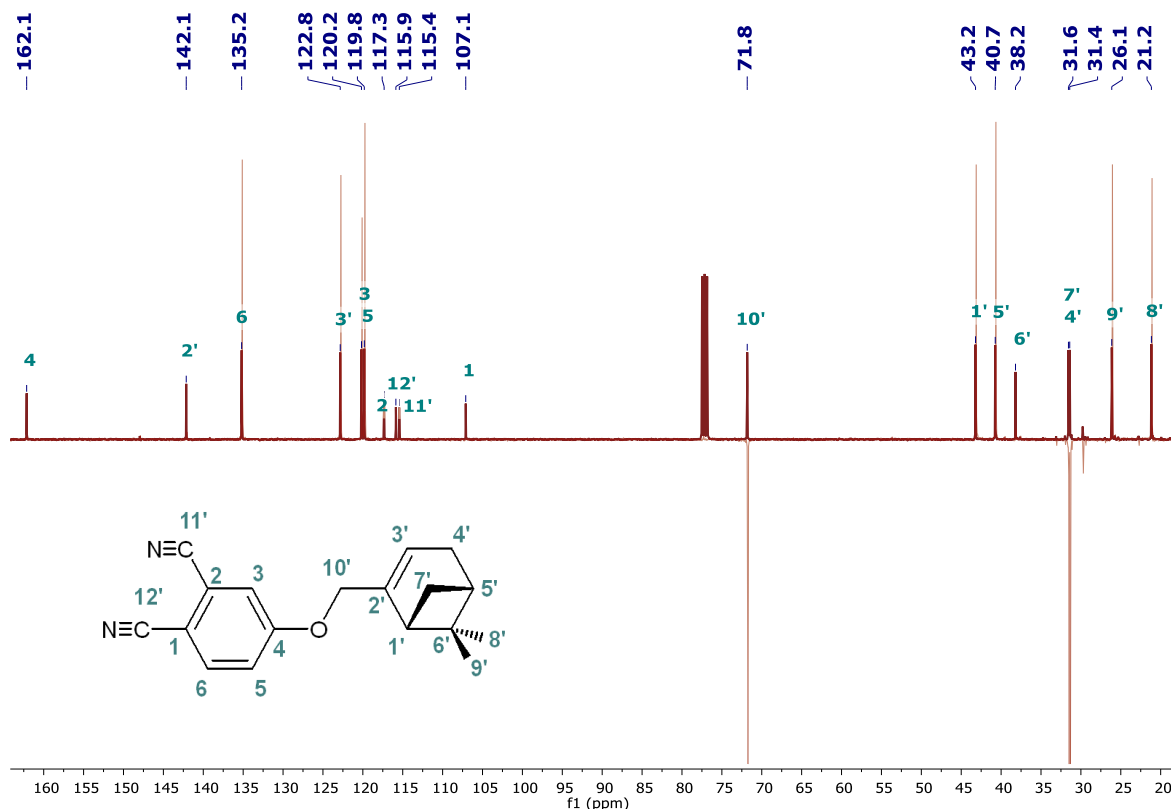
A caracterização estrutural dos ftalonitrilos derivados de monoterpênos **2.2a** e **2.2b** foi efetuada por espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , espectrometria de massa e análise elemental. Apresenta-se, a título de exemplo, os espectros de RMN  $^1\text{H}$  (**Figura 2.1**) e RMN  $^{13}\text{C}$  (incluindo DEPT-135) (**Figura 2.2**) para o ftalonitrilo derivado do (1*R*)-(-)-mirtenol, o composto **2.2a**.



**Figura 2.1** – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **2.2a**, obtido em  $\text{CDCl}_3$ .

A partir da análise do espectro RMN  $^1\text{H}$  (**Figura 2.1**), é possível observar-se três sinais na zona entre  $\delta = 7,70 - 7,20$  ppm, atribuídos aos prótons do anel aromático, de seguida a  $\delta = 5,67$  ppm, o sinal atribuído ao próton olefínico ( $\text{H}3'$ ) e a  $\delta = 4,52$  ppm um multipletto, atribuído aos dois prótons do grupo éter ( $\text{H}10'$ ). Também se atribuiu os singletos a  $\delta = 1,31$  ppm e  $\delta = 0,82$  ppm, aos grupos metilo ( $9'$  e  $8'$ ), no entanto apenas foi possível efetuar a sua distinção com o recurso a técnicas 2D, que serão discutidas adiante. Os restantes prótons, prótons alquílicos, encontram-se na zona típica destes, entre  $\delta = 2,45 - 2,15$  ppm e a  $\delta = 1,16$  ppm, tendo sido também atribuídos com o auxílio de técnicas de RMN 2D. Depois de efetuada a atribuição dos sinais correspondentes aos prótons, fez-se uma análise semelhante para o espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ . Para tal, estudou-se o espectro unidimensional de  $^{13}\text{C}$ , juntamente com o DEPT-135 (**Figura 2.2**).

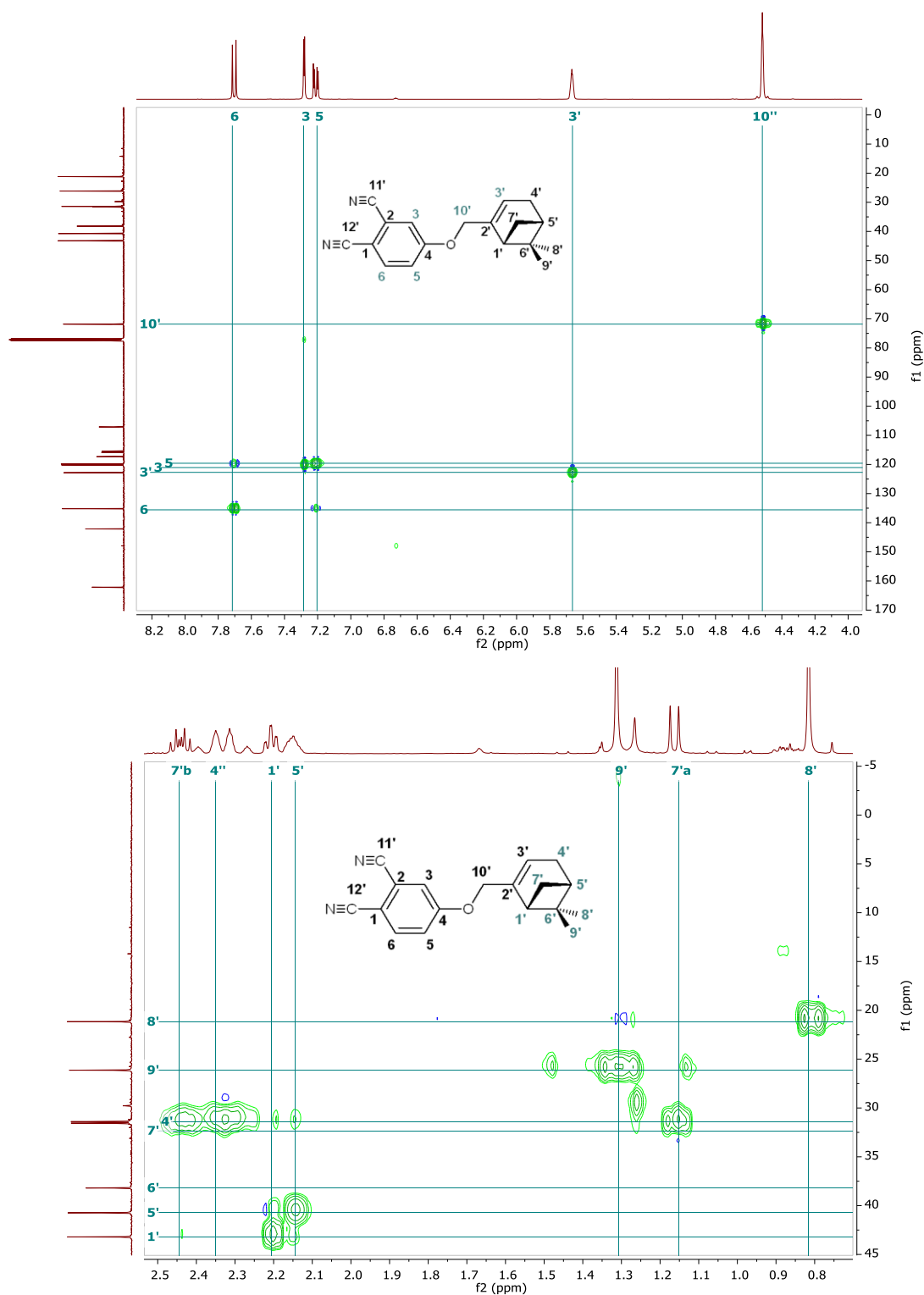




**Figura 2.2** – Espectros de RMN <sup>13</sup>C (vermelho escuro) e DEPT-135 (vermelho claro) sobrepostos do composto **2.2a** obtidos em CDCl<sub>3</sub>.

A comparação entre o espectro de RMN <sup>13</sup>C e o DEPT-135 permite assim identificar inequivocamente os carbonos quaternários (C1; C2; C4; C2'; C6'; C11' e C12'), pelo facto de estes não possuírem sinal em DEPT-135. Por último, no que diz respeito aos carbonos do tipo metileno (-CH<sub>2</sub>-), estes são facilmente distinguíveis dos restantes por apresentarem sinais negativos no DEPT-135, assim, identificamos três sinais, um a  $\delta = 71,8$  ppm, que é facilmente atribuído ao carbono C10', por se encontrar na zona típica de éteres, e os outros dois sinais a  $\delta = 31,6$  ppm e  $\delta = 31,4$  ppm, atribuídos aos átomos de carbono C7' e C4'.

Com a atribuição inequívoca dos prótons H3, H5, H6, H3' e H10', procedeu-se à atribuição dos sinais de <sup>13</sup>C com recurso ao espectro 2D de acoplamento <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C do tipo HSQC (**Figura 2.3**). A técnica HSQC (do inglês “*Heteronuclear Single Quantum Coherence*”) permite estabelecer correlações entre núcleos <sup>13</sup>C e <sup>1</sup>H ligados diretamente. Assim, podemos atribuir o sinal a  $\delta = 135,2$  ppm ao carbono diretamente ligado ao H6; o sinal a  $\delta = 122,8$  ppm ao carbono diretamente ligado ao H3'; o sinal a  $\delta = 120,2$  ppm ao carbono diretamente ligado ao H3; o sinal a  $\delta = 119,8$  ppm ao carbono diretamente ligado ao H5 e, por último, o sinal a  $\delta = 71,8$  ppm ao carbono diretamente ligado ao H10'.

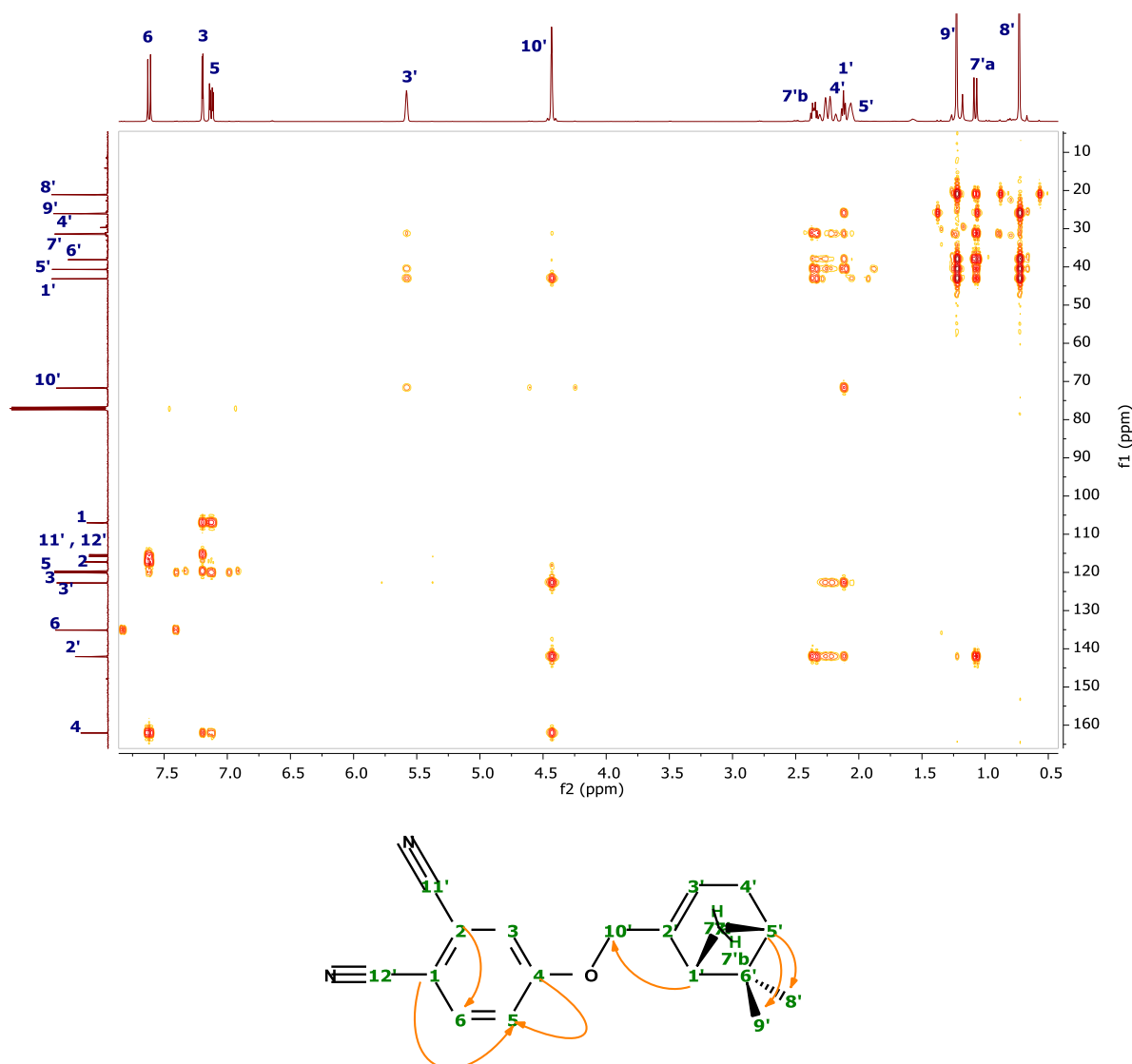


**Figura 2.3** – Espectros de RMN 2D  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC do composto **2.2a** obtido em  $\text{CDCl}_3$ .

De seguida, procedeu-se à atribuição dos restantes carbonos (C1, C2, C11' e C12') por análise do espectro 2D  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  do tipo HMBC, que permite analisar correlações entre núcleos  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  separados por várias ligações (usualmente do tipo  $^2\text{J}$  e  $^3\text{J}$ ). Assim, a partir do espectro do tipo HMBC (**Figura 2.4**) podemos atribuir o sinal a  $\delta = 107,1$  ppm ao C1, a partir da sua

correlação com o H5. O sinal a  $\delta = 162,1$  ppm também apresenta correlação com o H5, no entanto, esse sinal é facilmente atribuído ao C4 por se tratar de um carbono aromático diretamente ligado a um átomo eletronegativo, o que vai fazer com que este sofra um desvio para campo baixo. Relativamente aos carbonos C11' e C12', estes são sinais típicos que aparecem entre 115 e 116 ppm, sendo que, por norma, aparecem muito próximos. Assim sendo, C11' e C12' são atribuídos a  $\delta = 115,4$  ppm e  $\delta = 115,9$  ppm, respetivamente, de acordo com as correlações observadas a três ligações por HMBC com os prótons aromáticos. Por último, o carbono C2 é atribuído a  $\delta = 117,3$  ppm pela correlação do tipo  $^3J$  observada com o H6. Para atribuir o C2' ( $\delta = 142,1$  ppm), recorreu-se ao HMBC por este ser o único carbono quaternário de campo baixo com correlação com os prótons do biciclo.

Procedeu-se, de seguida, à atribuição dos prótons alquílicos da zona do biciclo. O carbono C6', sendo o único carbono quaternário com ressonância em campo alto, apresenta  $\delta = 38,2$  ppm (**Figura 2.4**). Devido à complexidade existente nesta região do espectro de RMN  $^1H$ , nomeadamente pela ressonância de hidrogénios diastereotópicos e sinais próximos com multiplicidade mal definida, a atribuição de alguns sinais foi feita mediante observação de correlações por HMBC do tipo  $^3J$ . Sendo assim, no espectro de HMBC (**Figura 2.4**), é possível identificar uma correlação entre H10' e um carbono alifático do tipo  $-CH-$ , que corresponderá a C1' ( $\delta = 43,2$ ) ppm. Através das correlações com os grupos metilo (H9'  $\delta = 1,31$  ppm e H8'  $\delta = 0,82$  ppm), atribuímos o sinal a  $\delta = 40,7$  ppm ao carbono C5'. Mediante uma correlação do tipo  $^2J$  observada entre C1' e H7'a/H7'b, foi possível identificar que os sinais a  $\delta = 1,16$  ppm e  $\delta = 2,44$  ppm, correspondem a prótons geminais, com desvios químicos fortemente influenciados pela anisotropia deste sistema bicíclico. Finalmente, o sinal a  $\delta = 2,33$  ppm, e com dupla integração, é atribuído aos prótons H4'.



**Figura 2.4** – Espectro de RMN 2D <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HMBC do composto **2.2a** obtido em CDCl<sub>3</sub> com as respetivas correlações assinaladas na figura do composto **2.2a**.

Por último, recorreu-se ao espectro do tipo NOESY (do inglês “*Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy*”) (**Figura 2.5**) que nos fornece informações sobre possíveis interações do tipo <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H que se encontrem próximas no espaço, sem que estejam diretamente ligados entre si. Juntamente com a estrutura 3D do composto **2.2a** (**Figura 2.6**), foi possível distinguir os sinais dos protões de ambos os grupos metilo. Através da correlação dos hidrogénios H7', observa-se que o protão H7'b tem correlação com um dos grupos metilo a  $\delta = 1,31$  ppm. Tal demonstra que esta ressonância corresponderá ao grupo metilo que se encontra virado para cima do plano (H9'). Por oposição, H7'a não apresenta qualquer correlação com os grupos metilo, o que indica que está virado para o lado da ligação dupla C=C. A ausência de correlações também se estende aos protões metílicos H8', indicando que estes se encontram virados para baixo do plano da molécula.

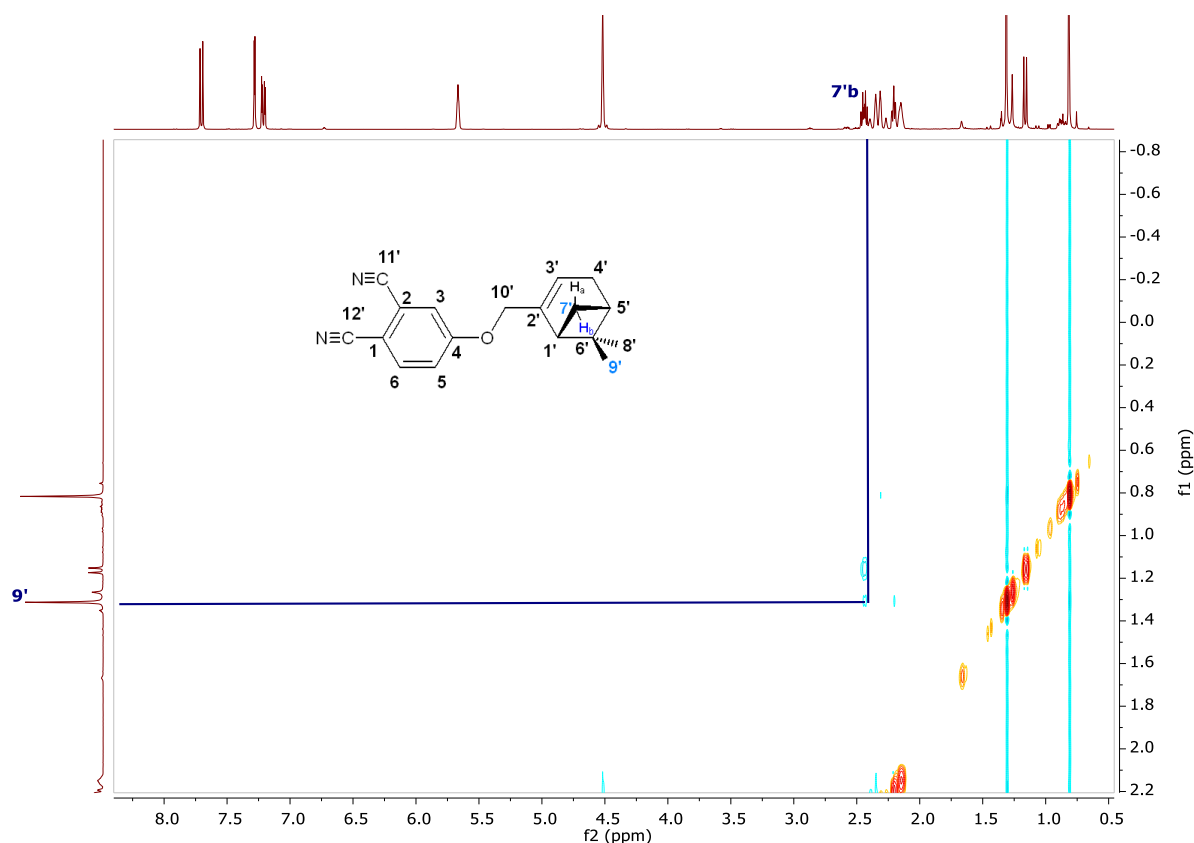


Figura 2.5 – Espectro de RMN 2D <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H NOESY do composto **2.2a** obtido em CDCl<sub>3</sub>.

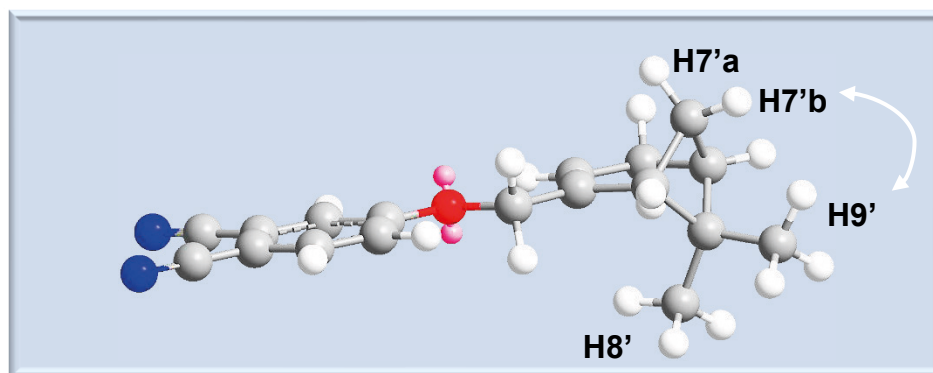
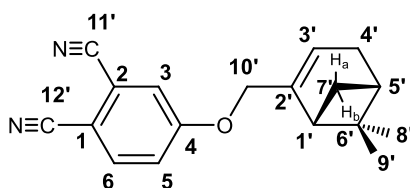


Figura 2.6 – Estrutura tridimensional do composto **2.2a** em Chem3D (minimização de energia com nível MM2), que ilustra a correlação 1H-1H NOESY entre os prótons H7'b e H9'.

A combinação destas técnicas permitiu, pois, fazer a atribuição inequívoca de todos os sinais observados nos espectros de RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C do composto **2.2a**, apresentando-se na **Tabela 2.2** a atribuição completa de todos os sinais.

**Tabela 2.2** – Atribuição completa dos sinais de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  do composto **2.2a**, recorrendo a técnicas bidimensionais.


	<b>RMN <math>^1\text{H}</math></b> <b><math>\delta</math>, ppm</b>	<b>RMN <math>^{13}\text{C}</math></b> <b><math>\delta</math>, ppm</b>
1	-	107.10
2	-	117.33
3	7.28 (d, $J = 2.6$ Hz, 1H)	120.17
4	-	162.14
5	7.21 (dd, $J = 8.8$ Hz, 2.6 Hz, 1H)	119.82
6	7.70 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H)	135.19
1'	2.20 (dd, $J = 5.5$ Hz, 2.2b Hz, 1H)	43.21
2'	-	142.13
3'	5.67 (m, 1H)	122.83
4'	2.33 (m, 2H)	31.40
5'	2.15 (m, 1H)	40.74
6'	-	38.20
7'	1.16 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, $\text{H}_a$ ); 2.44 (m, 1H, $\text{H}_b$ )	31.56
8'	0.82 (s, 3H)	21.16
9'	1.31 (s, 3H)	26.13
10'	4.52 (m, 2H)	71.82
11'	-	115.42
12'	-	115.86

O composto **2.2a** foi ainda caracterizado por espectrometria de massa (**Figura 2.7**), tendo-se constatado que a distribuição isotópica obtida é concordante com a calculada teoricamente, com  $m/z = 279.09$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  para a fórmula molecular  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ .

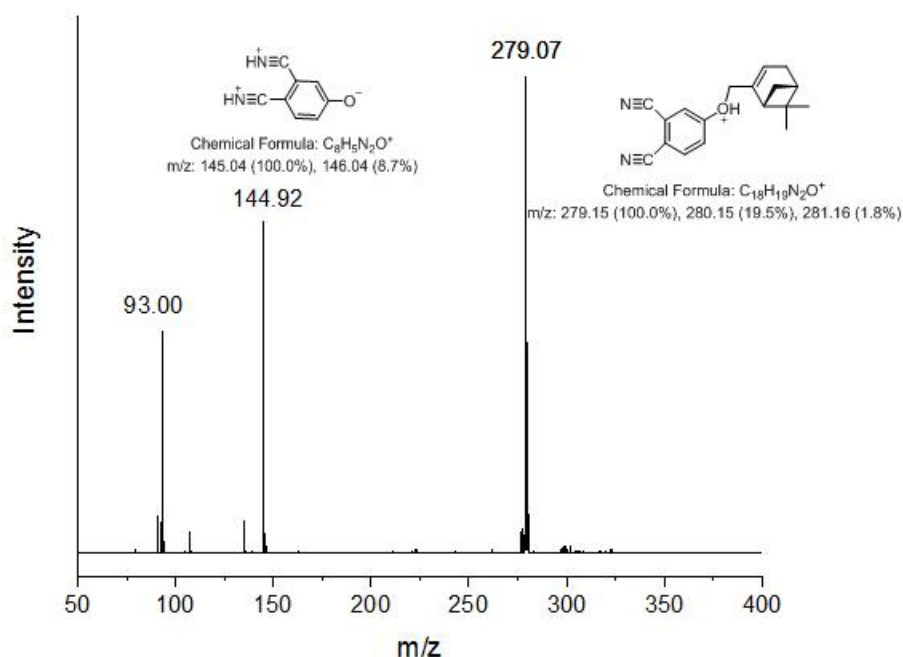
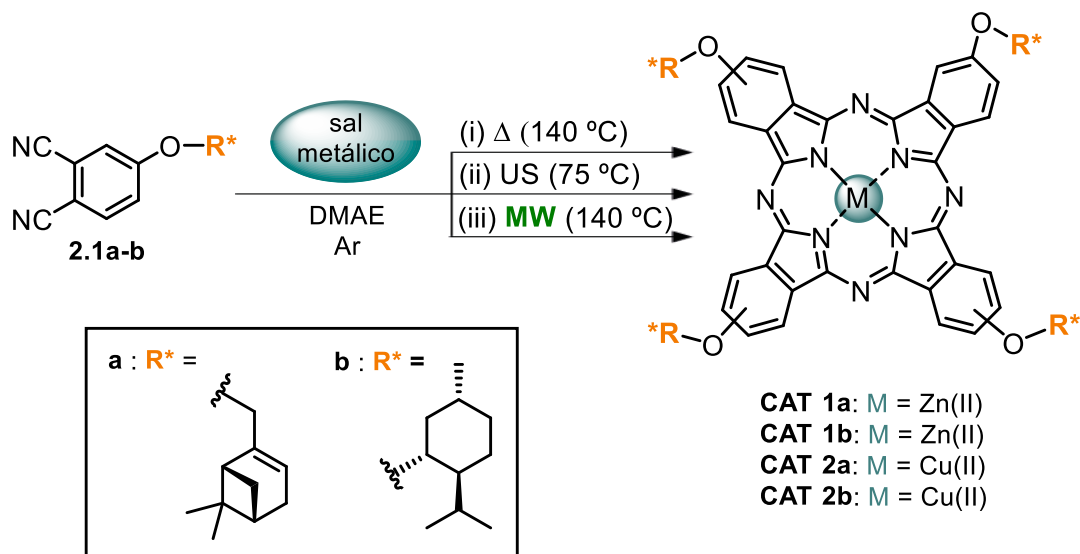


Figura 2.7 – Espectro de massa ESI obtido para o composto **2.2a**.

### 2.1.2. Ciclotetramerização dos precursores ftalonitrilo

O segundo passo da síntese dos catalisadores do tipo metaloftalocianina, consistiu na condensação dos ftalonitrilos sintetizados anteriormente com o sal metálico desejado. Deste modo, as reações de ciclotetramerização dos precursores ftalonitrilo derivados de monoterpenos **2.2a** e **2.2b**, foram efetuadas, usando os sais metálicos Zn(OAc)<sub>2</sub> ou Cu(OAc)<sub>2</sub> como template e *N,N*-dimetilaminoetanol (DMAE) como solvente, sob atmosfera de argón, como ilustrado no **Esquema 2.3**.



**Esquema 2.4** – Reações de ciclotetramerização, usando: (i) aquecimento convencional num banho de parafina; (ii) irradiação ultrassons; (iii) irradiação de micro-ondas.

O ftalonitrilo derivado do (1*R*)-(-)mirtenol **2.2a** foi selecionado como precursor modelo enquanto Zn(OAc)<sub>2</sub> foi escolhido como sal metálico modelo para otimizar a reação de ciclotetramerização. Com o objetivo de identificar a fonte de aquecimento mais conveniente, foram de novo testadas as três aproximações sintéticas, incluindo o aquecimento convencional num banho de parafina (**Esquema 2.4, i**), irradiação por ultrassons (**Esquema 2.4, ii**) e irradiação por micro-ondas (**Esquema 2.4, iii**).

Numa reação típica sob aquecimento convencional, o ftalonitrilo derivado do (1*R*)-(-)mirtenol **2.2a** foi dissolvido em *N,N*-dimetilaminoetanol (DMAE). De seguida, a temperatura do banho de parafina foi estabelecida nos 140°C e foi adicionado Zn(OAc)<sub>2</sub> à mistura. A reação foi deixada sob atmosfera de argon e o seu progresso foi monitorizado através de análise por UV-Vis (aparecimento de bandas típicas a 347, 612 e 679 nm) e por TLC, até se observar o consumo total do ftalonitrilo de partida **2.2a**, que aconteceu ao fim de 7 h.

Após o término da reação, a mistura reacional foi arrefecida até à temperatura ambiente, e uma mistura de água:metanol na proporção de 10:1 foi adicionada para promover a precipitação do composto desejado. Após filtração e purificação do sólido obtido por cromatografia flash (usando um gradiente de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt), a ftalocianina de Zn(II) derivada do (1*R*)-(-)mirtenol (**CAT 1a**) foi obtida com 60% de rendimento isolado (**Tabela 2.3, entrada 1**). De seguida, a reação de ciclotetramerização do ftalonitrilo derivado do (1*R*)-(-)mirtenol **2.2a** foi conduzida através do uso de irradiação por ultrassons como fonte de aquecimento, utilizando um procedimento idêntico e condições de reação similares, modificando-se apenas o valor da temperatura para os 75°C (valor máximo de temperatura permitido no aparelho de ultrassons utilizado). No entanto, ao fim de 5 h de reação, observou-se por TLC, que a conversão era incompleta e por esse motivo, terminou-se a reação sem se isolar a metaloftalocianina **CAT 1a** (**Tabela 2.3, entrada 2**). Notavelmente, sob irradiação de micro-ondas (*P* = 120 W, 140°C), a reação de ciclotetramerização prosseguiu com conversão completa ao fim de 1 h, sem material de partida **2.2a** por reagir, através da análise por TLC. Após work-up idêntico do crude da reação e após purificação por cromatografia flash, o composto desejado **CAT 1a** foi obtido com um rendimento isolado semelhante (**Tabela 2.3, entrada 3**).

Assim, ambos os métodos, tanto o aquecimento convencional como a irradiação de micro-ondas, foram estendidos à síntese da metaloftalocianina de Cu(II) derivada do (1*R*)-(-)mirtenol **CAT 2a**. O procedimento experimental foi exatamente o mesmo daquele descrito



anteriormente para o composto **CAT 1a**, mas neste caso, foi usado Cu(OAc)<sub>2</sub> como sal metálico. Após 7 h sob aquecimento convencional *versus* 1 h sob irradiação de micro-ondas, ambas as reações de ciclotetramerização resultaram em conversão total (como foi possível observar por TLC) e, após work-up e purificação por cromatografia flash, obteve-se a ftalocianina de Cu(II) derivada do (1*R*)-(-)mirtenol com rendimentos isolados de 66% e 62%, usando aquecimento convencional e irradiação de micro-ondas, respetivamente (**Tabela 2.3, entradas 4 e 5**).

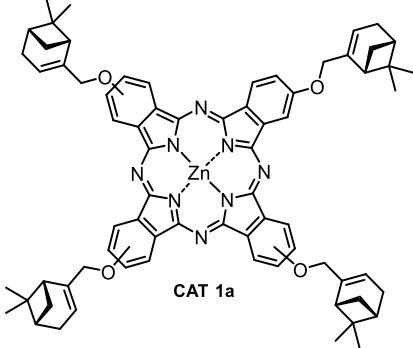
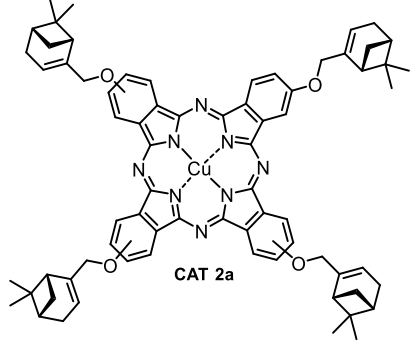
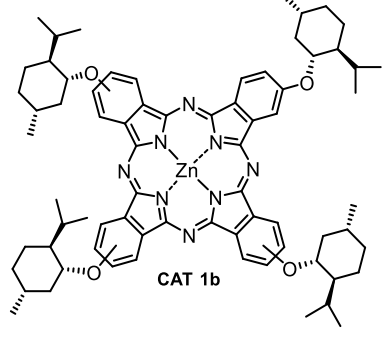
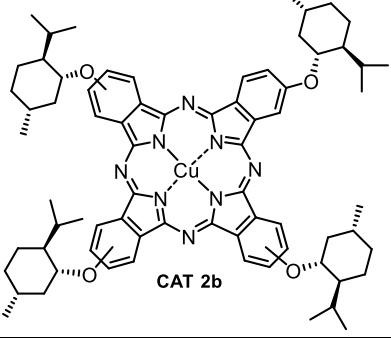
Por último, ambos os procedimentos otimizados usando aquecimento convencional e irradiação de micro-ondas como fonte de aquecimento, foram expandidos à síntese das metaloftalocianinas derivadas do (1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-mentol **CAT 1b** e **CAT 2b**, usando os sais metálicos de Zn(II) e Cu(II) como template, respetivamente (**Tabela 2.3, entradas 6-9**). Sob aquecimento convencional, a ciclotetramerização do ftalonitrilo derivado do (1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-mentol **2.2b** usando Zn(OAc)<sub>2</sub> como template, prosseguiu em 7 h, obtendo-se a correspondente ftalocianina de Zn(II) (**CAT 1b**) com 56% de rendimento isolado (**Tabela 2.3, entrada 6**), valor similar ao já reportado na literatura.<sup>26</sup>

Por outro lado, sob irradiação de micro-ondas (P = 120 W, 140°C), a reação foi completa em apenas 1 h, e a ftalocianina **CAT 1b** foi obtida com rendimento idêntico (**Tabela 2.3, entrada 7**). Finalmente, a ciclotetramerização do ftalonitrilo **2.2b** usando Cu(OAc)<sub>2</sub> como sal metálico, sob aquecimento convencional (140°C, 7 h) e irradiação de micro-ondas (P = 120 W, 140°C, 1 h) permitiu-nos obter a ftalocianina de Cu(II) derivada do (1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-mentol **CAT 2b** com 72% e 70% de rendimentos isolados, respetivamente, após work-up e purificação por cromatografia flash (**Tabela 2.3, entradas 8 e 9**).

Estes resultados evidenciam, claramente, a elevada eficiência da irradiação de micro-ondas como abordagem sintética alternativa na síntese de metaloftalocianinas derivadas de monoterpenos **CAT 1a-b** e **CAT 2a-b**, quando comparado com o método por aquecimento convencional, permitindo uma diminuição dos tempos de reação de 7 h para apenas 1 h, e apresentando rendimentos isolados bastante próximos.

Contrariamente, apesar de se apresentar como uma estratégia eficiente na preparação dos ftalonitrilos derivados de monoterpenos **2.2a** e **2.2b** via substituição nucleofílica aromática *ipso*-nitro, a irradiação por ultrassons demonstrou ser ineficiente para a síntese das metaloftalocianinas de Zn(II) e Cu(II), provavelmente devido a limitações na temperatura máxima atingível no banho de ultrassons utilizado (75°C), que é significativamente inferior à temperatura normalmente exigida para a reação de ciclotetramerização, com aquecimento convencional (140°C).<sup>24</sup>

**Tabela 2.3** – Rendimentos isolados das ftalocianinas de Zn(II) e Cu(II) derivadas do (1*R*)-(-)-mirtenol e do (1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-mentol (**CAT 1a-b** e **CAT 2a-b**), usando fontes de aquecimento alternativas.

Entrada	Metaloftalocianina	Método de aquecimento	Tempo (h)	Rendimento isolado (%)
1	 CAT 1a	Conv. <sup>a)</sup>	7	60
2		US <sup>b)</sup>	5	n.i. <sup>e)</sup>
3		MW <sup>c)</sup>	1	58
4	 CAT 2a	Conv. <sup>a)</sup>	7	66
5		MW <sup>c)</sup>	1	62
6	 CAT 1b	Conv. <sup>a)</sup>	7	56
7		MW <sup>c)</sup>	1	53
8	 CAT 2b	Conv. <sup>d)</sup>	7	72
9		MW <sup>c)</sup>	1	70

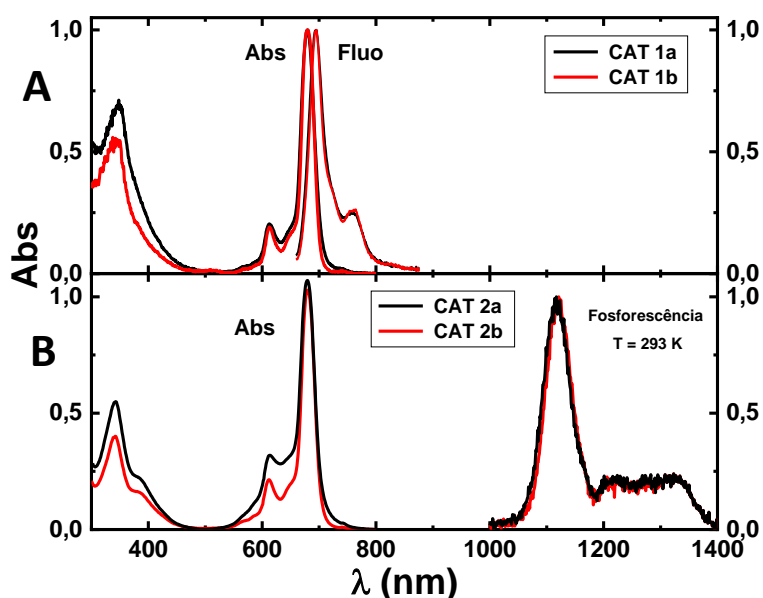
**Condições reacionais:** <sup>a)</sup> ftalonitrilo **2.2a** ou **2.2b** (1.08 mmol), Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O ou Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (0.36 mmol), DMAE (2.5 mL), 140°C, banho de parafina (aquecimento convencional). <sup>b)</sup> ftalonitrilo **2.2a** (0.54 mmol), Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (0.18 mmol), DMAE (1.3 mL), 75°C, irradiação ultrassons (máx. temperatura). <sup>c)</sup> ftalonitrilo **2.2a** ou **2.2b** (0.18 mmol), Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O ou Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (0.06 mmol), DMAE (0.4 mL), 140°C, irradiação de micro-ondas (P = 120 W). <sup>d)</sup> ftalonitrilo **2.2b** (2.0 mmol), Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (0.67 mmol), DMAE (3.5 mL), banho de parafina 140°C (aquecimento convencional). <sup>e)</sup> não isolado (reação incompleta).

É de realçar o facto de que as metaloftalocianinas de Zn(II) e Cu(II) sintetizadas demonstraram ser solúveis numa ampla gama de solventes orgânicos, tais como tolueno, éter dietílico, 2-MeTHF e clorofórmio. Ambas as ftalocianinas de Zn(II) e Cu(II) derivadas do (1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-mentol (**CAT 1b** e **CAT 2b**) demonstraram ser solúveis em *n*-hexano, contrariamente ao observado nas ftalocianinas derivadas do (1*R*)-(-)-mirtenol (**CAT 1a** e **CAT 2a**), que se apresentaram praticamente insolúveis, o que nos permite deduzir que a estrutura do monoterpene tem um efeito significativo na solubilidade destes compostos.

Em suma, a incorporação de substituintes derivados de monoterpenos permitiu-nos obter uma nova família de ftalocianinas com cadeias alquílicas na periferia do macrociclo que as torna solúveis em diferentes solventes orgânicos, possibilitando a aplicação destes compostos como catalisadores (**Capítulo 3**, desta dissertação).

### **Caracterização espectroscópica dos catalisadores metaloftalocianina derivados de monoterpenos**

As metaloftalocianinas derivadas de monoterpenos foram caracterizadas por espectroscopia de absorção UV-Vis e por espectroscopia de emissão (fluorescência para os complexos de Zn(II) e fosforescência para os complexos de Cu(II)) (**Figura 2.8**) e os respetivos dados espectroscópicos encontram-se apresentados na **Tabela 2.4**.



**Figura 2.8** – Espectros de absorção e de emissão das metaloftalocianinas (após normalização): **A** - Zn(II) (**CAT 1a** e **CAT 1b**), UV-Vis e fluorescência; **B** - Cu(II) (**CAT 2a** e **CAT 2b**) UV-Vis e fosforescência à temperatura ambiente, obtidos em 2-MeTHF.

**Tabela 2.4** – Dados espectroscópicos, obtidos experimentalmente para as metalofteralocianinas (**CAT 1a-b** e **CAT 2a-b**), em 2-MeTHF, a 293 K.

Entrada	Composto	$\epsilon/M^{-1}cm^{-1}$ ( $\lambda/nm$ )	$\lambda_{Fluo,m\acute{a}x}$ (nm)	$\lambda_{Fosf,m\acute{a}x}$ (nm)
1	<b>CAT 1a</b>	348( $6.67 \times 10^4$ ), 614( $2.51 \times 10^4$ ), 680( $1.23 \times 10^5$ )	695	—
2	<b>CAT 1b</b>	347( $6.54 \times 10^4$ ) 612( $2.62 \times 10^4$ ) 679( $1.29 \times 10^5$ )	695	—
3	<b>CAT 2a</b>	340( $5.65 \times 10^4$ ) 611 ( $2.94 \times 10^4$ ) 678 ( $1.03 \times 10^5$ )	—	1118
4	<b>CAT 2b</b>	342( $7.05 \times 10^4$ ) 612 ( $3.61 \times 10^4$ ) 680 ( $1.74 \times 10^5$ )	—	1118

Os espectros de UV-Vis obtidos em 2-MeTHF à temperatura ambiente são típicos de metalofteralocianinas, sendo possível observar, em todos eles, uma banda intensa a 680 nm, designada como banda Q, uma banda vibrónica a 612 nm e uma banda Soret a 345 nm (**Tabela 2.4, entradas 1-4**).<sup>27</sup> A interpretação destas bandas é explicada através do modelo das quatro orbitais, descrito por Gouterman.<sup>28,29</sup> De salientar que, a partir da análise dos espectros de UV-Vis obtidos para cada uma das metalofteralocianinas (**CAT 1a-b** e **CAT 2a-b**), não se observou, à concentração em estudo ( $10^{-5}M$ ), a formação de agregados moleculares.

Na **Tabela 2.4** apresentam-se ainda os valores dos coeficientes de absorção molar ( $\epsilon$ ) obtidos em 2-MeTHF para cada uma das metalofteralocianinas (**CAT 1a-b** e **CAT 2a-b**), sendo possível verificar-se em todos os casos uma relação linear entre a concentração e a absorvância. Os valores de coeficiente de absorção molar obtidos para o máximo de absorção relativo à banda Q de maior intensidade, estão na ordem de grandeza de  $10^5 M^{-1} cm^{-1}$ , o que está de acordo com os valores reportados para este tipo de compostos.<sup>30</sup>

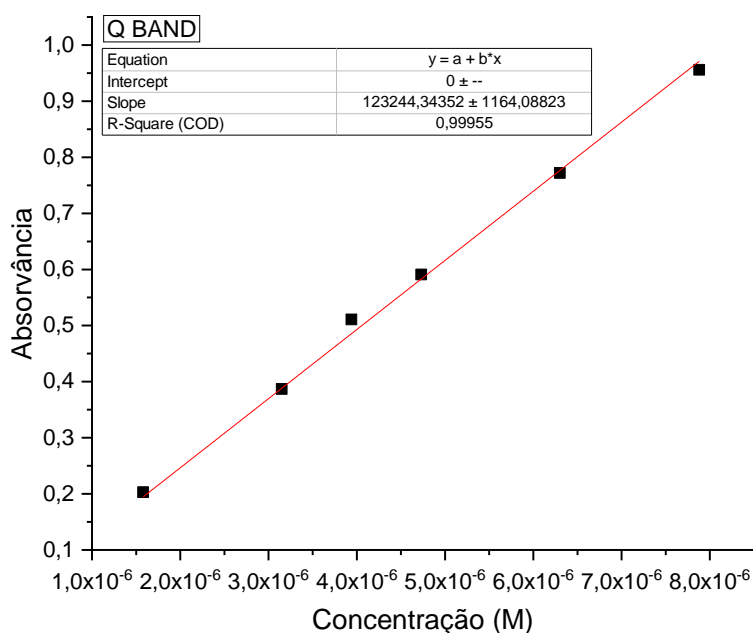
Para a determinação dos coeficientes de absorção molar ( $\epsilon$ ), utilizou-se a lei de Beer-Lambert, que estabelece uma relação logarítmica entre a absorvância (A) e a transmitância (T), sendo esta última calculada através da razão entre a intensidade da luz antes ( $I_0$ ) e depois

de incidir na amostra (l). Por outro lado, a absorvância relaciona-se linearmente com a concentração da amostra (c), o comprimento ótico (l) e a absorvidade molar ( $\epsilon$ ).<sup>31</sup>

$$A = -\log(T) = -\log\frac{I}{I_0} = \epsilon c l \quad (3.1)$$

Os coeficientes de absorção molar ( $\epsilon$ ) foram determinados usando soluções de 2-MeTHF, com concentrações variando de  $1.58 \times 10^{-6}$  a  $7.88 \times 10^{-6}$ . Assim, foram preparadas 6 soluções diluídas a partir da solução-mãe. De modo a garantir uma relação linear entre todos os pontos, as soluções foram preparadas de modo a obter-se sinais de absorção entre 0,1 e 1,00. De seguida, mediram-se os valores de absorvância nos seus respetivos máximos de absorção em função da concentração, sendo o coeficiente de absorção molar calculado através do declive da reta obtida a partir do ajuste linear dos pontos.

A título de exemplo, apresenta-se o cálculo do coeficiente de absorção molar obtido para o composto **CAT 1a**, no seu máximo de absorção a 679 nm (**Figura 2.9**).



**Figura 2.9** – Determinação do coeficiente de absorção molar ( $\epsilon$ ) da metaloftalocianina **CAT 1a**, no seu máximo de absorção (679 nm), obtido em 2-MeTHF.

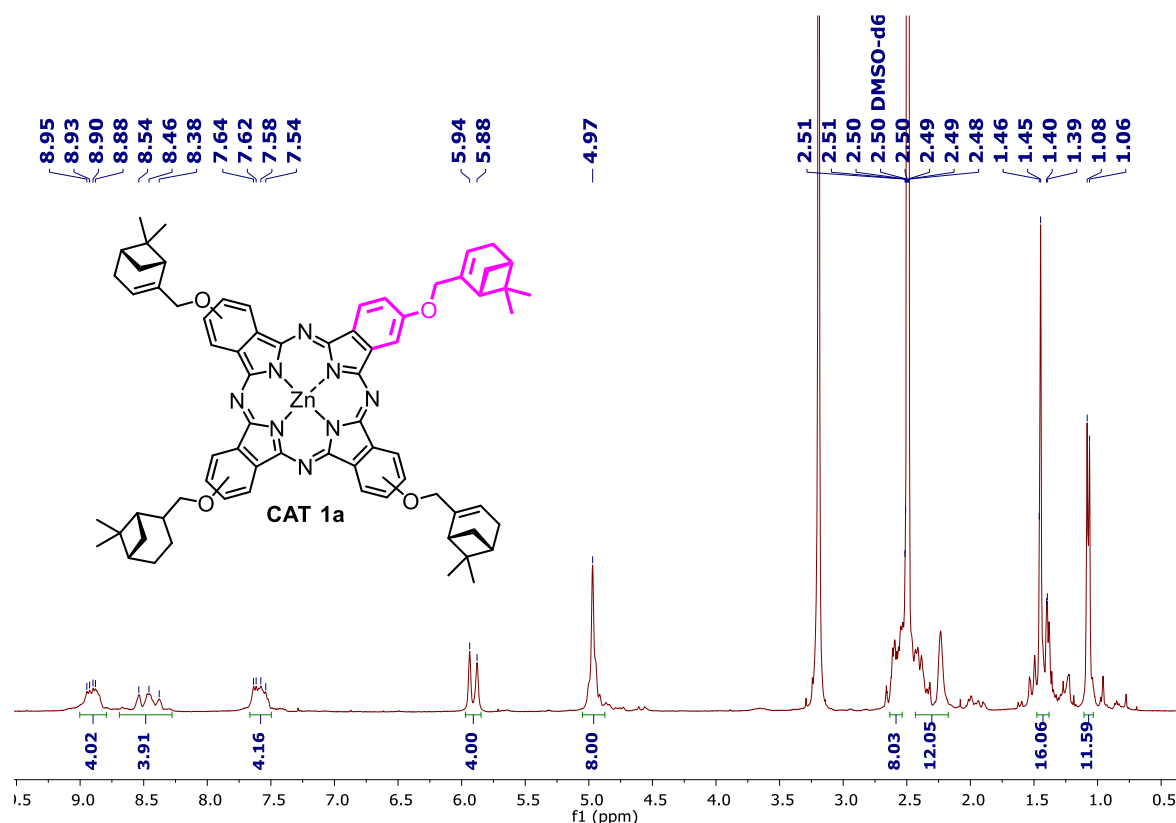
Seguidamente, as metaloftalocianinas foram caracterizadas por espectroscopia de emissão. Como é possível observar-se na **Figura 2.8**, as metaloftalocianinas de Zn(II) apresentam emissão de fluorescência típica, que consiste num espectro que é a imagem no espelho relativamente ao espectro de absorção de UV-Vis obtido, sendo possível observar-se o seu

máximo de emissão a aproximadamente 695 nm e um desvio de Stokes pequeno, próximo dos 6 nm (**Tabela 2.4, entradas 1-2**). Como esperado, para estas não se observou emissão de fosforescência. Tal deve-se ao facto de a fosforescência de complexos metálicos de camada fechada ser relativamente reduzida, podendo ser observada apenas a temperaturas muito baixas.<sup>34</sup> No entanto, mesmo quando efetuada a uma temperatura de 77 K não foi possível observar-se emissão de fosforescência.

Por outro lado, as metalofalocianinas de Cu(II) apresentaram emissão de fosforescência à temperatura ambiente, numa ampla faixa de 1050-1400 nm, verificando-se o seu máximo a 1118 nm (**Figura 2.8**). Estes valores estão de acordo com os anteriormente reportados para metalofalocianinas de Cu(II) em 1-cloronaftaleno, a 330 K, sendo que a emissão de fosforescência é atribuída ao decaimento radiativo do estado tripleto-dublete.<sup>38,32,33</sup> Tal como esperado, para as metalofalocianinas de Cu(II) não se observou emissão de fluorescência, pois os complexos de cobre são supressores de fluorescência, devido à presença de eletrões não emparelhados na camada aberta, o que pode promover uma rápida conversão intersistemas do estado excitado singuleto para o estado excitado tripleto do ligando do macrociclo.<sup>34</sup>

Em suma, as metalofalocianinas de Zn(II) e de Cu(II) apresentaram comportamentos distintos em solução no que diz respeito à natureza do seu estado excitado e à sua fotodinâmica<sup>35,36,37,38,39</sup>, observando-se emissão de fluorescência para as metalofalocianinas de Zn(II) e emissão de fosforescência para as metalofalocianinas de Cu(II).

As falocianinas de Zn(II) foram ainda caracterizadas por espectroscopia de RMN <sup>1</sup>H. A título de exemplo, apresenta-se de seguida o espectro de RMN <sup>1</sup>H obtido para a metalofalocianina de Zn(II) derivada do (1*R*)-(-)-mirtenol **CAT 1a** em DMSO-d<sub>6</sub> (**Figura 2.10**).



**Figura 2.10** – Espectro de RMN <sup>1</sup>H de **CAT 1a**, obtido em DMSO-d<sub>6</sub>.

A partir da análise do espectro podemos identificar oito sinais, tendo por base as atribuições feitas anteriormente para o precursor ftalonitrilo **2.2a**. Os três sinais que podemos observar na zona entre  $\delta = 8,95 - 7,54$  ppm são atribuídos aos prótons aromáticos de cada anel benzénico, sendo que estes são desvios químicos típicos da ressonância dos prótons aromáticos externos de ftalocianina. De seguida, a  $\delta = 5,91$  ppm podemos observar o sinal correspondente ao próton olefínico de cada uma das quatro unidades substituintes e a  $\delta = 4,97$  ppm o sinal atribuído aos oito prótons éter. Na zona típica dos alquílicos, a atribuição dos sinais tem por base a atribuição feita para o ftalonitrilo derivado do mirtenol **2.2a** (**Tabela 2.2**). O espectro de RMN <sup>1</sup>H do composto **CAT 1a** obtido em DMSO-d<sub>6</sub>, apresenta sinais bem definidos, descartando assim a existência da formação de agregados moleculares na concentração em estudo (10<sup>-2</sup>M).<sup>40</sup>

Contrariamente, o espectro de RMN <sup>1</sup>H do composto **CAT 1a** obtido em clorofórmio deuterado (CDCl<sub>3</sub>), apresenta sinais largos e indefinidos, o que sugere a ocorrência de agregados intermoleculares nesta concentração, devido a interações  $\pi$ - $\pi$  (**Figura 2.11**).

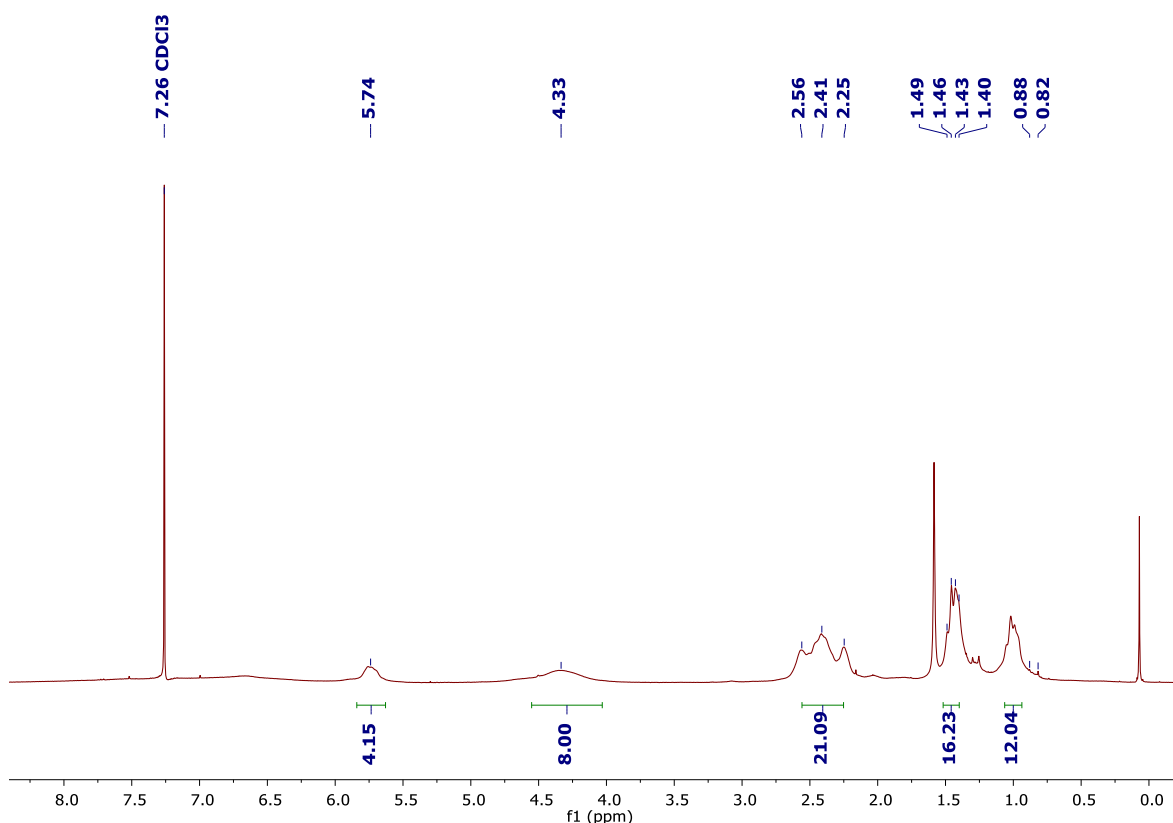


Figura 2.11 – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de **CAT 1a**, obtido em  $\text{CDCl}_3$ .

Por fim, as metalofteralocianinas foram ainda caracterizadas por espectrometria de massa e análise elemental, que confirmaram a elevada pureza de todos os compostos. A título de exemplo, apresenta-se o espectro de massa obtido para a metalofteralocianina  $\text{Zn(II)}$  derivada do (1*R*)-(-)-mirtenol **CAT 1a** (Figura 2.12).

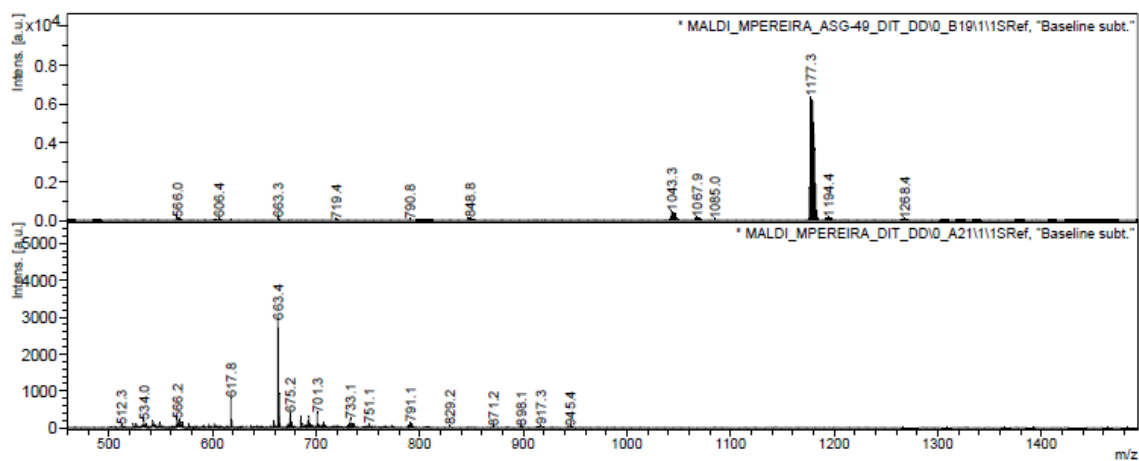


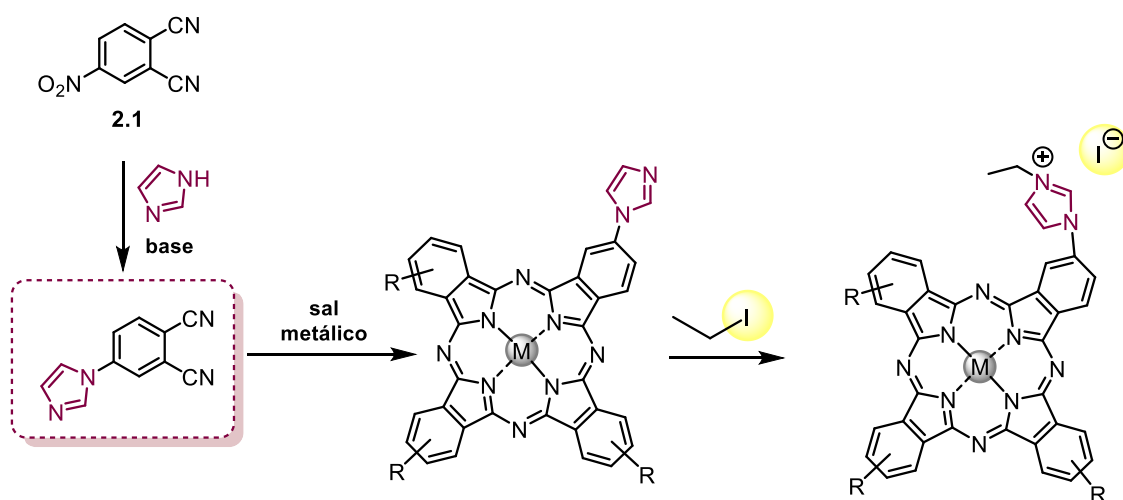
Figura 2.12 – Espectro de massa MALDI-TOF obtido para o composto **CAT 1a**.



## 2.2. Síntese de metaloflancianinas bifuncionais derivadas de imidazol

Sendo um dos objetivos deste trabalho a síntese de catalisadores bifuncionais com vista à sua aplicação em reações catalíticas de adição de CO<sub>2</sub> a epóxidos, os estudos prosseguiram com a síntese de metaloflancianinas catiónicas derivadas de imidazol.

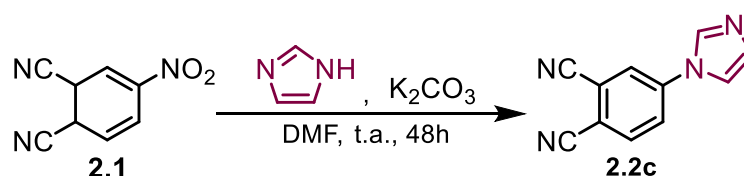
A síntese dos catalisadores metaloflancianina do tipo bifuncional foi efetuada em três passos: o primeiro, que consistiu na modelação do 4-nitroftalonitrilo com o grupo imidazol, seguida de reação de ciclometamerização para se obter a correspondente metaloflancianina derivada de imidazol. Por fim, o último passo consistiu na quaternização dos grupos imidazol, utilizando como agente alquilante o iodoetano (**Esquema 2.5**).



**Esquema 2.5** – Estratégia geral de síntese de metaloflancianinas bifuncionais derivadas de imidazol.

### 2.2.1. Síntese do 4-(1'H-imidazol-1'-il)ftalonitrilo

A reação de síntese do precursor ftalonitrilo derivado de imidazol (**2.2c**) foi efetuada através da reação de substituição nucleofílica aromática entre 4-nitroftalonitrilo e imidazol, em meio básico (**Esquema 2.6**).



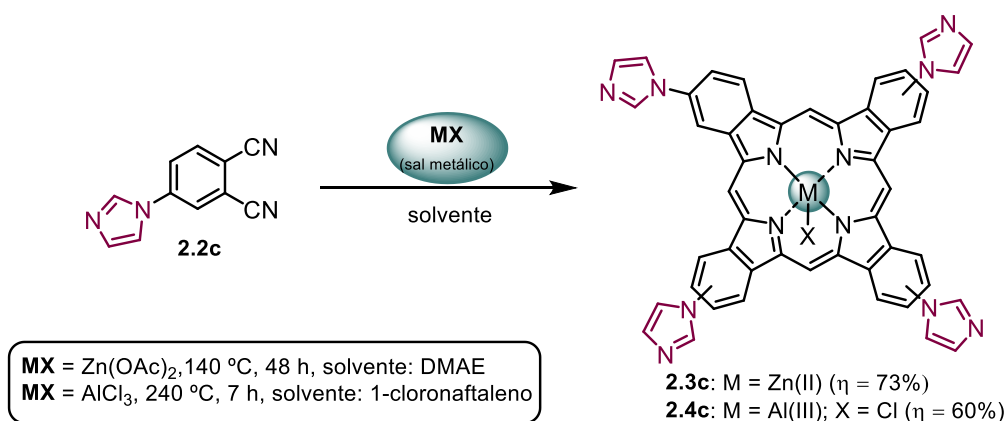
**Esquema 2.6** – Reação de síntese do precursor 4-(1'H-imidazol-1'-il)ftalonitrilo.

Numa experiência típica, dissolveu-se o 4-nitroftalonitrilo (**2.1**) em *N,N*-dimetilformamida (DMF), seguida da adição de imidazol e de um excesso de carbonato de potássio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), que atuará como base. A reação prosseguiu à temperatura ambiente (25°C) e foi monitorizada

por TLC, durante 48 h, até se observar o consumo total do ftalonitrilo de partida **2.1**. A purificação do produto final foi efetuada por precipitação através da adição de uma mistura de água e gelo à mistura reacional, para remover DMF e a base. De seguida, o composto foi recristalizado, tendo sido dissolvido a quente em metanol, permitindo a remoção de impurezas. Depois de purificado, obteve-se o ftalonitrilo derivado do imidazol **2.2c**, com rendimento isolado de 71%. O composto foi caracterizado por RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e por espectrometria de massa, estando os dados espectroscópicos de acordo com aqueles descritos anteriormente.<sup>25,41</sup>

### 2.2.2. Ciclotetramerização do precursor ftalonitrilo derivado de imidazol

Prosseguiu-se com a síntese das metaloftalocianinas, através da condensação do precursor ftalonitrilo derivado de imidazol **2.2c**, usando os sais metálicos de  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  ou  $\text{AlCl}_3$  como *template* (**Esquema 2.7**). Para sintetizar a metaloftalocianina de zinco(II), o ftalonitrilo derivado de imidazol **2.2c** foi dissolvido em *N,N*-dimetilaminoetanol (DMAE). De seguida, a temperatura do banho de parafina foi estabelecida nos  $140^\circ\text{C}$  e foi adicionado  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  à mistura. A reação foi monitorizada através de análise por UV-Vis e por TLC, até se observar o consumo total do ftalonitrilo de partida **2.2c**, que aconteceu ao fim de 48 h. Após o término da reação, a mistura reacional foi arrefecida até à temperatura ambiente e o produto precipitado através da adição de metanol. Após filtração e lavagem com vários solventes de diferentes polaridades ( $\text{H}_2\text{O}$ , acetona e diclorometano), a ftalocianina de Zn(II) derivada do imidazol (**2.3c**) foi obtida com 73% de rendimento isolado.



**Esquema 2.7** – Reação de síntese de metaloftalocianinas derivadas de imidazol.

De seguida, sintetizou-se uma metaloftalocianina derivada de imidazol contendo Al(III) como metal central. Sendo assim, o ftalonitrilo de imidazol **2.2c** foi dissolvido em 1-cloronaftaleno. De seguida, a temperatura foi estabelecida nos  $240^\circ\text{C}$  e foi adicionado  $\text{AlCl}_3$  à

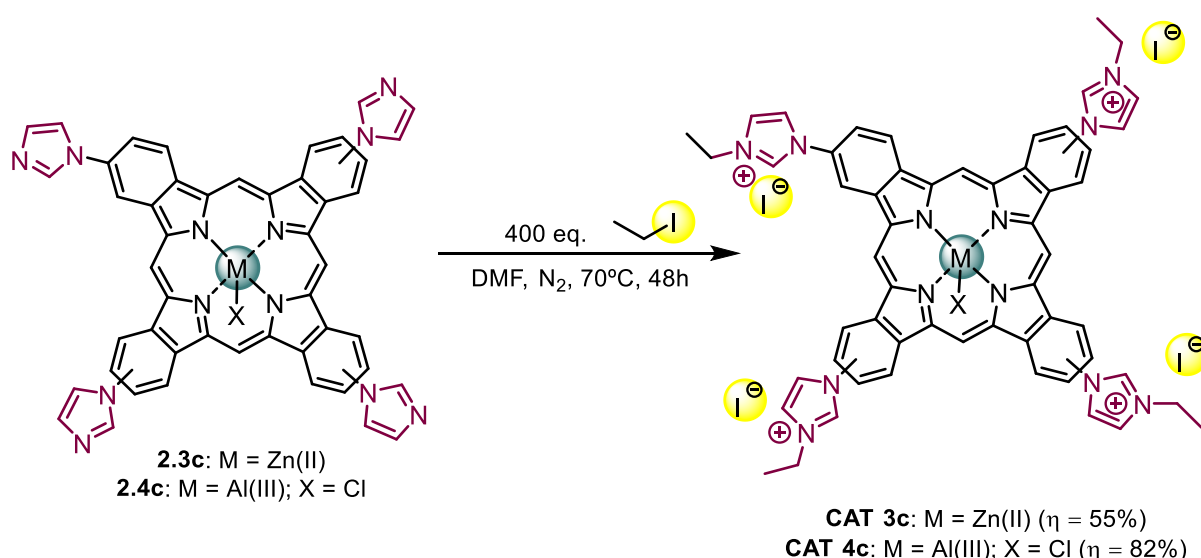
mistura reacional. A reação foi monitorizada através de análise por UV-Vis e por TLC, até se observar o consumo total do ftalonitrilo de partida **2.2c**, que aconteceu ao fim de 7 h.

Após o término da reação, a mistura reacional foi arrefecida até à temperatura ambiente, e o produto precipitado através da adição de diclorometano. Após filtração e lavagem com vários solventes de diferentes polaridades (H<sub>2</sub>O, acetona e metanol), a ftalocianina de Al(III) derivada do imidazol (**2.4c**) foi obtida com 60% de rendimento isolado.

Ambos os compostos foram caracterizados por RMN <sup>1</sup>H, UV-Vis e espectrometria de massa, estando os dados obtidos de acordo com os anteriormente descritos.<sup>41</sup>

### 2.2.3. Tetracationização das metaloftalocianinas derivadas de imidazol

Por fim, o último passo da síntese dos catalisadores bifuncionais consistiu na alquilação dos grupos imidazol das metaloftalocianinas **2.3c** e **2.4c**, usando o iodoetano como agente alquilante, em DMF, à temperatura de 70°C durante 48 h (**Esquema 2.8**).



**Esquema 2.8** – Reação de tetracationização das metaloftalocianinas derivadas de imidazol com o grupo etilo.

Após o término da reação, os produtos foram precipitados através da adição de diclorometano ao crude da reação. Depois de filtrados, os compostos foram lavados com diclorometano, tendo-se obtido o composto **CAT 3c** e **CAT 4c** com rendimento de 55% e 82%, respetivamente. Ambos os compostos foram caracterizados por RMN <sup>1</sup>H, UV-Vis e espectrometria de massa, estando os dados obtidos de acordo com os anteriormente descritos.<sup>41</sup>

### 2.3. Conclusões

Foram desenvolvidas metodologias sintéticas sustentáveis para obter duas novas famílias de catalisadores do tipo metaloftalcianina. A primeira família foi sintetizada a partir de derivados de monoterpenos naturais e a segunda constituída por ftalcianinas catiónicas derivadas de imidazol, com vista à obtenção de catalisadores bifuncionais.

Relativamente à síntese das metaloftalcianinas derivadas de monoterpenos, foram usadas diferentes aproximações, no que diz respeito aos métodos de aquecimento, tanto na síntese dos precursores ftalonitrilo como na subsequente reação de ciclotramerização, envolvendo irradiação de microondas e ultrassons como métodos de aquecimento alternativos. O primeiro passo da síntese consistiu na reação de substituição nucleofílica aromática entre 4-nitroftalonitrilo e os álcoois derivados de monoterpenos naturais, o (1*R*)-(-)-mirtenol e o (1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-mentol. De entre as fontes de aquecimento usadas concluiu-se que a mais eficiente foi a irradiação com ultrassons, que permitiu obter os correspondentes ftalonitrilos funcionalizados 4-(((1*R*,5*S*)-6,6-dimetilbicyclo[3.1.1]hept-2-en-2-il)metoxi)ftalonitrilo (**2.1a**) e 4-(((1*R*,2*S*,5*R*)-2-isopropil-5-metoxilciclohexil)oxi)ftalonitrilo (**2.1b**) com rendimentos isolados de 76% e 63%. Os precursores ftalonitrilo foram caracterizados por espectroscopia de RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, espectrometria de massa e análise elemental, tendo sido feita a atribuição completa dos sinais de RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, recorrendo a técnicas 2D (HSQC, HMBC e NOESY). O segundo passo das sínteses consistiu nas reações de ciclotramerização dos ftalonitrilos, usando os sais metálicos de Zn(II) e de Cu(II) como *template*, tendo sido também testadas diferentes fontes de aquecimento. Nestas reações, o aquecimento por irradiação com micro-ondas demonstrou ser mais vantajoso do que o aquecimento convencional, permitindo uma diminuição do tempo de reação de 7 h para apenas 1 h, tendo-se obtido as correspondentes metaloftalcianinas **CAT 1a** (PcZnMirt), **CAT 1b** (PcZnMent), **CAT 2a** (PcCuMirt) e **CAT 2b** (PcCuMent) com rendimentos isolados de 60%, %, 56%, 66% e 72%, respetivamente.

As metaloftalcianinas derivadas de monoterpenos apresentaram elevada solubilidade numa vasta gama de solventes orgânicos (*n*-hexano, tolueno, éter etílico, clorofórmio, metanol) tendo-se concluído que a introdução de substituintes alcóxi periféricos derivados de monoterpenos no macrociclo das ftalcianinas permitem que estas sejam solúveis em diversos solventes orgânicos, aumentando as potencialidades das suas aplicações.

Adicionalmente, na gama de concentrações estudada (10<sup>-5</sup>M), não se observou formação de agregados em 2-MeTHF, observando-se sinais bem definidos nos espectros de UV-Vis efetuados neste solvente. As ftalcianinas de zinco foram caracterizadas por espectroscopia

de RMN <sup>1</sup>H, usando DMSO-d<sub>6</sub> como solvente, tendo-se observado sinais bem definidos e não se observando agregação na gama de concentrações estudada. No entanto, usando CDCl<sub>3</sub> como solvente, observaram-se sinais largos e menos definidos, tendo-se concluído que neste solvente ocorre agregação intermoleculares, devido a interações π-π.

As metaloftalocianinas de Zn (II) e Cu(II) derivadas de monoterpenos foram caracterizadas por espectroscopia de absorção de UV-Vis, tendo-se obtido coeficientes de extinção molares (ε) na ordem de 10<sup>5</sup> para a banda Q, valores típicos para os compostos em estudo. Foram ainda obtidos os espectros de emissão das metaloftalocianinas, observando-se, como esperado, emissão de fluorescência no caso das ftalocianinas de zinco (II) (λ<sub>Fluo,máx</sub> = 695 nm) e emissão de fosforescência no caso das ftalocianinas de cobre (II) (λ<sub>Fosf,máx</sub> = 1118 nm).

Desenvolveu-se ainda uma segunda família de catalisadores, obtida através da síntese de metaloftalocianinas derivadas de imidazol, efetuada em três passos. O primeiro passo consistiu na síntese do ftalonitrilo derivado de imidazol, seguido das reações de ciclotetramerização. Por fim, as metaloftalocianinas de Zn(II) e de Al(III) derivadas de imidazol foram cationizadas com iodoetano, obtendo-se as correspondentes metaloftalocianinas catiónicas de Zn(II) (**CAT 3c**) e Al(III) (**CAT 4c**) com rendimentos de 55% e 82%, respetivamente.

Em suma, foram desenvolvidas rotas sintéticas sustentáveis para a preparação de catalisadores do tipo metaloftalocianina partindo de derivados de monoterpenos como fontes renováveis, e por outro lado, foram sintetizados catalisadores do tipo bifuncional derivados de imidazol, contendo um ácido de Lewis (metal) e um nucleófilo (halogéneo) na mesma molécula. Os complexos metálicos foram avaliados como catalisadores em reações de adição de CO<sub>2</sub> a epóxidos e os resultados encontram-se apresentados no **Capítulo 3** desta dissertação.

## 2.4. Referências

- 
- [1] Urbani, M., Ragoussi, M.-E., Nazeeruddin, M. K. e Torres, T. (2019). Phthalocyanines for dye-sensitized solar cells. *Coordination Chemistry Reviews*. **381**, 1–64.
- [2] Lv, W., Duan, J. L. e Ai, S. Y. (2019). "Pinwheel-like" phthalocyanines with four non-peripheral chiral menthol units: Synthesis, spectroscopy, and electrochemistry. *Chinese Chemical Letters*. **30**(2): 389-391.
- [3] Bhattacharya, S., Biswas, C., Raavi, S. S. K., Krishna, J. V. S., Krishna, N. V., Giribabu, L. e Soma, V. R. (2019). Synthesis, Optical, Electrochemical, DFT Studies, NLO Properties, and Ultrafast Excited State Dynamics of Carbazole-Induced Phthalocyanine Derivatives. *Journal of Physical Chemistry C*. **123**(17): 11118-11133.
- [4] Yu, L. G., Wang, Q., Wong, R. C. H., Zhao, S. R., Ng, D. K. P. e Lo, P. C. (2019). Synthesis and biological evaluation of phthalocyanine-peptide conjugate for EGFR-targeted photodynamic therapy and bioimaging. *Dyes and Pigments*. **163**: 197-203.
- [5] Carrion, E. N., Loas, A., Patel, H. H., Pelmus, M., Ramji, K. e Gorun, S. M. (2018). Fluoroalkyl phthalocyanines: Bioinspired catalytic materials. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. **22**(5): 371-397.
- [6] Sorokin, A. B. (2013). Phthalocyanine Metal Complexes in Catalysis. *Chemical Reviews*. **113**(10): 8152-8191.
- [7] Bricker, J. C. e Laricchia, L. (2012). Advances in Merox™ Process and Catalysis for Thiol Oxidation. *Topics in Catalysis*. **55**(19-20), 1315–1323.
- [8] Vashurin, A., Filippova, A., Znoyko, S., Voronina, A., Lefedova, O., Kuzmin, I. e Koifman, O. (2015). A new water-soluble sulfonated cobalt(II) phthalocyanines: Synthesis, spectral, coordination and catalytic properties. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. **19**(08), 983–996.
- [9] Kasuga, K., Kato, T., Kabata, N. e Handa, M (1996). Cycloaddition of carbon dioxide to 1,2-epoxypropane catalyzed by tetra-*t*-butylphthalocyaninatoaluminium(III) hydroxide. *Bulletin of The Chemical Society of Japan*. **69**(10): 2885-2888.
- [10] Ji, D. F., Lu, X. B. e He, R. (2000). Syntheses of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides with metal phthalocyanines as catalyst. *Applied Catalysis A-General*. **203**(2): 329-333.
- [11] Lu, X. B., Wang, H. e He, R. (2002). Aluminum phthalocyanine complex covalently bonded to MCM-41 silica as heterogeneous catalyst for the synthesis of cyclic carbonates. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*. **186**(1-2): 33-42.
- [12] Srivastava, R., Srinivas, D. e Ratnasamy, P. (2003). Synthesis of cyclic carbonates from olefins and CO<sub>2</sub> over zeolite-based catalysts. *Catalysis Letters*. **89**(1-2): 81-85.
- [13] Gok, Y., Gok, H. Z., Yilmaz, M. K., Farsak, M. e Karayigit, I. U. (2018). Novel peripherally and non-peripherally hydrobenzoin substituted optically active phthalocyanines: Synthesis, characterization, aggregation, electrochemical properties and catalytic applications. *Polyhedron*. **153**: 128-138.
- [14] Gok, Y. e Gok, H. Z. (2020). Effect of substituent patterns on the aggregation and photophysical properties of novel C-2-symmetric diol-based peripherally and non-peripherally zinc phthalocyanines. *Journal of Molecular Structure*. **1206**: 1-9.
- [15] Nakashima N., Yang J., Ganesan P. e Ishihara A. (2019). Carbon Nanotube-based Non-precious metal Electrode Catalysts for Fuel Cells, Water Splitting and Zin-air Batteries. *ChemCatChem*. **11** (24): 5929-5944.

- 
- [16] Demirba U. (2020). Novel Peripherally tetra substituted phthalocyanines: Synthesis, characterization, photophysical and photochemical properties. *Journal of Molecular Structure*. **1211**: 1-6.
- [17] Benkhaya S., M'rabet S. e El Harfi A. (2020). A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. *Inorganic Chemistry Communications*. **115**: 1-35.
- [18] Carrión E.N., Loas A., Patel H.H., Pelmuş M., Ramji K. e Gorun S.M. (2018). Fluoroalkyl phthalocyanines: Bioinspired catalytic materials. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. **22** (05): 371-397.
- [19] Brill Z. G., Condakes M. L., Ting C. P. e Maimone T. J. (2017). Navigating the Chiral Pool in the Total Synthesis of Complex Terpene Natural Products. *Chemical Reviews*. **117**: 11753-11795.
- [20] Wilbon P. A., Chu F. e Tang C. (2012). Progress in renewable Polymers from natural Terpenes, Terpenoids and Rosin. *Macromolecular Rapid Communications*. **34**: 8-37.
- [21] Yang H. e Tang W. J. (2020). Efficient Enantioselective Syntheses of Chiral Natural Products facilitated by Ligand Desing. *Chemical Record*. **20** (1): 23-40.
- [22] Kmiecik A. e Krzeminski M. P. (2017). Chiral terpene auxiliaries IV: new monoterpene PHOX ligands and their application in the catalytic asymmetric transfer hydrogenation of ketones. *Tetrahedron-Asymmetry*. **28** (3): 467-472.
- [23] Blaser H. U. (1992). The Chiral pool as a source of enantioselective catalysts and auxiliaries. *Chemical Reviews*. **92** (5): 935-952.
- [24] Nemykin V. N. e Lukyanets E. A. (2010). Synthesis of substituted phthalocyanines. *ARKIVOC*. 136-208.
- [25] Aroso R.T., Calvete M. J. F., Pucelik B., Dubin G., Arnaut L. G., Pereira M. M. e Dąbrowski J. M. (2019). Photoinactivation of microorganisms with sub-micromolar concentrations of imidazolium metallophthalocyanine salts. *European Journal of Medicinal Chemistry*. **184**: 111740-111753.
- [26] Romero M. P., Gobo N. R. S., de Oliveira K. T., Iamamoto Y., Serra O. A. E Louro S. (2013). Photophysical properties and photodynamic activity of a novel menthol-zinc phthalocyanine conjugate incorporated in micelles. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. **253**: 22-29.
- [27] Ghazal B., Husain A., Ganesan A., Durmuş M., Zhang X-F. e Makhseed S. (2019). Exceptionally effective generation of singlet oxygen in aqueous media via iodinated zinc-phthalocyanine. *Dyes and Pigments*. **164**: 296-304.
- [28] Mack J. e Stillman M. J. (2001). Assignment of the optical spectrum of metal porphyrin and phthalocyanine radical anions. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. **5**: 67-76.
- [29] Gouterman M. (1961). Spectra of Porphyrins. *Journal of Molecular Spectroscopy*. **6**: 138-163.
- [30] Lv W., Duan J. e Ai S. (2019). "Pinwheel-like" phthalocyanines with four non-peripheral chiral menthol units: Synthesis, spectroscopy and electrochemistry. *Chinese Chemical Letters*. **30** (2): 389-391.
- [31] Atkins P. W., Hagerman M. E. e Shriver D. F. (2010). *Inorganic Chemistry*. 5ª Edição. Oxford Univ. Press. Oxford.
- [32] Starukhin A., Gorski A., Knyukshto V., Kijak M., Tretyakova I., Dovbii Y. e Chernii V. (2017). Photophysical features of phthalocyanines metallocomplexes with out-of-plane ligands. *Universal Journal of Physics and Application*. **11** (4): 109-114.

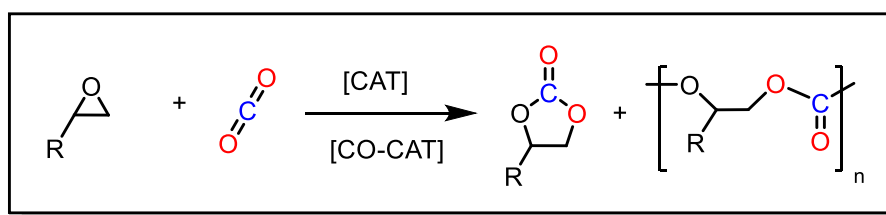
- [33] Vincett P. S., Voigt E. M. e Rieckhoff K. E. (1971). Phosphorescence and Fluorescence of phthalocyanines. *Journal of Chemical Physics*. **55**: 4131-4140.
- [34] Isago H. (2015) *Optical Spectra of Phthalocyanines and Related Compounds*. Springer. Japão.
- [35] Abramczyk H., Brożek-Pluska B., Kurczewski K., Kurczewska M., Szymczyk I., Krzyczmonik P., Błaszczak T., Scholl H. e Czajkowski W. (2006). Femtosecond transient absorption; Raman and Electrochemistry studies of Tetrasulfonated Copper Phthalocyanine in Water Solutions. *Journal of Physical Chemistry A*. **110**: 8627-8636.
- [36] Rosa A. e Baerends E.J. (1994). Metal-Macrocycle Interaction in Phthalocyanines: Density functional calculations of ground and excited states. *Inorganic Chemistry*. **33**: 584-595.
- [37] Chidawanyika W., Ogunsipe A. e Nyokong T. (2007). Synthesis and photophysics of new phthalocyanine derivatives of zinc, cadmium and mercury. *New Journal of Chemistry*. **31**: 377-384.
- [38] Kandrashkin Y. E., Asano M.S. e van der Est A. (2006). Light-Induced electron spin polarization in vanadyl octaethylporphyrin: I. Characterization of the excited quartet state. *Journal of Physical Chemistry A*. **110** (31): 9607-9616.
- [39] Rajapakse G. V. N., Soldatova A. V. e Rodgers M. A. J. (2010). Photophysical behavior of open-shell, first-row transition metal meso-tetraphenyltetrabenzoporphyrins: Insights from experimental and theoretical studies. *Journal of Physical Chemistry B*. **114** (45): 14205-14213.
- [40] Mack J. e Stillman J. (2003) 16 – Phthalocyanines: Spectroscopic and Electrochemical Characterization. In *The Porphyrin Handbook*. Academic Press. Amsterdão.
- [41] Aroso R. T. P. M. (2017). *Síntese e estudo de novos fotossensibilizadores com potencial para terapia antimicrobiana*. Tese de Mestrado em Química Medicinal. Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade de Coimbra, Coimbra, 93 pp.



## CAPÍTULO 3

### Reações Catalíticas de Adição de CO<sub>2</sub> a Epóxidos

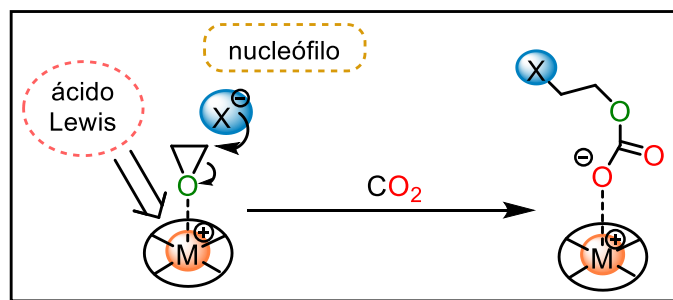
As reações de adição de CO<sub>2</sub> a epóxidos permitem obter carbonatos cíclicos e/ou policarbonatos, através de um processo com 100% de economia atómica (**Esquema 3.1**). Esta estratégia constitui, tanto do ponto de vista energético como ambiental, uma alternativa mais sustentável relativamente aos métodos correntes de preparação industrial destes produtos, pois evita o uso de fosgénio, um reagente altamente tóxico e corrosivo.<sup>1-3</sup>



**Esquema 3.1** – Reação de adição de CO<sub>2</sub> a epóxidos, conduzindo à formação de carbonatos cíclicos e/ou policarbonatos.

A seletividade para cada um dos possíveis produtos depende de vários fatores, tais como a estrutura do substrato, do catalisador e das condições reacionais, nomeadamente, temperatura e pressão de CO<sub>2</sub>. Salienta-se ainda que, a barreira de energia de ativação para a formação de policarbonatos é inferior à da formação de carbonatos cíclicos e, consequentemente, os polímeros são os produtos resultantes do controlo cinético enquanto que os carbonatos cíclicos são os produtos resultantes do controlo termodinâmico.<sup>4</sup>

Tal como referido no **Capítulo 1**, o elevado interesse em ambos os tipos de produtos da adição de CO<sub>2</sub> a epóxidos tem conduzido ao desenvolvimento de catalisadores com estruturas diversas para promover, seletivamente, reações de ciclo-adição e/ou copolimerização. O ponto comum entre os catalisadores mais eficientes é que eles atuam como um par ácido de Lewis/nucleófilo, sendo que o ácido de Lewis tem a função de ativar o átomo de oxigénio do epóxido enquanto o nucleófilo ataca um dos átomos de carbono adjacentes, facilitando a posterior inserção de CO<sub>2</sub> (**Esquema 3.2**).



**Esquema 3.2** – Coordenação do centro metálico ao oxigênio do epóxido e ataque do nucleófilo a um dos átomos de carbono adjacentes.

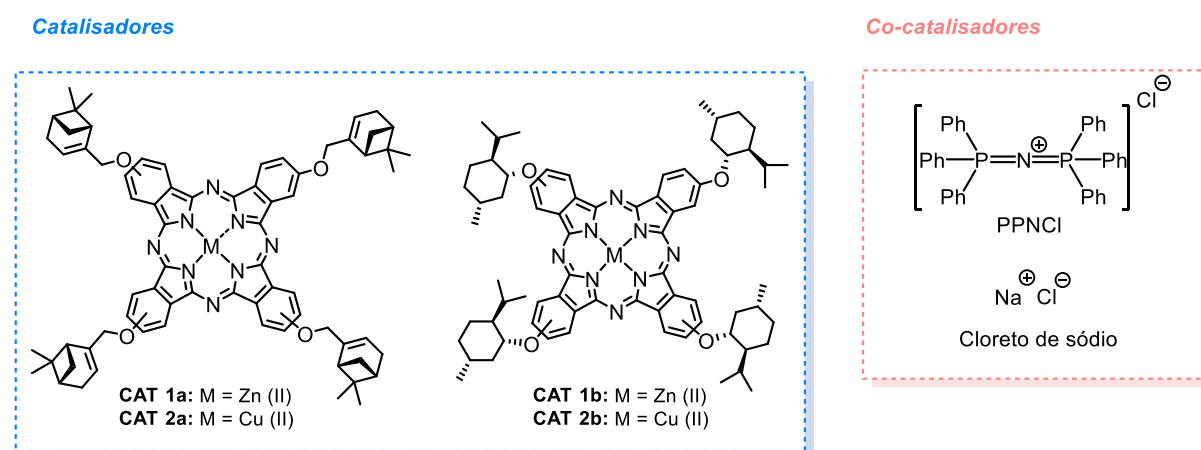
Os catalisadores do tipo macrociclo tetrapirrólico, como as metalofteralocianinas e as metaloporfirinas, têm-se demonstrado particularmente atrativos para este tipo de reações e tal facto deve-se essencialmente a dois aspetos: o primeiro, devido à fácil modulação do seu heterociclo aromático através da introdução de vários substituintes periféricos que podem aumentar a sua solubilidade em CO<sub>2</sub> comprimido e, o segundo, devido à facilidade de complexação com diferentes metais de transição, possibilitando assim a modelação da acidez de Lewis, no sentido de aumentar a sua atividade catalítica e seletividade.<sup>5-13</sup>

Neste capítulo, apresentam-se os estudos da avaliação catalítica dos complexos metálicos do tipo metalofteralocianina (cuja síntese e caracterização se encontram descritas no **Capítulo 2** desta dissertação) em reações de adição de CO<sub>2</sub> a epóxidos.

Os estudos iniciaram-se com a avaliação dos catalisadores do tipo metalofteralocianina derivados de terpenos, usando como substratos um epóxido terminal (mono-substituído), o óxido de estireno (**3.1**) e um epóxido cíclico dissustituído, o óxido de ciclohexeno (**3.3**). Os estudos foram depois estendidos a catalisadores do tipo metalofteralocianina catiónica derivada de imidazol (catalisadores bifuncionais) e ainda a um catalisador do tipo metaloporfirina, anteriormente desenvolvido.<sup>14,15</sup>

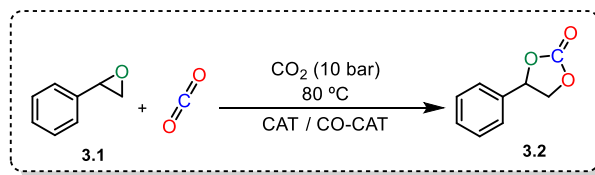
### 3.1. Avaliação dos catalisadores do tipo metalofteralocianina derivados de monoterpenos

Inicialmente, as metalofteralocianinas de Zn(II) (**CAT 1a-b**) e Cu(II) (**CAT 2a-b**) derivadas de terpenos, foram testadas como catalisadores na reação adição de CO<sub>2</sub> ao óxido de estireno (**3.1**). As reações catalíticas foram realizadas com o intuito de avaliar o efeito da estrutura dos catalisadores (substituinte terpeno periférico e centro metálico), assim como o efeito da presença do co-catalisador, cloreto de bis(trifenilfosfina)imínio (PPNCl) ou cloreto de sódio (NaCl) (**Esquema 3.3**).



**Esquema 3.3** – Estruturas dos catalisadores e co-catalisadores.

Numa reação modelo, a metalofteralocianina selecionada e o co-catalisador (quando utilizado), foram colocados dentro do copo do reator. Após 2 h sob vácuo, à temperatura de 80°C, adicionou-se o óxido de estireno, *via* cânula. De seguida, a autoclave foi pressurizada com 10 bar de CO<sub>2</sub>, e o reator foi mantido à temperatura de 80°C, sob agitação, durante 24 h, sem adição de solvente. Ao fim deste tempo, o reator foi arrefecido e despressurizado, tendo sido o crude da reação analisado por RMN <sup>1</sup>H, a partir do qual se calcularam os valores a conversão e seletividade. Para obter informação acerca da atividade do catalisador, calculou-se ainda o parâmetro TON (do inglês “*Turnover Number*”). Os resultados obtidos são apresentados na **Tabela 3.1**.

**Tabela 3.1** – Avaliação catalítica dos catalisadores do tipo metaloftalocianina derivadas de monoterpenos na reação de adição de CO<sub>2</sub> ao óxido de estireno. <sup>a</sup>

Entrada	Catalisador	Co-catalisador	Conv. (%) <sup>b</sup>	TON <sup>c</sup>	Seletividade (%) <sup>d</sup>
1	<b>CAT 1a</b> (Pc Zn-mirtenol)	-	0	-	-
2	<b>CAT 1a</b> (Pc Zn-mirtenol)	PPNCl	63	900	100
3	<b>CAT 1a</b> (Pc Zn-mirtenol)	NaCl	0	-	-
4	<b>CAT 1b</b> (Pc Zn-mentol)	PPNCl	59	843	100
5	<b>CAT 2b</b> (Pc Cu-mentol)	PPNCl	34	486	100
6	-	PPNCl	30	429	100
7	-	-	0	-	-

**Condições de reação:** <sup>a</sup> óxido de estireno (35 mmol, 4 ml); catalisador: 0,07 mol %; co-catalisador (quando utilizado): PPNCl ou NaCl 0,07 mol %; T = 80°C, P(CO<sub>2</sub>) = 10 bar; t = 24 h; <sup>b</sup> % Conv. = Conversão determinada por RMN <sup>1</sup>H, através da razão de integrais; <sup>c</sup> % TON = n° moles convertidas/n° moles catalisador. <sup>d</sup> % Seletividade para carbonato cíclico determinada por RMN <sup>1</sup>H.

Utilizando a metaloftalocianina **CAT 1a** (Pc Zn-mirtenol) como catalisador, na ausência de co-catalisador, não ocorreu reação sob as condições descritas anteriormente, tendo sido possível observar por RMN <sup>1</sup>H apenas os sinais típicos do substrato (**Tabela 3.1, entrada 1**). De seguida, repetiu-se a reação exatamente nas mesmas condições, mas para além do catalisador **CAT 1a**, foi adicionado PPNCl como co-catalisador, tendo-se obtido 63% de conversão em 24 h (TON = 900) (**Tabela 3.1, entrada 2**). Adicionalmente, testou-se o NaCl como co-catalisador nas mesmas condições reacionais, no entanto não se observou conversão usando o sistema catalítico **CAT 1a/NaCl** (**Tabela 3.1, entrada 3**). Estes resultados podem ser explicados pelo facto do PPNCl ser solúvel no substrato enquanto que o NaCl é insolúvel, não permitindo o ataque nucleofílico do anião Cl<sup>-</sup>, impedindo deste modo a abertura do epóxido.

Posteriormente, pretendeu-se avaliar o efeito da estrutura do terpeno nas posições periféricas dos catalisadores metaloftalocianina. Deste modo, os estudos prosseguiram com a avaliação da metaloftalocianina **CAT 1b** (Pc Zn-mentol) na presença de PPNCl, tendo-se obtido um valor de conversão de 59% (TON = 843), o qual se encontra na mesma ordem de

grandeza daquele obtido anteriormente com o catalisador **CAT 1a** (Pc Zn-mirtenol) (**Tabela 3.1, entradas 2 e 4**).

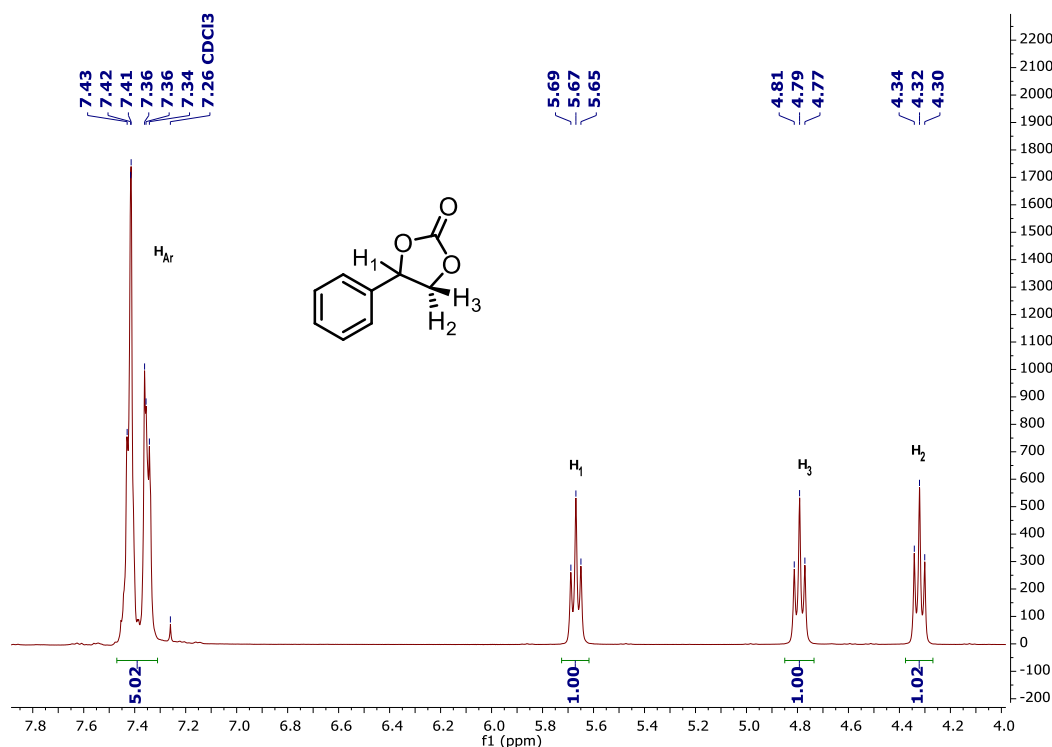
Com o objetivo de se avaliar o efeito do metal central, testou-se como catalisador a metalofteralocianina **CAT 2b** (Pc Cu-mentol), também na presença de PPNCI, tendo-se obtido 34% de conversão (TON = 486) (**Tabela 3.1, entrada 5**).

De seguida, avaliou-se o efeito do PPNCI, tendo-se realizado a reação nas mesmas condições e na ausência de complexo metálico, observando-se 30% de conversão após 24 h de reação (TON = 429) (**Tabela 3.1, entrada 6**). Tal como esperado, na ausência de catalisador e co-catalisador não se observou qualquer transformação do substrato, comprovando que, nas condições estudadas, esta reação requer o uso de um catalisador para diminuir a barreira de energia de ativação da reação (**Tabela 3.1, entrada 7**).

Podemos, pois, concluir que a presença de co-catalisador é essencial para que ocorra a adição de CO<sub>2</sub> ao óxido de estireno, observando-se um efeito sinérgico entre o centro metálico e o co-catalisador, tendo-se obtido os melhores resultados com as metalofteralocianinas de zinco na presença de PPNCI. Apesar de não se observar efeito significativo do substituinte éter de monoterpeno nas posições periféricas da estrutura do catalisador metalofteralocianina, o melhor resultado foi alcançado com a Pc Zn-Mirtenol (**CAT 1a**).

Note-se ainda que, em todas as reações se obteve seletividade de 100% para a formação de carbonatos cíclicos, consequência do efeito indutivo atrator de eletrões do anel aromático, favorecendo a formação de um intermediário no qual o fecho do anel e consequente formação do produto de ciclo-adição ocorre preferencialmente.<sup>16</sup>

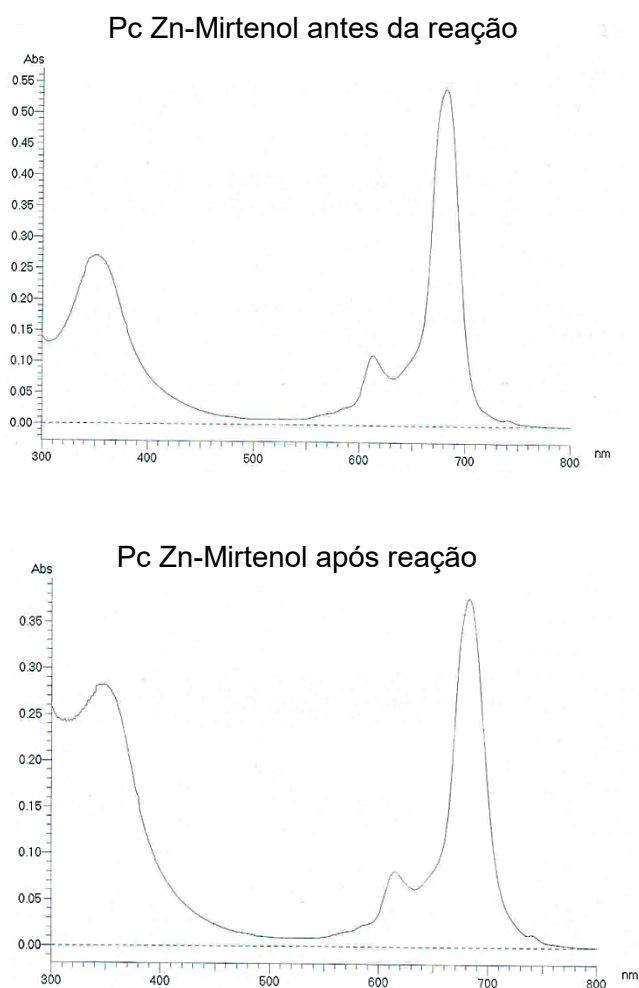
No final das reações, evaporou-se o crude para remover o epóxido que não reagiu, tendo-se obtido o carbonato cíclico do estireno (**3.2**), com elevado grau de pureza, sem ter sido necessário qualquer procedimento de purificação. O espectro de RMN <sup>1</sup>H obtido para o composto **3.2**, utilizando o sistema catalítico **CAT 1a** (Pc Zn-mirtenol)/PPNCI, encontra-se ilustrado na **Figura 3.1**.



**Figura 3.1** – Espectro de RMN <sup>1</sup>H do carbonato do estireno **3.2**, obtido em CDCl<sub>3</sub>.

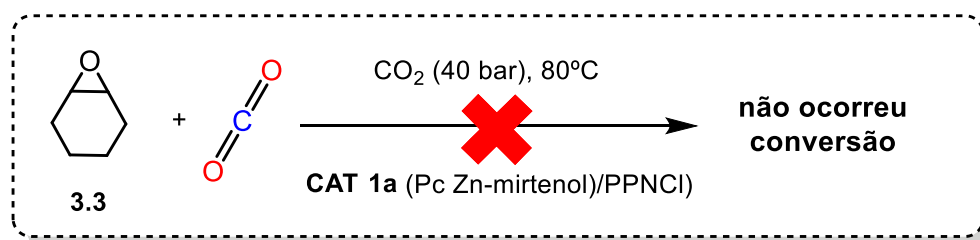
No espectro de RMN <sup>1</sup>H, adquirido em CDCl<sub>3</sub> à temperatura ambiente, é possível observar um sinal a  $\delta = 7,43-7,34$  ppm atribuído aos prótons aromáticos. De seguida, o tripleto a  $\delta = 5,67$  ppm é atribuído ao próton H<sub>1</sub> que sofre um desvio para campo baixo causado pela anisotropia do anel aromático e à sua proximidade a um átomo eletronegativo. Por último, os tripletos a  $\delta = 4,79$  ppm e a  $\delta = 4,32$  ppm são atribuídos aos prótons H<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>, respetivamente. De salientar que, o próton H<sub>3</sub> se encontra para cima do plano da molécula, fazendo com que este se apresente desviado para campo baixo em relação ao H<sub>2</sub>, devido à sua proximidade com o átomo de oxigénio.

Para estudar a estabilidade dos catalisadores foram efetuados espectros de absorção UV-Vis antes e depois de cada reação, usando soluções com igual concentração, tendo-se observado a presença das mesmas bandas, com iguais intensidades. A título de exemplo, apresentam-se os espectros de UV-Vis obtidos com o catalisador **CAT 1a** (Pc Zn-mirtenol) (**Figura 3.2**), que nos permitem constatar a elevada estabilidade do mesmo.



**Figura 3.2** – Espectro de UV-Vis do catalisador **CAT 1a** (Pc Zn-mirtenol) obtido em diclorometano, antes da reação catalítica (em cima) e após a reação catalítica (em baixo).

Depois de avaliados os catalisadores na reação de adição de CO<sub>2</sub> ao óxido de estireno, o sistema catalítico mais ativo, **CAT 1a** (Pc Zn-mirtenol)/PPNCl foi aplicado à reação de adição de CO<sub>2</sub> ao óxido de ciclohexeno (**3.3**), um epóxido cíclico dissustituído, conhecido por ser menos reativo. Por esta razão, as condições reacionais foram ligeiramente alteradas, tendo-se efetuado a reação com uma pressão de CO<sub>2</sub> de 40 bar. No entanto, não se observou qualquer conversão, tendo-se pois concluído que **CAT 1a** não foi suficientemente ativo para promover a reação de adição de CO<sub>2</sub> ao óxido de ciclohexeno (**Esquema 3.4**).

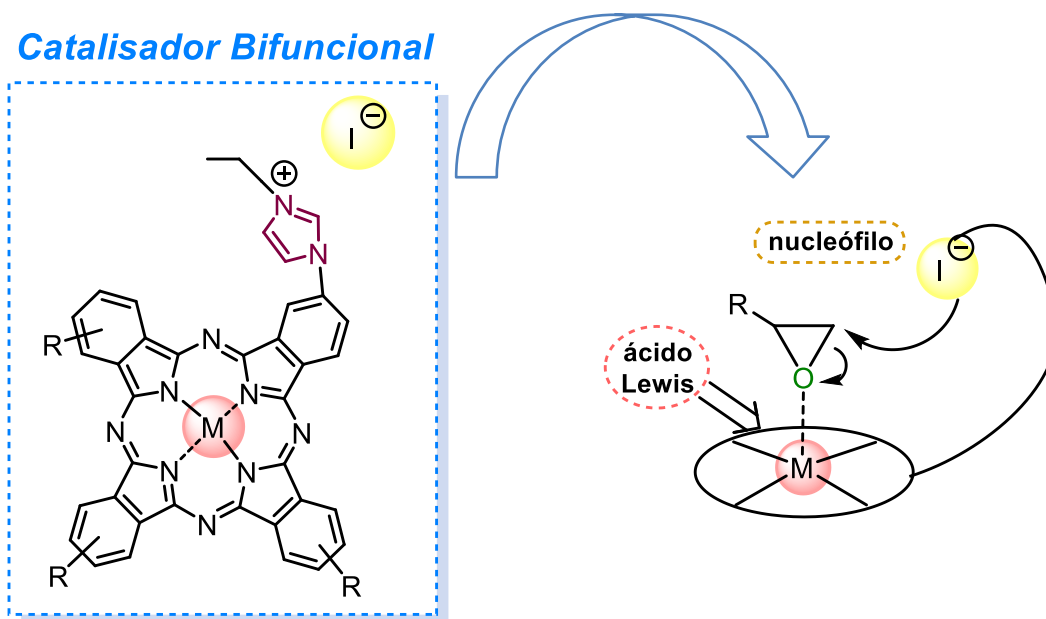


**Esquema 3.4** – Reação de adição de CO<sub>2</sub> ao óxido de ciclohexeno catalisada por **CAT 1a** (Pc Zn-mirtenol)/PPNCl.

### 3.2. Avaliação dos catalisadores bifuncionais do tipo metalofalocianina derivados de imidazol

Tal como referido no capítulo introdutório desta dissertação, o uso de catalisadores bifuncionais, contendo as componentes ácido de Lewis e nucleófilo na mesma molécula, têm surgido como catalisadores muito ativos para a reação de adição de CO<sub>2</sub> a epóxidos, devido ao facto de estes evitarem o uso de co-catalisadores.<sup>17-24</sup>

Neste contexto, os nossos estudos prosseguiram com a avaliação de catalisadores metalofalocianina do tipo bifuncional derivadas de imidazol (**CAT 3c** (Pc Zn-imidazol) e **CAT 4c** (Pc Al-imidazol)), que possuem na sua estrutura I<sup>-</sup> como contra-íão (**Esquema 3.5**).



**Esquema 3.5** – Estrutura e modo de atuação do catalisador bifuncional.

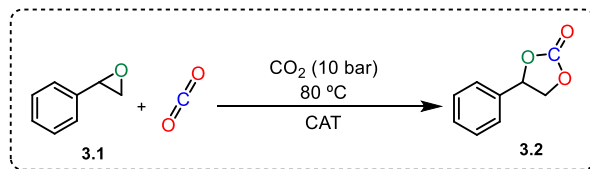
Inicialmente, selecionou-se o sistema catalítico contendo alumínio como metal central, por se encontrar bem estabelecido na literatura a sua eficiência como ácido de Lewis em reações de adição de CO<sub>2</sub> a epóxidos e em reações de copolimerização, conduzindo a sistemas catalíticos mais ativos.<sup>25-30</sup>

Assim, o catalisador bifuncional **CAT 4c** (Pc Al-imidazol) foi testado na reação de adição de CO<sub>2</sub> ao óxido de estireno (**3.1**). As condições de reação utilizadas foram semelhantes às descritas anteriormente para os catalisadores do tipo metalofalocianina derivadas de terpenos para o mesmo substrato (número de moles de catalisador, temperatura e pressão de CO<sub>2</sub>). De salientar que não se usou co-catalisador. No entanto, a adição de solvente mostrou-se necessária para permitir a solubilização do catalisador no meio reacional. Os



resultados obtidos e os respetivos valores de conversão e seletividade são apresentados na **Tabela 3.2**, juntamente com o valor do parâmetro TON.

**Tabela 3.2** – Avaliação catalítica do catalisador bifuncional na reação de adição de CO<sub>2</sub> ao óxido de estireno. <sup>a</sup>

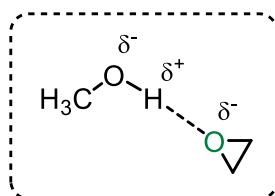


Entrada	Catalisador	Conv. (%) <sup>b</sup>	TON	Seletividade (%) <sup>c</sup>
1	CAT 4c (Al(III)-imidazol) <sup>d</sup>	67	957	100
2	- <sup>d</sup>	0	-	-

**Condições de reação:** <sup>a</sup> óxido de estireno (35 mmol, 4 ml); catalisador: 0,07 mol %; T = 80 °C, P(CO<sub>2</sub>) = 10 bar; t = 24 h. <sup>b</sup> % Conv. = Conversão determinada por RMN <sup>1</sup>H, através da razão de integrais. <sup>c</sup> % Seletividade para carbonato cíclico determinada por RMN <sup>1</sup>H. <sup>d</sup> Solvente: CH<sub>3</sub>OH (0,5 ml).

Com base na **Tabela 3.2**, podemos concluir que, com o catalisador **CAT 4c** (Pc Al-imidazol) foi possível alcançar-se uma conversão de 67% em 24 h (TON = 957), tendo-se obtido 100% de seletividade para o carbonato cíclico do estireno (**Tabela 3.2, entrada 1**).

Atendendo ao facto de existir evidências na literatura que referem o efeito benéfico da presença de metanol neste tipo de reação devido à ativação do epóxido por estabelecimento de pontes de hidrogénio<sup>31</sup>(**Esquema 3.6**), testou-se um branco da reação onde apenas se utilizou o metanol, na total ausência de catalisador. Contudo, nas condições reacionais utilizadas neste estudo, não foi possível observar conversão do substrato (**Tabela 3.2, entrada 2**).



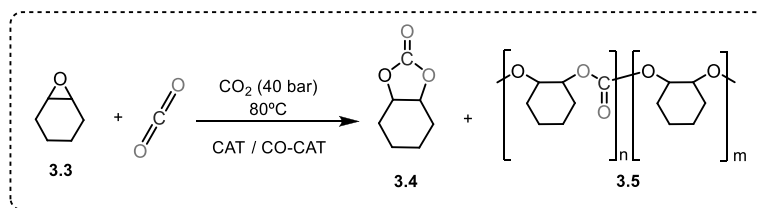
**Esquema 3.6** – Interação por pontes de hidrogénio entre o metanol (CH<sub>3</sub>OH) e o átomo de oxigénio do epóxido.

Podemos ainda concluir que, o catalisador **CAT 4c** (Pc Al-imidazol) alcançou uma conversão superior às conversões obtidas para as metaloftalocianinas derivadas de monoterpênos (**Tabela 3.1, entradas 2-5**), apresentando a vantagem adicional de não ser necessário adicionar co-catalisador, apesar de ter sido necessário adicionar uma quantidade mínima de solvente para solubilizar o catalisador (**Tabela 3.2, entrada 1**).

Assim, estes resultados corroboram os anteriormente descritos para este tipo de catalisadores, onde o íon metálico surge como ácido de Lewis e a presença do contra-íon I<sup>-</sup> na estrutura do catalisador funciona como nucleófilo para abertura do epóxido e subsequente inserção de CO<sub>2</sub>.

Seguidamente, os estudos prosseguiram com a avaliação dos catalisadores bifuncionais na reação de adição de CO<sub>2</sub> ao epóxido de ciclohexeno (**3.3**).

Sabendo que este substrato é pouco reativo e, tendo como objetivo a obtenção de polímeros, as reações foram conduzidas a uma pressão de 40 bar de CO<sub>2</sub>, à temperatura de 80°C, sob agitação durante 24 h. No final, o reator foi arrefecido e despressurizado, sendo o crude da reação analisado por RMN <sup>1</sup>H, a partir do qual se calculou o valor de conversão. Para determinar a seletividade, a mistura reacional foi colocada em vácuo, num banho a 100°C, durante 12 h, para evaporação do solvente e do substrato (epóxido) por reagir, e efetuou-se novo RMN <sup>1</sup>H. Os resultados obtidos e os respetivos valores de conversão, assim como o TON e seletividade são apresentados na **Tabela 3.3**.

**Tabela 3.3** – Avaliação catalítica na reação de adição de CO<sub>2</sub> ao óxido de ciclohexeno catalisada por um catalisador bifuncional.<sup>a</sup>

Entrada	CAT	Co-CAT	Conv. (%) <sup>b</sup>	TON	Seletividade (%) <sup>c</sup>		% CO <sub>2</sub> n: m	M <sub>n</sub> (g/mol)	PD
					Polímero	Carbonato cíclico			
1	CAT 4c (Pc Al-imidazol) <sup>d</sup>	-	37	264	96	4	-	19390	3,776
2	CAT 4c (Pc Al-imidazol)	-	48	343	98	2	nd	nd	nd
3	CAT 4c (Pc Al-imidazol)	NaCl	0	-	-	-	-	-	-
4	CAT 4c (Pc Al-imidazol) <sup>e</sup>	NaCl	80	571	95	5	0	27590	2,673
5	CAT 3c (Pc Zn-imidazol) <sup>e</sup>	NaCl	42	300	97	3	0	29126	2,541

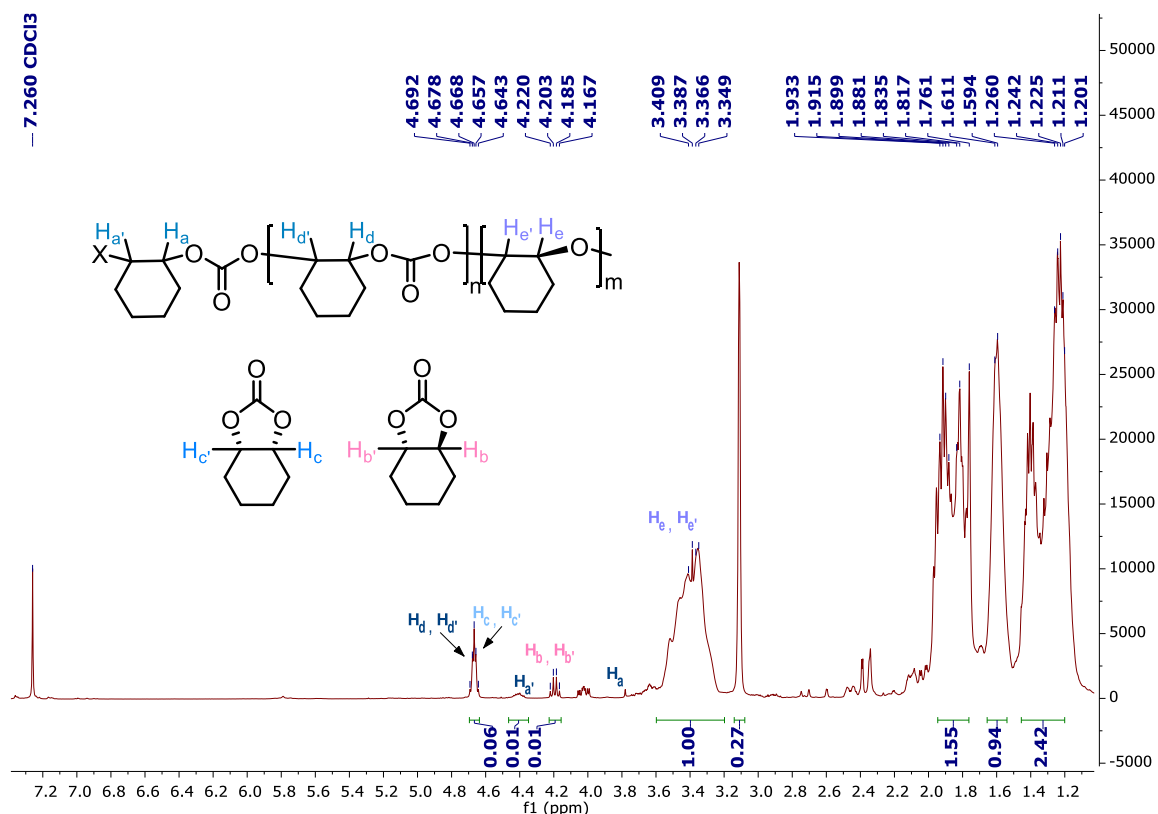
**Condições de reação:** <sup>a</sup> óxido de ciclohexeno (40 mmol, 4 ml); catalisador: 0,14 mol %; co-catalisador (quando indicado): PPNCI ou NaCl 0,14 mol %; T = 80°C, P(CO<sub>2</sub>) = 40 bar; t = 24 h; <sup>b</sup> % Conv. = Conversão determinada por RMN <sup>1</sup>H; <sup>c</sup> % Seletividade determinada por RMN <sup>1</sup>H através da razão entre os sinais de policarbonato/ carbonato cíclico; <sup>d</sup> Solvente CH<sub>3</sub>OH (0,5 ml); <sup>e</sup> Solvente: ACN (0,5 ml).

Primeiramente, testou-se o catalisador **CAT 4c** (Pc Al-imidazol) usando metanol como solvente, tendo-se obtido uma conversão de 37%, com seletividade de 96% para a formação de polímeros (**Tabela 3.3, entrada 1**). Tendo-se constatado que o catalisador **CAT 4c** (Pc Al-imidazol) era solúvel no epóxido do ciclohexeno, testou-se a reação na ausência de solvente, tendo-se obtido 48% de conversão em 24 h (TON = 343) (**Tabela 3.3, entrada 2**). De seguida, efetuou-se a reação com o catalisador **CAT 4c** (Pc Al-imidazol) nas mesmas condições (sem solvente), usando NaCl como co-catalisador, não se tendo observado, contudo, qualquer conversão (**Tabela 3.3, entrada 3**), o que pode ser atribuído ao facto de o NaCl ser pouco solúvel no meio reacional. Assim, testou-se o catalisador **CAT 4c** (Pc Al-imidazol) na presença de NaCl como co-cocatalisador e acetonitrilo como solvente, tendo-se obtido 75% de

conversão (TON = 536) (**Tabela 3.3, entrada 4**). Por fim, pretendendo-se avaliar o efeito do íon metálico central do catalisador bifuncional, testou-se o catalisador **CAT 3c** (Pc Zn-imidazol) na reação de adição de CO<sub>2</sub> ao óxido de ciclohexeno, sob as mesmas condições reacionais, observando-se 42% de conversão (TON = 300) (**Tabela 3.3, entrada 5**). Este resultado permite comprovar a maior atividade catalítica do complexo metálico de Al(III) em comparação com o complexo de Zn(II). Em todos os casos se obteve elevada seletividade para a formação de polímero, em resultado de, neste tipo de substrato cíclico, o fecho do anel ser desfavorecido em comparação com epóxidos alifáticos terminais, devido à tensão geométrica causada pelos dois anéis conectados no carbonato do ciclohexeno,<sup>16</sup> sendo favorecido o crescimento da cadeia pela inserção consecutiva de moléculas de epóxido.

É de realçar que, na presença de NaCl como co-catalisador, ambos os catalisadores **CAT 4c** (Pc Al-imidazol) e **CAT 3c** (Pc Zn-imidazol), conduziram à formação de polímeros com massa molecular entre 27590 e 29126 g mol<sup>-1</sup> (**Tabela 3.3, entradas 4 e 5**), significativamente superior àquela do polímero obtido na ausência de co-catalisador (M<sub>n</sub> = 19390 g mol<sup>-1</sup>) (**Tabela 3.3, entrada 1**).

Como exemplo ilustrativo, apresenta-se na **Figura 3.3** o espectro de RMN <sup>1</sup>H da mistura reacional, obtido com o sistema catalítico **CAT 4c** (Pc Al-imidazol)/NaCl, usando o acetonitrilo com solvente, a partir do qual foi possível calcular-se o valor de conversão.



**Figura 3.3** – Espectro de RMN <sup>1</sup>H do crude da reação de copolimerização de CO<sub>2</sub> ao óxido do ciclohexeno usando **CAT 4c** (Pc Al-imidazol)/NaCl como sistema catalítico, obtido em CDCl<sub>3</sub>.

A partir da análise do espectro RMN <sup>1</sup>H (**Figura 3.3**), é possível observar-se um tripleto a  $\delta = 4,6$  ppm que poderá corresponder aos prótons Hc/Hc' do isómero *cis* do carbonato do ciclohexeno ou aos prótons Hd/Hd' do policarbonato do ciclohexeno. O multipletto a  $\delta = 4,2$  ppm atribuído é atribuído aos prótons Hb/Hb' do isómero *trans* do carbonato do ciclohexeno. De seguida, o sinal alargado a  $\delta = 3,39$  ppm é atribuído aos prótons das ligações éter do policarbonato. Por último, na zona entre 1,93-1,21 ppm encontram-se os prótons alquílicos pertencentes ao monómero do substrato. O valor de conversão foi calculado através da integração dos sinais a  $\delta = 4,6$  ppm,  $\delta = 4,2$  ppm e  $\delta = 3,39$  ppm relativamente ao sinal a  $\delta = 3,1$  ppm, correspondente aos prótons do substrato, tendo-se concluído que a conversão é de 80%.

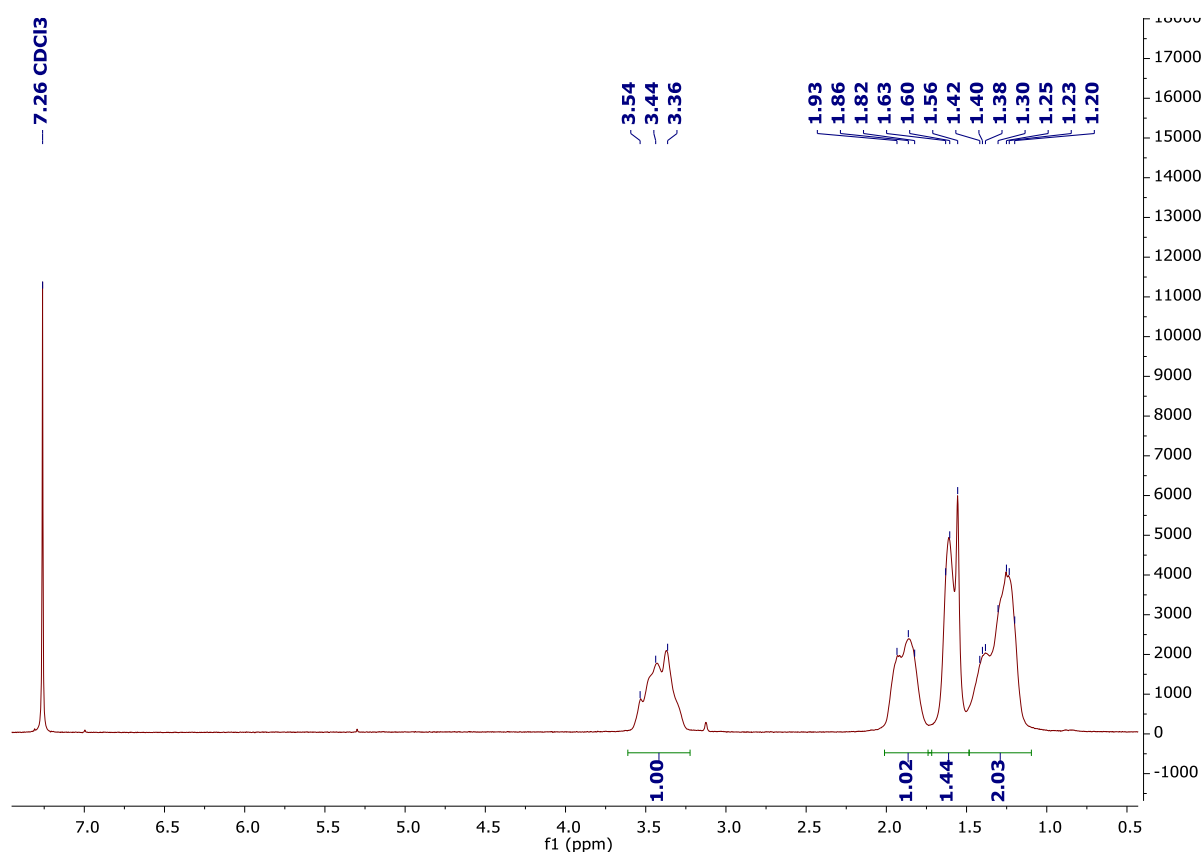
De seguida, colocou-se o material polimérico em vácuo, num banho a 100°C, durante 12 h, para evaporação do solvente e do material de partida por reagir, e efetuou-se novo RMN <sup>1</sup>H para calcular a seletividade. O polímero foi separado do catalisador através da adição de diclorometano ao crude da reação, pois o polímero é solúvel neste solvente orgânico enquanto o catalisador precipita. O catalisador foi então filtrado e seco em vácuo. Quanto ao polímero obtido, após evaporação do diclorometano foi lavado com metanol e *n*-hexano para remover

possíveis vestígios do catalisador e do carbonato cíclico formado, tendo-se obtido um filme polimérico fino (**Figura 3.4**).



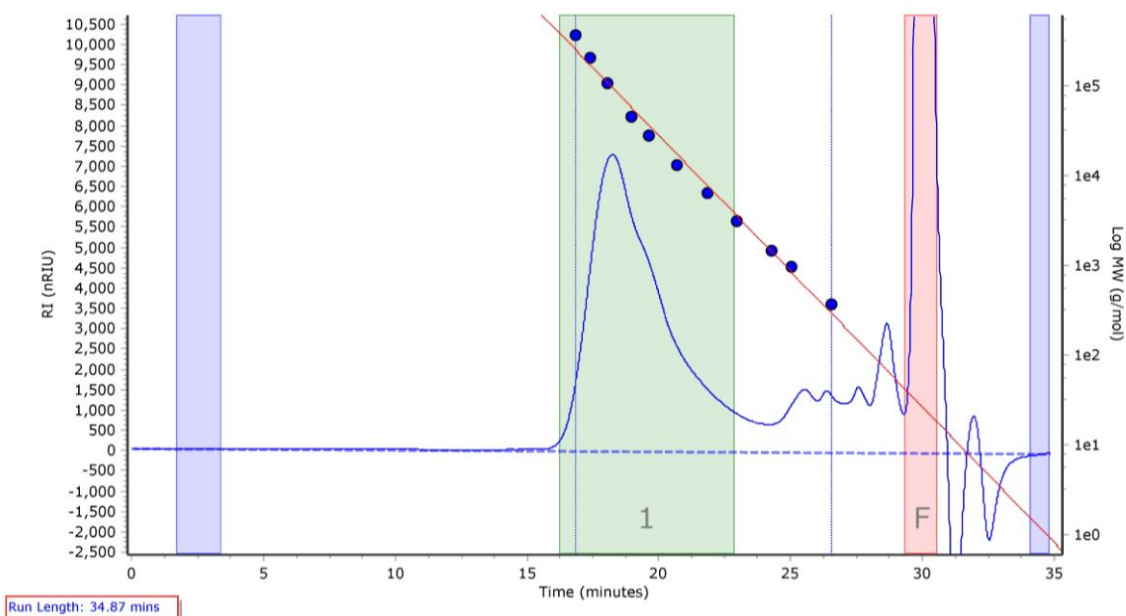
**Figura 3.4** – Fotografia do filme polimérico obtido.

Todos os polímeros obtidos foram isolados e caracterizados por RMN <sup>1</sup>H, RMN <sup>13</sup>C para determinação estrutural, e por GPC, de modo a serem calculados os valores de massa molecular e polidispersividade. De seguida, apresentam-se a título de exemplo o espectro do polímero obtido com o sistema catalítico **CAT 4c** (Pc Al-imidazol)/NaCl, na presença de acetonitrilo, após isolamento e purificação.



**Figura 3.5** – Espectro de RMN <sup>1</sup>H do polímero obtido na reação de copolimerização de CO<sub>2</sub> ao óxido do ciclohexeno usando o sistema catalítico **CAT 4c** (Pc Al-imidazol)/NaCl, após purificação, obtido em CDCl<sub>3</sub>.

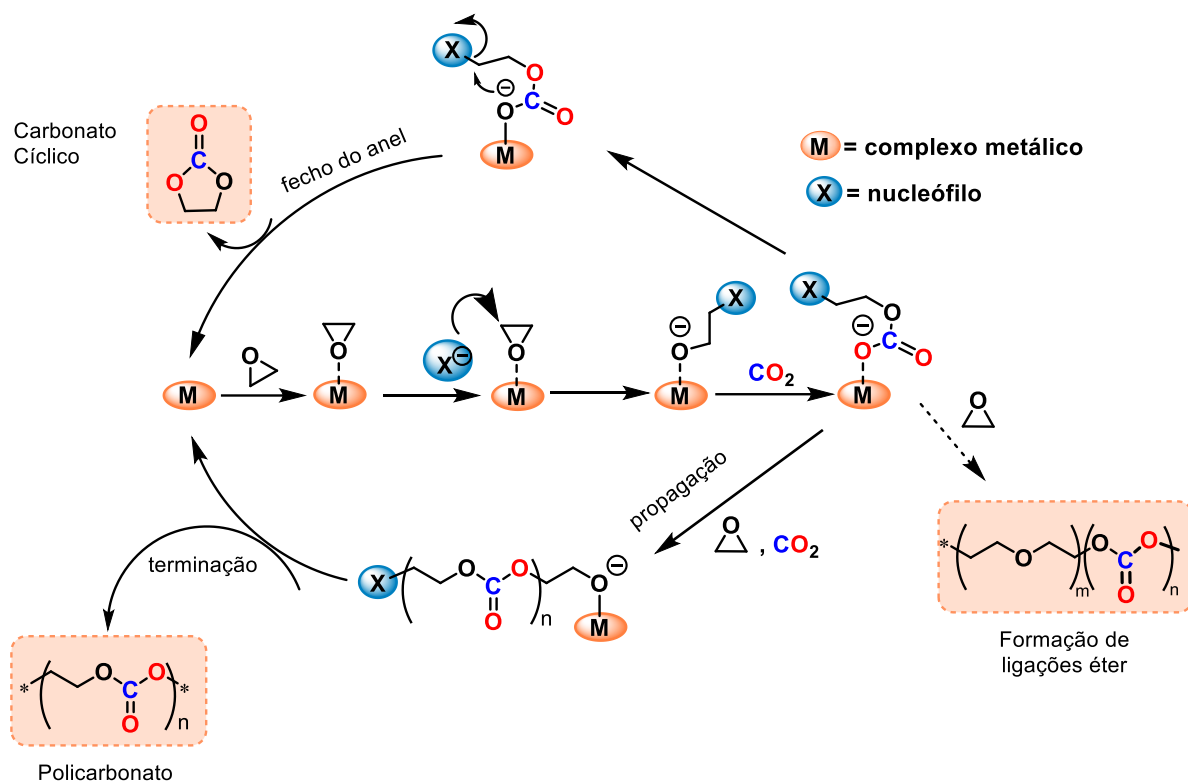
A partir da análise do espectro de RMN <sup>1</sup>H (**Figura 3.5**) podemos observar apenas os sinais característicos dos prótons das ligações éter do polímero, tendo-se, portanto, obtido 100% de ligações éter, em resultado de não ocorrer incorporação de CO<sub>2</sub>. A análise por GPC do polímero (**Figura 3.6**), realizada em tolueno e usando poliestireno como standard, permitiu obter o peso molecular (Mn) de 27.590 g/mol<sup>-1</sup> e polidispersividade (PD) de 2.673.



**Figura 3.6** – Cromatograma de GPC obtido em tolueno, usando o poliestireno como standard, obtido com o sistema catalítico **CAT 4c** (Pc Al-imidazol)/NaCl, na presença de acetonitrilo, sob as condições de 40 bar de CO<sub>2</sub> e T = 80°C.

Por último, analisando os resultados obtidos usando o sistema catalítico **CAT 4c** (Pc Al-imidazol)/ NaCl e **CAT 3c** (Pc Zn-imidazol)/NaCl, ambos na presença de acetonitrilo como solvente (**Tabela 3.3, entradas 4 e 5**, respetivamente), podemos observar que o sistema catalítico **CAT 3c** (Pc Zn-imidazol)/NaCl apresentou menor valor de conversão em comparação com **CAT 4c** (Pc Al-imidazol)/NaCl, no entanto, não só apresentou um valor de seletividade ligeiramente superior como permitiu obter um peso molecular de polímero e polidispersividade na mesma ordem de grandeza dos obtidos para o sistema catalítico de **CAT 4c** (Pc Al-imidazol)/ NaCl. De salientar que, em ambos os casos, não foi possível observar-se incorporação de CO<sub>2</sub>.

Com base no que está descrito na literatura, no **Esquema 3.7** encontram-se apresentados os possíveis mecanismos para a formação dos diferentes produtos possíveis nas reações de adição de CO<sub>2</sub> a epóxidos.



**Esquema 3.7** – Proposta de ciclo catalítico para a reação de adição de CO<sub>2</sub> a epóxidos, com a formação de todos os possíveis produtos.

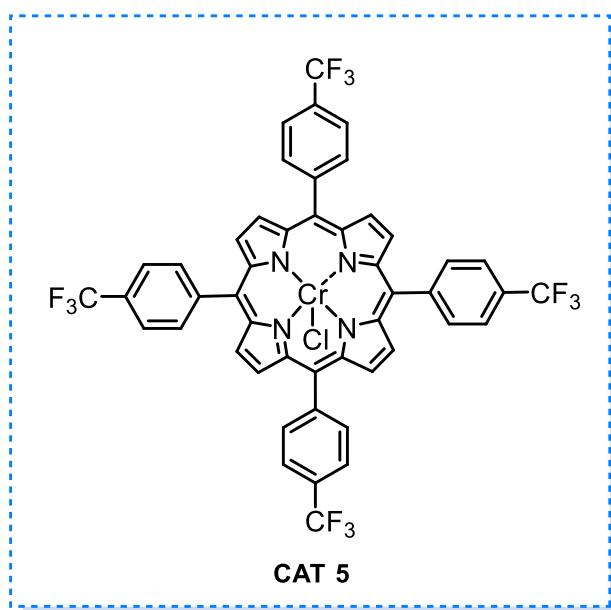
O complexo metálico inicia a reação através da coordenação do metal central com o epóxido, seguido de um ataque nucleófilo ao epóxido, geralmente no átomo de carbono menos impedido, que resulta na abertura do epóxido. Através da reação de abertura do anel, é formada uma espécie metal-alcóxido. Este intermediário formado pode sofrer um ataque intramolecular, dando origem ao carbonato cíclico ou por outro lado, podem ocorrer múltiplas e subsequentes reações de inserção de CO<sub>2</sub> e epóxido, dando origem ao polycarbonato. Neste processo, pode também ocorrer a inserção consecutiva de dois epóxidos na cadeia do polímero ou reações de descarboxilação, formando ligações éter na estrutura principal do copolímero. Resumidamente, uma espécie nucleofílica que seja um mau grupo abandonante irá favorecer o crescimento da cadeia do polímero, enquanto que um bom grupo abandonante irá promover o fecho do anel, formando-se preferencialmente carbonato cíclico. Neste caso, não foi possível observar um efeito do nucleófilo mas sim um efeito preponderante do tipo de substrato.



Em suma, as reações de adição de CO<sub>2</sub> a epóxidos usando catalisadores bifuncionais do tipo metalofteralocianina derivados de imidazol, permitiram obter seletivamente polímeros, apesar da reduzida incorporação de CO<sub>2</sub>, tendo-se verificado a formação maioritária de ligações éter (96-99%), em resultado da homopolimerização do epóxido. Estes resultados, obtidos com os catalisadores do tipo metalofteralocianina, diferem dos anteriormente obtidos, usando como sistema catalítico a metaloporfirina de Cr(III) (CrCl-*p*CF<sub>3</sub>TPP) na presença de PPNCl, com o qual se atingiu uma incorporação de CO<sub>2</sub> superior a 98%.<sup>14</sup>

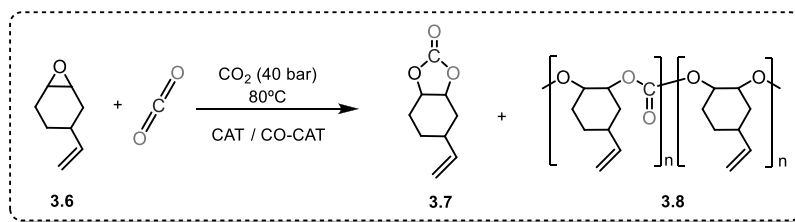
### 3.3. Síntese de um policarbonato vinílico

Com o objetivo de se obter um polímero contendo grupos vinílicos para posterior funcionalização, os estudos prosseguiram com a reação de adição de CO<sub>2</sub> ao substrato 1,2-epóxi-4-vinilciclohexeno. No sentido de se obter elevada incorporação de CO<sub>2</sub> para obtenção de um policarbonato, selecionou-se como catalisador a metaloporfirina de Cr(III) (CrCl-*p*CF<sub>3</sub>TPP) (CAT 5) anteriormente desenvolvida no grupo e conhecida pela sua atividade catalítica em reações de copolimerização de CO<sub>2</sub>/epóxidos.<sup>14</sup>



**Esquema 3.8** – Estrutura da metaloporfirina de Cr(III) (CrCl-*p*CF<sub>3</sub>TPP) (CAT 5).

O procedimento da reação foi idêntico ao descrito anteriormente para o epóxido do ciclohexeno. No final da reação, o reator foi arrefecido e despressurizado, sendo o crude da reação analisado por RMN <sup>1</sup>H, a partir do qual foi possível calcular a conversão. Após evaporação do substrato (epóxido) por reagir, deixou-se em vácuo num banho a 100°C, tendo-se efetuado novo RMN <sup>1</sup>H para calcular a seletividade.

**Tabela 3.4** – Reação de adição de CO<sub>2</sub> ao óxido 4-vinilciclohexeno.<sup>a</sup>


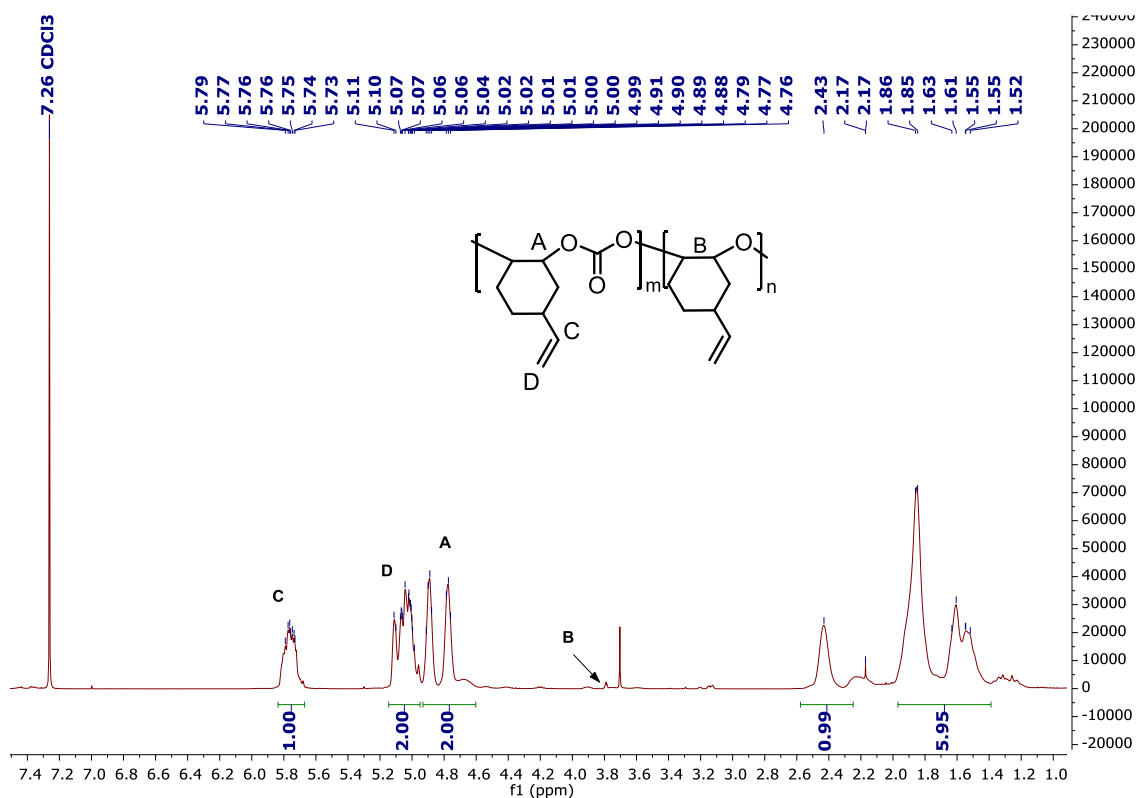
Entrada	Catalisador	Co-catalisador	Conv. (%) <sup>b</sup>	TON	Seletividade (%) <sup>c</sup>		% CO <sub>2</sub>
					Poli-carbonato	Carbonato cíclico	
1	-	PPNCI	31	443	0	100	-
2	<b>CAT 5</b> (CrCl- <i>p</i> CF <sub>3</sub> TPP)	PPNCI	99	1414	100	0	99

**Condições de reação:** <sup>a</sup> óxido de 4-vinilciclohexeno (31 mmol, 4 ml); catalisador: 0,07 mol %; co-catalisador: PPNCI 0,07 mol %; T = 80°C, P(CO<sub>2</sub>) = 40 bar; t = 24 h; <sup>b</sup> % Conv. = Conversão determinada por RMN <sup>1</sup>H; <sup>c</sup> % Seletividade determinada por RMN <sup>1</sup>H através da razão entre policarbonato/ carbonato cíclico.

A partir da **Tabela 3.4**, podemos observar que, tal como esperado, na presença de PPNCI, observou-se 31% de conversão (TON = 443), com 100% de seletividade para carbonato cíclico.<sup>32</sup> No entanto, usando o catalisador **CAT 5** (CrCl-*p*CF<sub>3</sub>TPP), obteve-se 99% de conversão (TON = 1414), com 100% de seletividade para o policarbonato do óxido de 4-vinilciclohexeno.

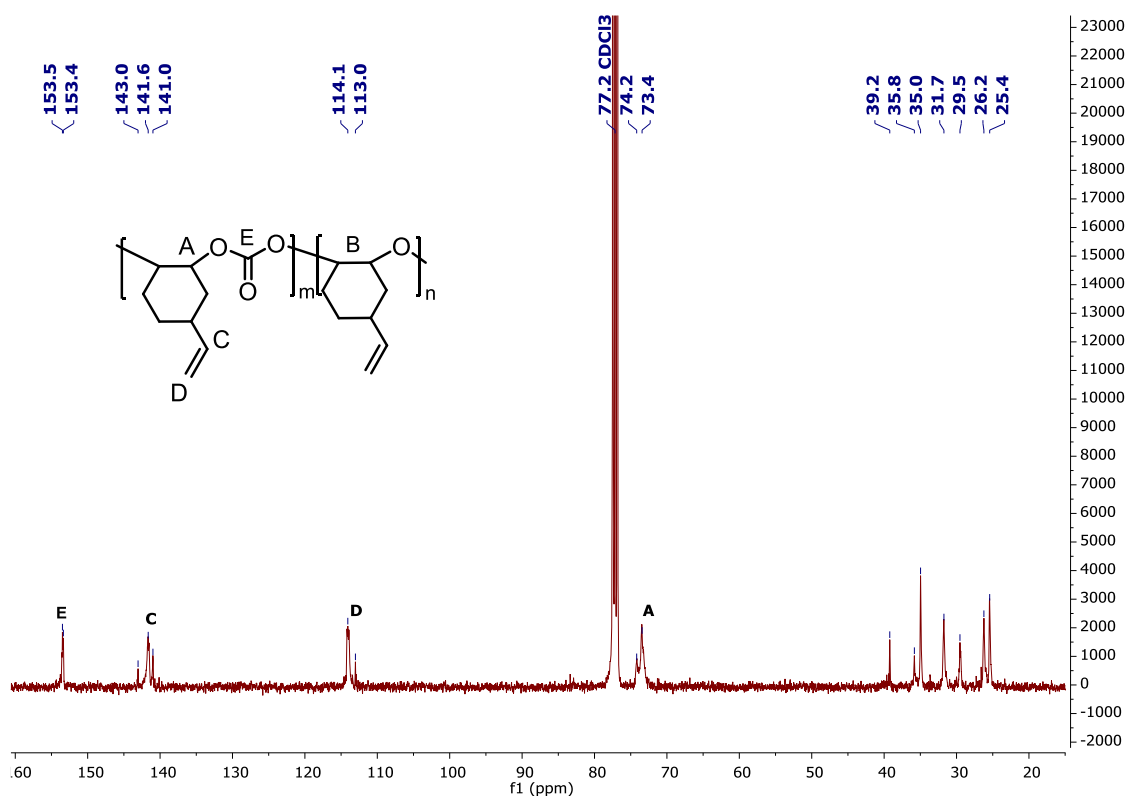
No fim, o produto obtido foi lavado com *n*-hexano para remover possíveis vestígios de carbonato cíclico e seco em vácuo a 100°C, durante 12 h. Uma vez que tanto o **CAT 5** (CrCl-*p*CF<sub>3</sub>TPP) como o polímero são solúveis em diclorometano e insolúveis em *n*-hexano, não foi possível efetuar a separação/recuperação do catalisador por precipitação. Em curso, está a ser estudada a purificação do polímero por cromatografia de exclusão. O polímero foi obtido com rendimento de 89% e caracterizado por RMN <sup>1</sup>H e RMN <sup>13</sup>C.

De seguida, apresenta-se a título de exemplo o espectro de RMN <sup>1</sup>H obtido com o sistema catalítico **CAT 5** (CrCl-*p*CF<sub>3</sub>TPP)/PPNCI (**Figura 3.7**).



**Figura 3.7** – Espectro de RMN <sup>1</sup>H do carbonato de poli(4-vinilciclohexeno), obtido em CDCl<sub>3</sub>.

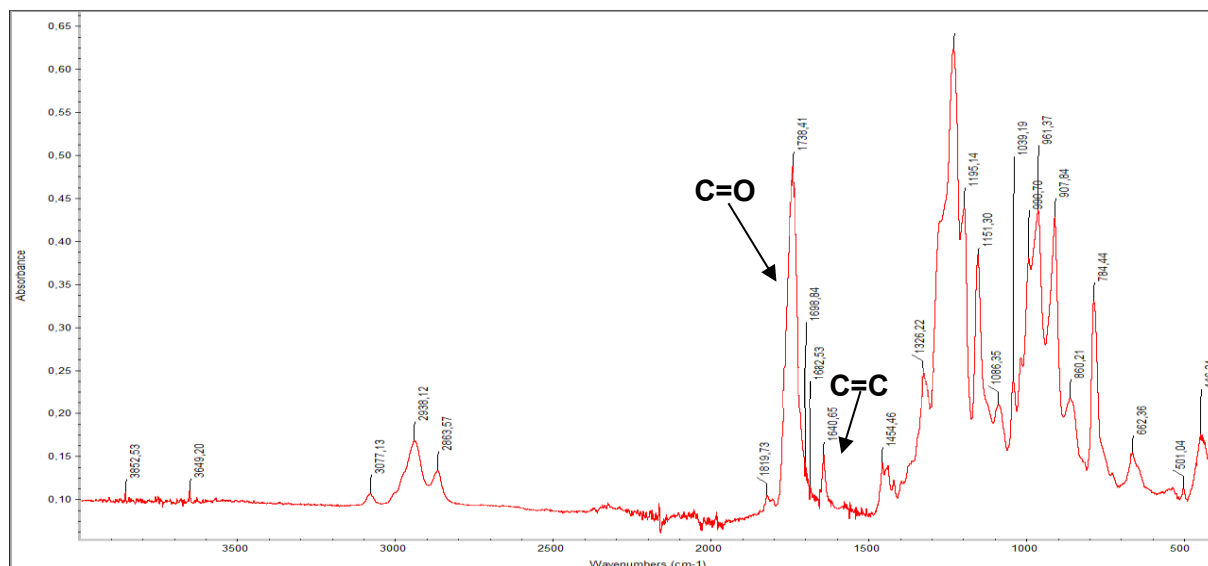
A partir da análise do espectro RMN <sup>1</sup>H (**Figura 3.7**), é possível observar-se um multiplete a  $\delta = 5,79 - 5,74$  ppm que é atribuído aos prótons olefínicos **C**. De seguida, os mutipletos a  $\delta = 5,11 - 4,99$  ppm e  $\delta = 4,91 - 4,76$  ppm são atribuídos aos prótons assinalados como **D** e **A**, respetivamente. Na zona entre 3,5 - 4,0 ppm pode observar-se a presença vestigial (<1%) dos prótons éter **B**. Por último, na zona compreendida entre  $\delta = 2,43$  ppm – 1,52 ppm observam-se os sinais correspondentes ao anel de ciclohexilo.



**Figura 3.8** – Espectro de RMN <sup>13</sup>C do carbonato de poli(4-vinilciclohexeno), obtido em CDCl<sub>3</sub>.

No espectro RMN <sup>13</sup>C (**Figura 3.8**), é possível observar um grupo de sinais na região  $\delta = 153$  ppm atribuído à ressonância do carbono **E** do grupo carbonato. A  $\delta = 141$  e 113 ppm observam-se os sinais atribuídos aos carbonos olefínicos, **C** e **D** respectivamente. A a  $\delta = 73$  ppm observa-se o carbono **A** (C-O) e na região compreendida entre  $\delta = 39$  e 25 ppm, observam-se os sinais atribuídos aos carbonos alquílicos do anel de ciclohexilo.

O polímero obtido, o carbonato de poli(4-vinilciclohexeno) foi ainda caracterizado por espectroscopia de infravermelho (**Figura 3.9**). No espectro, é possível observar-se as bandas de absorção a 1640 cm<sup>-1</sup>, correspondentes às vibrações de alongamento C=C, assim como uma banda a 1738 cm<sup>-1</sup>, correspondente à vibração alongamento C=O, comprovando deste modo a presença dos grupos vínilio e carbonato, respectivamente.



**Figura 3.9** – Espectro de FTIR obtido para o poli(4-ciclohexeno carbonato).

Em suma, a aplicação do catalisador **CAT 5** (CrCl-*p*CF<sub>3</sub>TPP) na reação de adição de CO<sub>2</sub> ao 1,2-epóxi-4-vinilciclohexeno permitiu obter um policarbonato contendo ligações vinilo, que poderão ser posteriormente funcionalizadas de forma a obter polímeros multifuncionalizados, para diversas aplicações.

### 3.4. Conclusões e perspectivas futuras

Neste capítulo apresentam-se os estudos de avaliação catalítica de duas novas famílias de catalisadores do tipo metaloftalocianina, em reações de adição de CO<sub>2</sub> a epóxidos, incluindo um epóxido terminal monossustituído, o óxido do estireno, e um epóxido dissustituído cíclico, o óxido de ciclohexeno.

Relativamente à primeira família de catalisadores, as metaloftalocianinas derivadas de monoterpenos, estas demonstraram ser moderadamente ativas (conversões entre 50-60%) na reação de adição de CO<sub>2</sub> ao óxido de estireno, tendo conduzido a 100% seletividade para a formação de carbonatos cíclicos. Foi possível observar-se um efeito significativo do metal central na atividade catalítica, obtendo-se os melhores resultados com as metaloftalocianinas de Zn(II), usando PPnCl como co-catalisador (conversão de 63%, em 24 h, TON = 900). Como esperado, não se observou efeito da estrutura do monoterpeno nas posições periféricas do catalisador.

Na mesma reação, foi testada a metaloftalocianina bifuncional de Al(III) derivada de imidazol, tendo esta apresentado atividade catalítica superior, com 67% de conversão em 24 h (TON = 957), também com 100% de seletividade para carbonatos cíclicos, não sendo necessária a adição de co-catalisador. O carbonato cíclico obtido foi caracterizado por RMN <sup>1</sup>H e RMN <sup>13</sup>C.

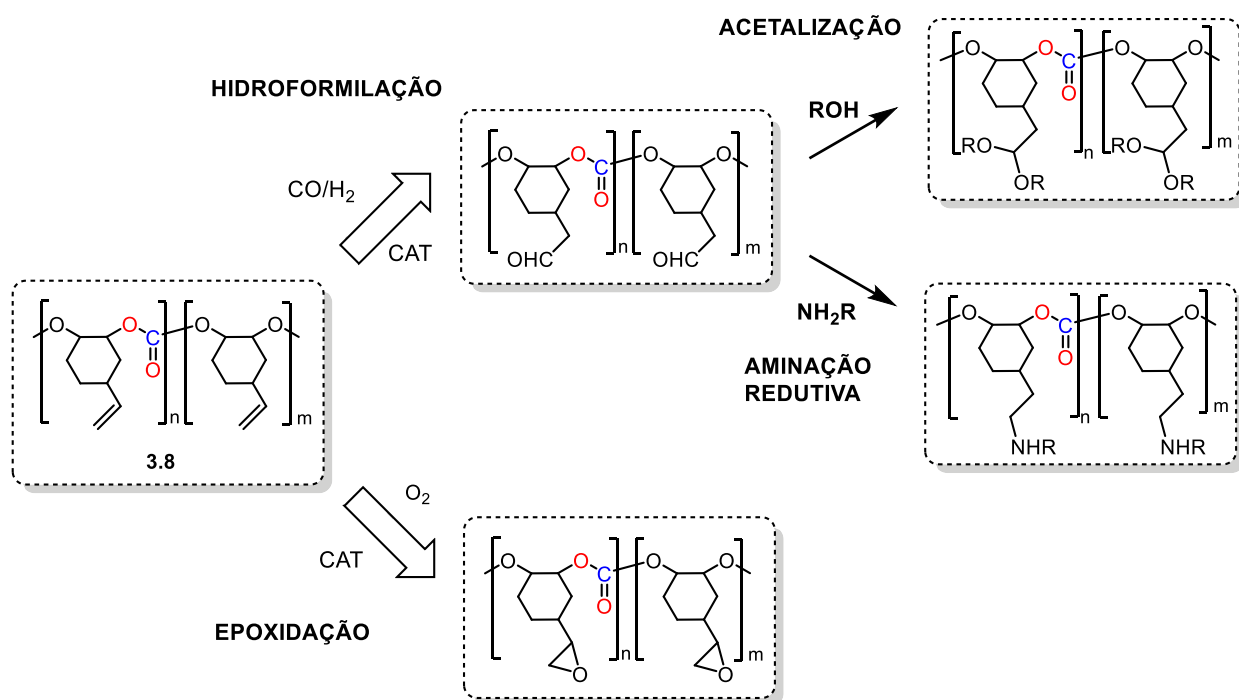
Relativamente à reação de adição de CO<sub>2</sub> ao óxido de ciclohexeno, as metaloftalocianinas bifuncionais derivadas de imidazol foram as únicas ativas, tendo conduzido à formação seletiva de polímero (conversões entre 37-75%). Aqui, foi possível observar-se um efeito do solvente, sendo que quando se usou metanol como solvente, usando o **CAT 4c** (Pc Al-imidazol), a conversão foi ligeiramente inferior (37%) à obtida usando o mesmo sistema catalítico, na ausência de solvente (48%). Posteriormente, na presença de co-catalisador (NaCl), e de acetonitrilo como solvente, o catalisador **CAT 4c** (Pc Al-imidazol) obteve uma conversão de 80% em 24 h, superior àquela obtida com o catalisador Zn (II) bifuncional derivado de imidazol **CAT 3c** (Pc Zn-imidazol) (42%).

No entanto, usando as metaloftalocianinas bifuncionais, verificou-se a formação maioritária de ligações éter nos polímeros, o que nos leva a concluir que ocorre maioritariamente a reação de homopolimerização do epóxido, não ocorrendo a incorporação de CO<sub>2</sub> nos produtos finais. Os polímeros obtidos foram caracterizados recorrendo a técnicas de RMN <sup>1</sup>H, RMN <sup>13</sup>C e GPC. Os polímeros obtidos apresentaram massa molecular compreendida entre 19390-

29126 g mol<sup>-1</sup>, e polidispersividade entre 2.541-3.776, concluindo-se que a presença de co-catalisador conduz à formação de polímeros com maior massa molecular.

Com vista à obtenção de um policarbonato funcionalizado, a reação de copolimerização entre CO<sub>2</sub> e 1,2-epóxi-4-vinilciclohexeno foi efetuada usando um catalisador do tipo metaloporfirina de crómio(III) **CAT 5** (CrCl-*p*-CF<sub>3</sub>TPP), tendo-se obtido uma conversão de 100% em 24 h e 100% de seletividade para a formação de policarbonatos, com uma percentagem de incorporação de CO<sub>2</sub> de 99%. O policarbonato foi caracterizado por RMN <sup>1</sup>H e RMN <sup>13</sup>C.

Os resultados obtidos permitem abrir novas perspetivas relativamente à preparação de novos materiais poliméricos polifuncionalizados, contendo grupos formilo, acetal, amina e epóxido, a partir de reações sequencias de hidroformilação/acetalização, hidroformilação/aminação redutiva e epoxidação, respetivamente (**Esquema 3.9**).



**Esquema 3.9** – Possíveis vias de preparação de novos materiais poliméricos polifuncionalizados.

### 3.5. Referências

- 
- [1] Anderson T. S. e Kozak C. M. (2019). Ring-opening polymerization of epoxides and ring-opening copolymerization of CO<sub>2</sub> with epoxides by a zinc amino-bis(phenolate) catalyst. *European Polymer Journal*. **120**: 1-6.
- [2] Kozak C. M., Ambrose K. e Anderson T.S. (2018). Copolymerization of carbon dioxide and epoxides by metal coordination complexes. *Coordination Chemistry Reviews*. **376**: 565-587.
- [3] Liu Q., Wu L. P., Jackstell R. e Beller M. (2015). Using carbon dioxide as a building block in organic synthesis. *Nature Communications*. **6**: 1-15.
- [4] Grondin J., Aupetit C. e Tassaing T. (2019). A Rational Investigation of the Lewis Acid-Promoted Coupling of Carbon Dioxide with Cyclohexene Oxide: Towards CO<sub>2</sub>-Sourced Polycyclohexene Carbonate under Solvent- and Cocatalyst-Free Conditions. *C-Journal of Carbon Research*. **5**(3): 1-15.
- [5] Cuesta-Aluja L., Castilla J., Masdeu-Bulto A. M., Henriques C. A., Calvete M. J. F. e Pereira M. M. (2016). Halogenated meso-phenyl Mn(III) porphyrins as highly efficient catalysts for the synthesis of polycarbonates and cyclic carbonates using carbon dioxide and epoxides. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*. **423**: 489-494.
- [6] Milani J. L.S., Meireles A. M., Bezerra W. A., Martins D. C. S., Cangussu D. e das Chagas R. P. (2019). Mn-III Porphyrins: Catalytic Coupling of Epoxides with CO<sub>2</sub> under Mild Conditions and Mechanistic Considerations. *ChemCatChem*. **11**(17): 4393-4402.
- [7] dela Cruz J. A. B., Ruamps M., Arco S. e Hung C. H. (2019). Ni and Pd N-confused porphyrin complexes as catalysts for the synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO<sub>2</sub>. *Dalton Transactions*. **48**(22): 7527-7531.
- [8] Milani J. L. S., Meireles A. M., Cabral B. N., Bezerra W. D., Martins F. T., da Silva Martins D. C., e das Chagas R. P. (2019). Highly active Mn(III) meso-tetrakis(2,3-dichlorophenyl) porphyrin catalysts for the cycloaddition of CO<sub>2</sub> with epoxides. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*. **30**: 100-106.
- [9] Srivastava R., Bennur T. H. e Srinivas D. (2005). Factors affecting activation and utilization of carbon dioxide in cyclic carbonates synthesis over Cu and Mn peraza macrocyclic complexes. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*. **226**(2): 199-205.
- [10] Boroujeni M. B., Laeini M. S., Nazeri M. T., e Shaabani A. (2019). A Novel and Green In Situ Strategy for the Synthesis of Metallophthalocyanines on Chitosan and Investigation Their Catalytic Activity in the CO<sub>2</sub> Fixation. *Catalysis Letters*. **149**(8): 2089-2097.
- [11] Lu X. B., Wang H. e He R. (2002). Aluminum phthalocyanine complex covalently bonded to MCM-41 silica as heterogeneous catalyst for the synthesis of cyclic carbonates. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*. **186**(1-2): 33-42.
- [12] Yi J. J., Sun S., Li Z. L., Gao X. Y., Sun X. Z., Wang N. e Li J. (2020). Pyridinium-functionalized metalloporphyrins as bifunctional catalysts for cycloaddition of epoxides and carbon dioxide. *Applied Organometallic Chemistry*. **34**(3): 1-7.
- [13] Zhang T., Wang X. F., Huang X. L., Liao Y. N. e Chen J. Z. (2016). Bifunctional catalyst of a metallophthalocyanine-carbon nitride hybrid for chemical fixation of CO<sub>2</sub> to cyclic carbonate. *RSC Advances*. **6**(4): 2810-2818.
- [14] Carrilho R. M. B., Dias L. D., Rivas R., Pereira M. M., Claver C. e Masdeu-Bulto A. M. (2017). Solventless Coupling of Epoxides and CO<sub>2</sub> in Compressed Medium Catalysed by Fluorinated Metalloporphyrins. *Catalysts*. **7**(7): 1-13.



- 
- [15] Gonzalez A. C. S. (2018). Síntese de metaloporfirinas fluoradas e sua Avaliação catalítica em Reações de Adição de CO<sub>2</sub> a epóxidos. Relatório de Estágio de Licenciatura em Química. Universidade de Coimbra, Coimbra. 25 pp.
- [16] Taherimehr M. e Pescarmona P. P. (2014). Green Polycarbonates Prepared by the Copolymerization of CO<sub>2</sub> with Epoxides. *Journal of Applied Polymer Science*. **131**(21): 1-17.
- [17] Steinbauer J., Kubis C., Ludwig R. e Werner T. (2018). Mechanistic Study on the Addition of CO<sub>2</sub> to Epoxides Catalyzed by Ammonium and Phosphonium Salts: A Combined Spectroscopic and Kinetic Approach. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. **6**(8): 10778-10788.
- [18] Lu X. B. e Darensbourg D. J. (2012). Cobalt catalysts for the coupling of CO<sub>2</sub> and epoxides to provide polycarbonates and cyclic carbonates. *Chemical Society Reviews*. **41**(4): 1462-1484.
- [19] Kember M. R., Buchard A. e Williams C. K. (2011). Catalysts for CO<sub>2</sub>/epoxide copolymerisation. *Chemical Communications*. **47**(1): 141-163.
- [20] Hu Y. Y., Peglow S., Longwitz L., Frank M., Epping J. D., Brueser V. e Werner T. (2020). Plasma-Assisted Immobilization of a Phosphonium Salt and Its Use as a Catalyst in the Valorization of CO<sub>2</sub>. *ChemSusChem*. **13**(7): 1825-1833.
- [21] Comes A., Fiorilli S. e Aprile C. (2020). Multifunctional heterogeneous catalysts highly performing in the conversion of carbon dioxide: Mechanistic insights. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*. **37**: 213-221.
- [22] Perez-Perez J., Hernandez-Balderas U., Martinez-Otero D. e Jancik V. (2019). Bifunctional silanol-based HBD catalysts for CO<sub>2</sub> fixation into cyclic carbonates. *New Journal of Chemistry*. **43**(47): 18525-18533.
- [23] Ugale B., Kumar S., Kumar T. J. D. e Nagaraja C. M. (2019). Environmentally Friendly, Co-catalyst-Free Chemical Fixation of CO<sub>2</sub> at Mild Conditions Using Dual-Walled Nitrogen-Rich Three-Dimensional Porous Metal-Organic Frameworks. *Inorganic Chemistry*. **58**(6): 3925-3936.
- [24] Martinez J., de la Cruz-Martinez F., Gaona M. A., Pinilla-Penalver E., Fernandez-Baeza J., Rodriguez A. M., Castro-Osma J. A., Otero A. e Lara-Sanchez A. (2019). Influence of the Counterion on the Synthesis of Cyclic Carbonates Catalyzed by Bifunctional Aluminum Complexes. *Inorganic Chemistry*. **58**(5): 3396-3408.
- [25] Koinuma H. e Hirai H. (1977). Copolymerization of Carbon Dioxide and some Oxiranes by Organoaluminium Catalysts. *Makromolekulare Chemie*. **178**(5): 1283-1294.
- [26] Sugimoto H., Ohtsuka H. e Inoue S. (2005). Alternating copolymerization of carbon dioxide and epoxide catalysed by an aluminum Schiff base-ammonium salt system. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. **43**(18): 4172-4186.
- [27] a) Wu W., Sheng X. F., Qin Y. S., Qiao L., Miao Y., Wang X. H. e Wang F. S. (2014). Bifunctional aluminum porphyrin complex: Soil tolerant catalyst for copolymerization of CO<sub>2</sub> and Propylene Oxide. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. **52**(16):2346-2355. b) Sheng X. F., Wu W., Qin Y. S., Wang X. H. e Wang F. S. (2015). Efficient synthesis and stabilization of poly-(propylene carbonate) from delicately designed bifunctional aluminum porphyrin complexes. *Polymer Chemistry*. **6**(26): 4719-4724.
- [28] Nishioka K., Goto H. e Sugimoto H. (2012). Dual Catalyst System for Asymmetric Alternating Copolymerization of Carbon Dioxide and Cyclohexene Oxide with Chiral Aluminum Complexes: Lewis Base as Catalyst Activator and Lewis Acid as Monomer Activator. *Macromolecules*. **45**(20): 8172-8192.
- [29] Zhang D., Zhang H., Hadjichristidis N., Gnanou Y. e Feng X. (2016). Lithium-Assisted Copolymerization of CO<sub>2</sub>/Cyclohexene Oxide: A Novel and Straightforward Route to Polycarbonates and Related Block Copolymers. *Macromolecules*. **49**(7): 2484-2492.

- [30] Ikpo N., Barbon S. M., Drover M. W., Dawe L. N. e Kerton F. M. (2012). Aluminum Methyl and Chloro Complexes bearing Monoanionic Aminephenolate ligands: Synthesis, characterization and use in Polymerizations. *Organometallics*. **31**(23): 8145-8158.
- [31] Alassmy Y. A. e Pescarmona P. P. (2019). The Role of Water Revisited and Enhanced: A Sustainable Catalytic System for the Conversion of CO<sub>2</sub> into Cyclic Carbonates under Mild Conditions. *ChemSusChem*. **12**(16): 3856-3863.
- [32] Darensbourg D. J. e Fitch S. B. (2008). An Exploration of the Coupling Reactions of Epoxides and Carbon Dioxide Catalysed by Tetramethyltetraazaannulene Chromium(III) Derivatives: Formation of Copolymers versus Cyclic Carbonates. *Inorganic Chemistry*. **47**(24): 11868-11878.

## CAPÍTULO 4

---

### *Experimental*

---

Nesta secção é fornecida toda a informação relativa aos reagentes e solventes, técnicas e instrumentação utilizadas no decorrer deste trabalho assim como os procedimentos de síntese e de reações de catálise e a caracterização completa dos compostos químicos sintetizados.

#### **4.1. Solventes e reagentes**

Todos os reagentes e solventes foram adquiridos da *Sigma-Aldrich* (Portugal), tendo sido utilizados com o grau de pureza descrito pelo fornecedor. Os solventes usados nas reações de síntese foram, sempre que necessário, purificados ou secos de acordo com os métodos descritos na literatura.<sup>1</sup> Para os estudos fotoquímicos usaram-se solventes de grau espectroscópicos. Os reagentes sensíveis ao ar e humidade foram manipulados usando técnicas de *Schlenk*, sob atmosfera de azoto ou de árgon, num sistema de vácuo. Todo o material de vidro foi seco numa estufa a 100°C.

#### **4.2. Técnicas e instrumentação**

##### **I. Cromatografia de camada fina**

As análises de cromatografia em camada fina (TLC, do inglês *Thin Layer Chromatography*) foram efetuadas em placas *ALUGRAM® Xtra SIL G* da *Machery-Nagel* com revelação UV<sub>254</sub>. O eluente utilizado variou em função da polaridade dos compostos em análise.

##### **II. Cromatografia em coluna**

Para a separação dos compostos por cromatografia de adsorção em coluna, utilizou-se como fase estacionária gel sílica 60 (*Sigma-Aldrich*). O eluente variou em função da polaridade dos compostos pretendidos.

##### **III. Cromatografia flash**

Foi utilizado um equipamento PuriFlash XS 420® Interchim, equipado com coluna PuriFlash SI-HP F0004 (15µm) e um detetor DAD (do inglês *“Diode-array detector”*), do Departamento de Química da FCTUC. O eluente utilizado variou em função da polaridade dos compostos a isolar.

#### **IV. Cromatografia de permeação em gel (GPC)**

As medições de cromatografia de permeação em gel (GPC) foram realizadas no Departamento de Química da Universitat Rovira i Virgili (URV, Tarragona, Espanha) foram realizadas em tolueno, usando um método comparativo com padrões de poliestireno, num aparelho Millipore-Waters 510 HPLC Pump (Mildford, MA, EUA), e usando um sistema de coluna tri-série (MZ-Gel 100 Å, MZ-Gel 1000 Å, MZ-Gel 10.000 Å colunas lineares, Millipore-Waters, Milford, MA, EUA) com um detector UV (ERC-7215) e IV (ERC-7515a, Millipore-Waters, Milford, MA, EUA). O software usado para obter os dados foi o NTEqGPC 5.1 (Millipore-Waters, Milford, MA, EUA). As amostras foram preparadas dissolvendo 5 mg do copolímero em 2 ml de tolueno (grau HPLC).

#### **V. Cromatografia gasosa (GC)**

A cromatografia gasosa foi realizada num aparelho Agilent-7820<sup>a</sup> equipado com uma coluna capilar apolar HP-5 (5% difenil e 95% dimetilpolisiloxano), com 30 m de comprimento e 0,32 mm de diâmetro interno, com detetor FID, existente no Departamento de Química da Universidade de Coimbra.

#### **VI. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear**

Os espectros de ressonância magnética nuclear de protão (<sup>1</sup>H) e de carbono (<sup>13</sup>C) foram obtidos num espectrómetro Buker Avance 400 (400.13 MHz e 100.61 MHz, respetivamente) do Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra. Os desvios químicos ( $\delta$ ) são expressos em partes por milhão (ppm) e as constantes de acoplamento ( $J$ ) em hertz (Hz). O padrão interno utilizado tanto para o RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C é o tetrametilsilano (TMS) ( $\delta=0,00$  ppm) usando os solventes deuterados apropriados descritos em detalhe na caracterização de cada composto.

#### **VII. Espectroscopia de infravermelho (IV)**

Os espetros de infravermelho no intervalo 4000-600 cm<sup>-1</sup> foram obtidos num espectrómetro *FTIR Nicolet Nexus 670*, sendo prensados em camadas finas (10-20 mg cm<sup>-2</sup>) e aquecidos numa célula de vidro de infravermelho desde a temperatura ambiente até 150°C (taxa de aquecimento de 5°C/min) durante 1h30m sob vácuo, antes da aquisição dos espetros no modo de transmissão.

### VIII. Espectroscopia de absorção de UV-Vis

Os espectros de UV-Vis foram adquiridos num espectrofotómetro Scimadzu 2100 ou Hitachi U-2010 utilizando uma célula de quartzo Hellma Analytics com um comprimento ótico de 1 cm. A determinação dos coeficientes de absorvidade molar ao comprimento de onda de absorção máximo ( $\epsilon_{\lambda_{\text{máx}}}$ ) foi efetuada a partir da lei de Beer-Lambert, que estabelece uma proporcionalidade direta entre a absorvância de uma amostra ( $A$ ) e a sua concentração ( $c$ ), absorvidade molar ( $\epsilon$ ) e percurso ótico ( $l$ ):

$$A = \epsilon lc$$

Para cada determinação, foram preparadas duas soluções-mãe com ~1 mg e ~2 mg de amostra, tendo sido preparadas entre 5-6 soluções-filha por diluição, com concentrações na ordem dos  $10^{-6}$  a  $10^{-5}$  ( $A = 0,1$  a  $1$ ). O ajuste linear dos pontos experimentais obtidos foi feito com recurso ao *OriginPro 2018*.

### IX. Espectroscopia de fluorescência e fosforescência

Os espectros de fluorescência e de fosforescência foram obtidos num espectrofotómetro Horiba-Jobin-Ivon Fluorolog 322, presente no Laboratório de Espectroscopia do Departamento de Química da Universidade de Coimbra.

### X. Espectrometria de massa

Os espectros de massa obtidos por ionização em *electrospray* (ESI) foram efetuados num espectrómetro Bruker Microtof pela Unidade de Massas e Proteómica – Universidade de Santiago de Compostela, Espanha. Os espectros de massa obtidos por ionização por impacto eletrónico (EI) foram efectuados num Autospec Micromass pela Unidade de Massas e Proteómica – Universidade de Santiago de Compostela, Espanha. Os espectros de massa obtidos por MALDI-TOF foram realizados na Unidade de Massas e Proteómica da Universidade de Santiago de Compostela (Espanha) num espectrómetro Bruker Microtof.

### XI. Análise elementar

As análises elementares de carbono, hidrogénio e azoto foram medidas num aparelho EA1108-CHNS-O Fisons Instruments, pertencente ao Departamento de Química da Universidade de Coimbra.

## XII. Polarimetria

A rotação específica ( $\alpha$ ) foi medida num polarímetro elétrico Optical Activity AA-5, pertencente ao Departamento de Química da Universidade de Coimbra.

## XIII. Ultrassons

As reações efetuadas em banho com irradiação de ultrassons foram conduzidas num aparelho Bandelin Sonorex RK 100H, do Departamento de Química da FCTUC.

## XIV. Micro-ondas

As reações assistidas por irradiação micro-ondas foram realizadas num equipamento micro-ondas *CEM Discover*<sup>®</sup> SP. do Departamento de Química da FCTUC. Foram usados tubos de vidro apropriados para o efeito com capacidade de 10 ml.

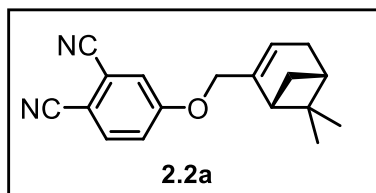
### 4.3. Síntese e caracterização dos catalisadores

#### 4.3.1. Síntese de precursores ftalonitrilo

##### **4-(((1*R*,5*S*)-6,6-dimetilbicyclo[3.1.1]hept-2-en-2-il)metoxi)ftalonitrilo (2.2a)**

Num balão de fundo redondo de 100 ml adicionou-se o 4-nitroftalonitrilo **2.1** (2,08 g, 12 mmol) a uma solução de (1*R*)-(-)-mirtenol (2,74 g, 18 mmol) e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (9,82 g, 71 mmol) em DMF (40 ml). A mistura reacional foi deixada em agitação, a 65°C, sob aquecimento convencional num banho de parafina ( $\Delta$ ) durante 18 h. As sínteses assistidas por irradiação de ultrassons (US) ou de micro-ondas (MW) foram conduzidas em menor escala. Usando irradiação de ultrassons (US), dissolveu-se o 4-nitroftalonitrilo **2.1** (0,104 g, 0,60 mmol), (1*R*)-(-)-mirtenol (0,137 g, 0,90 mmol) e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0,490 g, 3,55 mmol) em DMF (2 ml) e deixou-se a mistura reacional a 65°C durante 4,5 h. Relativamente à síntese assistida por irradiação de micro-ondas (MW), dissolveu-se o 4-nitroftalonitrilo **2.1** (0,035 g, 0,20 mmol), (1*R*)-(-)-mirtenol (0,046 g, 0,30 mmol) e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0,160 g, 1,18 mmol) em DMF (0,7 ml) e deixou-se a mistura reacional a 65°C, P= 50 W durante 5 h. O progresso da reação foi analisado por TLC usando como eluente diclorometano:*n*-hexano (3:1). Após o consumo total do precursor de partida, foi adicionado gelo (400 g) à mistura reacional até ocorrer formação de precipitado. O precipitado foi extraído com clorofórmio (3 x 40 ml) e acetato de etilo (3 x 40 ml). A fração orgânica extraída foi seca usando MgSO<sub>4</sub> anidro, filtrada e evaporados os solventes. O composto foi purificado por coluna cromatográfica usando diclorometano:*n*-hexano (3:1) como

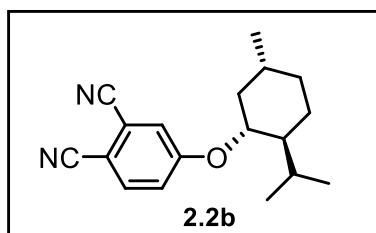
eluente, obtendo-se o composto **2.2a**. Foram obtidos 2,539 g de um sólido branco ( $\eta = 76\%$ , aquecimento convencional); 0,124g ( $\eta = 74\%$ , US); 0,026 g ( $\eta = 46\%$ , MW).



**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 7,70 (d,  $J = 8,8$  Hz, 1H); 7,28 (d,  $J = 2,6$  Hz, 1H); 7,21 (dd,  $J = 8,8, 2,6$  Hz, 1H); 5,67 (m, 1H); 4,52 (s, 2H); 2,44 (m, 1H); 2,33 (m, 2H); 2,20 (td,  $J = 5,6, 5,6, 1,2$  Hz, 1H); 2,15 (m, 1H); 1,31 (s, 3H); 1,16 (d,  $J = 8,8$  Hz, 1H); 0,82 (s, 3H). **RMN <sup>13</sup>C (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 162,1; 142,1; 135,2; 122,8; 120,2; 119,8; 117,3; 115,9; 115,4; 107,1; 71,8; 43,2; 40,7; 38,2; 31,6; 31,4; 26,1; 21,2. **MS (ESI):** m/z obtido 279,07 [M+H]<sup>+</sup>; calculado para [C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O]: 278,14. **Análise elemental:** obtido % C, 77,72; H, 6,85; N, 9,95; calculado para [C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O] % C, 77,67; H, 6,52; N, 10,06. **[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup>:** - 0.35 (c 1.0, 2-MeTHF).

#### 4-(((1R,2S,5R)-2-isopropil-5-metoxilciclohexil)oxi)ftalonitrilo (2.2b)

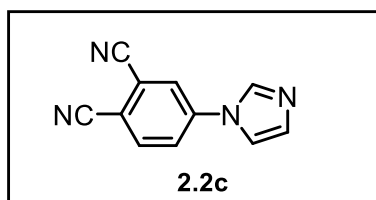
O composto **2.2b** foi sintetizado seguindo o procedimento descrito para **2.2a**, adicionou-se o 4-nitroftalonitrilo **2.1** (2,08 g, 12 mmol a uma solução de (1R,2S,5R)-(-)-mentol (2,81 g, 18 mmol) e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (9,82 g, 71 mmol) em DMF (40 ml), sob aquecimento convencional ( $\Delta$ ) num banho de parafina, a 65°C, durante 18 h. A síntese por irradiação de ultrassons foi conduzida em menor escala, tendo sido adicionado o 4-nitroftalonitrilo **2.1** (0,104 g, 0,60 mmol) a uma solução de (1R,2S,5R)-(-)-mentol (0,141 g, 0,90 mmol) e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0,490 g, 3,55 mmol) em DMF (2 ml), a 65°C, durante 4,5 h. Foram obtidos 2,133 g de um sólido branco ( $\eta = 63\%$ , aquecimento convencional); 0,102 g ( $\eta = 60\%$ , US).



**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 7,68 (d,  $J = 8,8$  Hz, 1H); 7,23 (d,  $J = 2,5$  Hz, 1H); 7,16 (dd,  $J = 8,8, 2,6$  Hz, 1H); 4,13 (m, 1H); 2,13-1,97 (m, 2H); 1,82-1,68 (m, 2H); 1,64-1,44 (m, 2H); 1,18-0,85 (m, 9H); 0,73 (d,  $J = 7,0$  Hz, 3H). **RMN <sup>13</sup>C (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 161,76; 135,43; 120,19; 120,08; 117,65; 115,94; 115,54; 106,62; 79,13; 47,77; 39,58; 34,23; 31,44; 26,34; 23,78; 22,07; 20,66; 16,72. **MS (ESI)** m/z obtido 283,10 [M+H]<sup>+</sup>; calculado para [C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O]: 282,17. **Análise elemental:** obtido % C, 76,68; H, 8,06; N, 9,99; calculado para [C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O] % C, 76,56; H, 7,85; N, 9,92.

**4-(1'H-imidazol-1'-il)ftalonitrilo (2.2c)**

Num balão de fundo redondo de 100 ml adicionou-se o 4-nitroftalonitrilo **2.1** (2,56 g, 14,8 mmol) a uma solução de imidazol (1,26 g, 18,5 mmol) e  $K_2CO_3$  (10,24 g, 74 mmol) em DMF (38 ml). Deixou-se a mistura reacional sob agitação num banho de água à temperatura ambiente durante 48 h. De seguida, a mistura foi filtrada gravitacionalmente tendo o  $K_2CO_3$  ficado retido no funil. Foram adicionados 10 ml de DMF para remover restos de produto adsorvidos ao sal. Foi adicionada uma mistura de água e gelo à mistura reacional até ocorrer formação de precipitado (~200 ml). O precipitado de cor amarelada foi filtrado a vácuo num funil de vidro de placa sinterizada e seco numa estufa a 80°C durante 12 h. Ao precipitado foram adicionados cerca de 50 ml de metanol. A mistura foi aquecida tendo parte do precipitado sido dissolvido. Após arrefecimento, o composto foi novamente filtrado a vácuo usando um funil de vidro de placa sinterizada, seco a 80°C durante 4 h e, finalmente, a vácuo. Foram obtidos 1,78 g (62%) de um sólido amarelado.



**RMN  $^1H$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$  (ppm) = 8,61 (d,  $J$  = 1,9 Hz, 1H); 8,55 (s, 1H); 8,26-8,32 (m, 2H); 8,00 (s, 1H); 7,19 (s, 1H).

**RMN  $^{13}C$  (100.6 MHz, DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$  (ppm) = 140,26; 136,05; 135,75; 130,94; 124,51; 124,09; 117,65; 116,46; 115,65; 115,43; 11,70. **MS (EI):** m/z obtido 194,0591 [ $M$ ] $^+$ ; calculado para [ $C_{11}H_6N_4$ ]: 194,0592.

para [ $C_{11}H_6N_4$ ]: 194,0592.

**4.3.2. Síntese de metaloftalocianinas derivadas de monoterpenos**

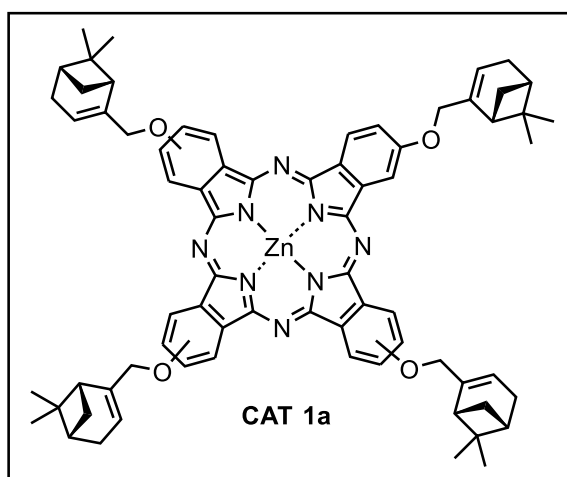
Procedimento geral: Num *Schlenk*, os ftalonitrilos **2.2 a-b** foram dissolvidos numa quantidade mínima de dimetilaminoetanol (DMAE) e de seguida foi adicionado o sal metálico apropriado. As reações foram conduzidas em atmosfera de argón (Ar), em agitação, usando aquecimento convencional ( $\Delta$ ) num banho de parafina (140°C, 7 h), irradiação de ultrassons (US) (75°C, 5 h) e de micro-ondas (MW) (P= 120 W, 140°C, 1 h). O progresso da reação foi monitorado através de TLC, usando como fase móvel uma mistura de diclorometano:acetato de etilo e através de espectroscopia de absorção UV-Vis. Após se observar o consumo total do ftalonitrilo de partida (**2.1**), a mistura reacional foi arrefecida até à temperatura ambiente e de seguida foi adicionada uma mistura de água:metanol (10:1) até ocorrer precipitação. O precipitado foi posteriormente filtrado a vácuo usando um funil de vidro de placa sinterizada e seco em vácuo. O composto foi purificado por cromatografia *flash* usando como gradiente uma mistura de diclorometano:acetato de etilo, iniciando-se com 100% de diclorometano (30 minutos), posteriormente alterou-se, gradualmente, o gradiente para uma mistura de



diclorometano:acetato de etilo (1:1) com um fluxo de 10 ml/min e, finalmente, 100% de acetato de etilo (45 minutos) para se obter o composto desejado.

**[2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(((1R,5S)-6,6-dimetilbicyclo[3.1.1]hept-2-en-2-il)metoxi)ftalocianinato] de zinco (II) (CAT 1a)**

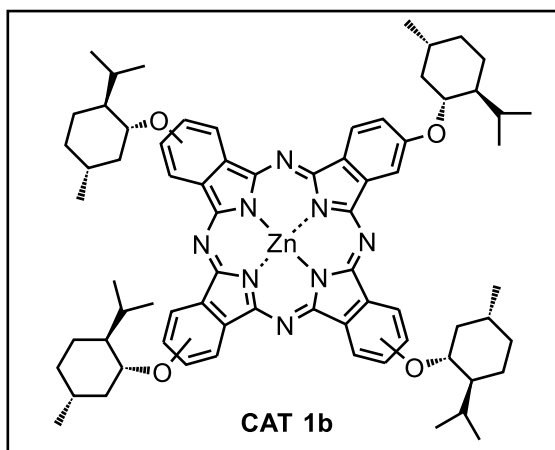
Seguindo o procedimento geral acima descrito, dissolveu-se o ftalonitrilo **2.2a** (0,300 g, 1,08 mmol) e Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (0,079 g, 0,36 mmol) em DMAE (2,5 ml) sob aquecimento convencional ( $\Delta$ ) num banho de parafina (140°C, 7 h). A síntese assistida por irradiação de micro-ondas (MW) foi conduzida em menor escala, dissolvendo-se **2.2a** (0,050 g, 0,18 mmol) e Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (0,013 g, 0,06 mmol) em DMAE (0,4 ml) (P= 120 W, 140°C, 1 h). Após o work-up acima mencionado, purificou-se o composto **CAT 1a** por cromatografia *flash*. Foram obtidos 0,191 g de um sólido verde escuro ( $\eta$  = 60%, aquecimento convencional); 0,031 g ( $\eta$  = 58%, MW).<sup>2</sup>



**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 9,05-8,88 (sl, 4H); 8,70-8,25 (m, 4H); 7,70-7,50 (m, 4H); 6,03-5,81 (sl, 4H); 5,08-4,85 (sl, 8H); 2,68-2,20 (m, 20H); 1,47-1,38 (m, 16H); 1,15-1,02 (sl, 12H). **MS (MALDI-TOF):** m/z obtido 1177,345 [M+H]<sup>+</sup>; calculado para [C<sub>72</sub>H<sub>72</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Zn]: 1176,50. **UV-Vis (2-MeTHF):**  $\lambda_{\text{abs, nm}}$  (M<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) 680 (1,23×10<sup>5</sup>), 614 (2,51×10<sup>4</sup>), 348 (6,67×10<sup>4</sup>).

**[2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(((1R,2S,5R)-2-isopropil-5-metil-ciclohexil)oxi)ftalocianinato] de zinco (II) (CAT 1b)**

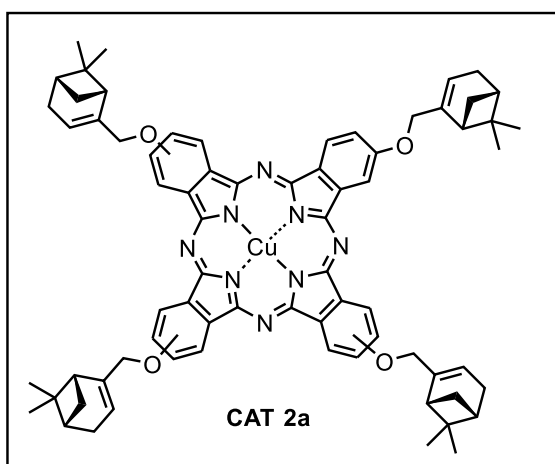
Seguindo o procedimento geral acima descrito, dissolveu-se o ftalonitrilo **2.2b** (0,305 g, 1,08 mmol) e Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (0,079 g, 0,36 mmol) em DMAE (2,5 ml) sob aquecimento convencional ( $\Delta$ ) num banho de parafina (140°C, 7 h). A síntese assistida por irradiação de micro-ondas (MW) foi conduzida em menor escala, dissolvendo-se **2.2b** (0,051 g, 0,18 mmol) e Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (0,013 g, 0,06 mmol) em DMAE (0,4 ml) (P= 120 W, 140°C, 1 h). Após o work-up, purificou-se o composto **CAT 1b** por cromatografia *flash*. Foram obtidos 0,179 g de um sólido verde escuro ( $\eta$  = 56%, aquecimento convencional); 0,028 g ( $\eta$  = 53%, MW).<sup>2</sup>



**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):** δ (ppm) = 7,74 (d, *J* = 8,3 Hz, 4H); 7,30 (d, *J* = 2,2 Hz, 4H); 7,16 (dd, *J* = 8,3 Hz, 2,3 Hz, 4H); 4,19 (m, 4H); 2,18 – 2,05 (m, 8H); 1,79 – 1,72 (m, 8H); 1,64 – 1,43 (m, 12H); 1,15 – 1,08 (m, 8H); 0,93 (t, *J* = 6,9 Hz, 28H); 0,74 (d, *J* = 7,0 Hz, 12H). **MS (MALDI-TOF):** *m/z* obtido 1192,43 [M+H]<sup>+</sup>; calculado para [C<sub>72</sub>H<sub>88</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Zn]: 1192,62. **UV-Vis (2-MeTHF):** λ<sub>abs,nm</sub> (M<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) 679 (1,29×10<sup>5</sup>), 612 (2,62×10<sup>4</sup>), 347 (6,54×10<sup>4</sup>).<sup>2</sup>

**[2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(((1R,5S)-6,6-dimetilbiciclo[3.1.1]hept-2-en-2-il)metoxi)ftalocianinato] de cobre (II) (CAT 2a)**

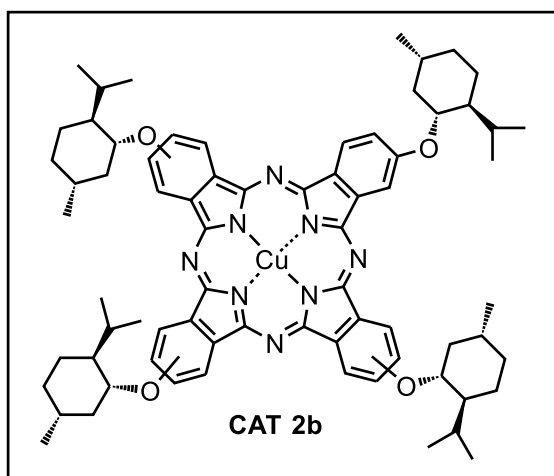
Seguindo o procedimento geral acima descrito, dissolveu-se o ftalonitrilo **2.2a** (0,300 g, 1,08 mmol) e Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (0,072 g, 0,36 mmol) em DMAE (2,5 ml) sob aquecimento convencional (Δ) num banho de parafina (140° C, 7 h). A síntese assistida por irradiação de micro-ondas (MW) foi conduzida em menor escala, dissolvendo-se **2.2a** (0,050 g, 0,18 mmol) e Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (0,012 g, 0,06 mmol) em DMAE (0,4 ml) (P= 120 W, 140°C, 1 h). Após o work-up, purificou-se o composto **CAT 2a** por cromatografia *flash*. Foram obtidos 0,209 g de um sólido azul escuro (η = 66%, aquecimento convencional); 0,033 g (η = 62%, MW).<sup>2</sup>



**Análise elemental:** obtido % C, 67,20; H, 6,44; N, 8,85; calculado para [C<sub>72</sub>H<sub>72</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Cu·6H<sub>2</sub>O] % C, 67,30; H, 6,59; N, 8,72. **MS (MALDI-TOF):** *m/z* obtido 1176,395 [M+H]<sup>+</sup>; calculado para [C<sub>72</sub>H<sub>72</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Cu]: 1175,50. **UV-Vis (2-Me-THF):** λ<sub>abs,nm</sub> (M<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) 678 (1,03×10<sup>5</sup>), 611 (2,94×10<sup>4</sup>), 340 (5,65×10<sup>4</sup>).

**[2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra(((1R,2S,5R)-2-isopropil-5-metil-ciclohexil)oxi)ftalocianinato] de cobre (II) (CAT 2b)**

Seguindo o procedimento geral acima descrito, dissolveu-se o ftalonitrilo **2.1b** (0,565 g, 2,0 mmol) e Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (0,133 g, 0,67 mmol) em DMAE (3,5 ml) sob aquecimento convencional ( $\Delta$ ) num banho de parafina (140°C, 7 h). A síntese assistida por irradiação de micro-ondas (MW) foi conduzida em menor escala, dissolvendo-se **2.1b** (0,051 g, 0,18 mmol) e Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (0,012 g, 0,06 mmol) em DMAE (0,4 ml) (P= 120 W, 140°C, 1 h). Após o work-up, purificou-se o composto **CAT 2b** por cromatografia *flash*. Foram obtidos 0,429 g de um sólido verde escuro ( $\eta$  = 72%, aquecimento convencional); 0,038 g ( $\eta$  = 70%, MW).<sup>2</sup>



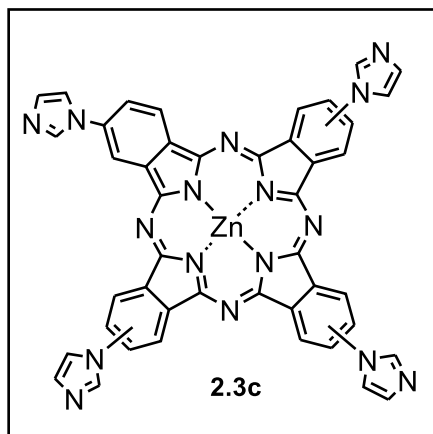
**Análise elemental:** obtido % C, 72,71; H, 7,81; N, 9,13; calculado para [C<sub>72</sub>H<sub>88</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Cu] % C, 72,48; H, 7,43; N, 9,39. **MS (MALDI-TOF):** m/z obtido 1192,34 [M+H]<sup>+</sup>; calculado para [C<sub>72</sub>H<sub>88</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Cu]: 1191,62. **UV-Vis (2-MeTHF):**  $\lambda_{\text{abs, nm}}$  (M<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) 680 (1,74×10<sup>5</sup>), 612 (3,61×10<sup>4</sup>), 342 (7,05×10<sup>4</sup>).

### 4.3.3. Síntese de metaloftalocianinas derivadas de imidazol

#### 4.3.3.1. Síntese das metaloftalocianinas neutras

**[2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra-(1'H-imidazol-1'-il)ftalocianinato] de zinco (II) (CAT 2.3c)**

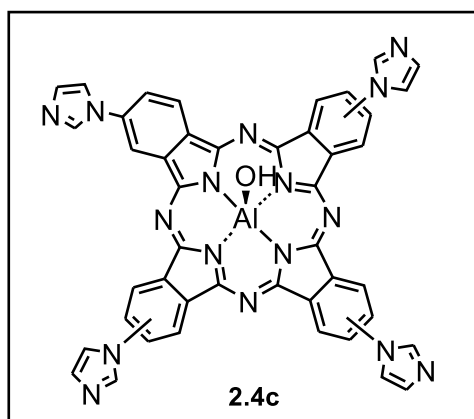
O ftalonitrilo **2.2c** (0,5 g, 2,57 mmol) e Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (0,284 g, 1,29 mmol) foram dissolvidos em DMAE (4 ml). A mistura ficou em agitação a 140°C durante 48 h. Após o arrefecimento até à temperatura ambiente, o produto foi precipitado por adição de cerca de 35 ml de metanol e 4 ml de água. Posteriormente, o precipitado foi filtrado a vácuo num funil de placa sinterizada. Foi feita uma lavagem com 25 ml de água, metanol e diclorometano, por esta ordem. Foram obtidos (0,384 g) de um sólido de cor verde ( $\eta$  = 71%). Os dados de caracterização estão de acordo com a literatura.<sup>3,4</sup>



**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, piridina-d<sub>5</sub>, 80°C):** δ (ppm) = 9,24-9,41 (m, 8H); 8,83-8,91 (m, 4H); 8,06-8,31 (m, 8H); 7,76 (d, *J* = 10,3 Hz, 4H). **MS (ESI-TOF):** *m/z* obtido 841,1735 [M+H]<sup>+</sup>; calculado para [C<sub>44</sub>H<sub>25</sub>N<sub>16</sub>Zn]: 841,1740. **UV-Vis (DMSO):** λ<sub>abs</sub>,nm (M<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) 682 (7,1×10<sup>4</sup>), 616 (1,3×10<sup>4</sup>), 358 (2,5×10<sup>4</sup>).

#### [2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra-(1'-H-imidazol-1'-il)ftalocianinato] de alumínio (III) (2.4c)

O ftalonitrilo **2.2c** (0,5 g, 2,57 mmol) e AlCl<sub>3</sub> (0,171 g, 1,28 mmol) foram dissolvidos em 1-cloronaftaleno (5,0 ml). A mistura ficou em agitação a 240°C durante 7 h sob atmosfera de N<sub>2</sub>. Após o arrefecimento até à temperatura ambiente, o produto foi precipitado por adição de cerca de 50 ml de diclorometano. Posteriormente, o precipitado foi filtrado a vácuo num funil de placa sinterizada. Foi feita uma lavagem com 20 ml de acetona, água, acetona e diclorometano, por esta ordem. Foram obtidos 0,316 g de um sólido de cor verde (η = 60%). Os dados de caracterização estão de acordo com a literatura.<sup>3,4</sup>



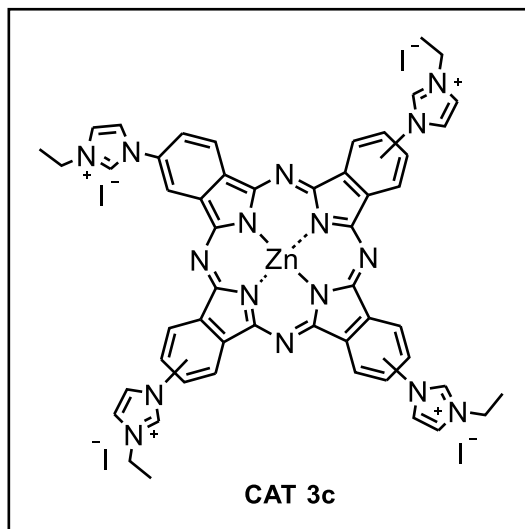
**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):** δ (ppm) = 10,00 (s, 4H); 9,82 (m, 4H); 9,29 (m, 4H); 8,86 (m, 4H); 8,54 (m, 4H); 7,60 (s, 4H). **MS (ESI-TOF):** *m/z* obtido 821,2285 [M+H]<sup>+</sup>; calculado para [C<sub>44</sub>H<sub>26</sub>N<sub>16</sub>OAl]: 821,22909. **UV-Vis (DMSO):** λ<sub>abs</sub>,nm (M<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) 693 (1,8×10<sup>5</sup>), 624 (3,5×10<sup>4</sup>), 364 (7,0×10<sup>4</sup>).

#### 4.3.3.2. Tetracationização das metaloftalocianinas derivadas de imidazol

Procedimento geral: As metaloftalocianinas **2.3c** e **2.4c** foram dissolvidas em DMF e adicionaram-se 10-100 equivalentes de agente alquilante (iodoetano). Ao longo de 48 h foram adicionados faseadamente 10-300 equivalentes adicionais. Após o fim da reação, o crude foi precipitado, filtrado sob vácuo e seco.

**Iodeto de [[2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra-(3'-etil-1'H-imidazol-1'-il)ftalocianinato] de zinco (II)] (CAT 3c)**

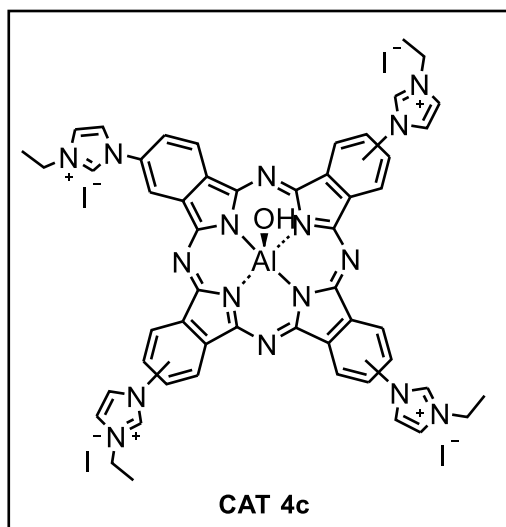
À semelhança do procedimento geral acima descrito, dissolveu-se **2.3c** (0,1 g, 0,119 mmol) e iodoetano (1 ml, 12 mmol) em DMF (4 ml). A mistura ficou em agitação a 75°C, durante 48 h. Ao longo do tempo de reação, foram adicionados, faseadamente, 3 ml (24 mmol) de iodoetano. O crude foi precipitado em diclorometano (~40 ml). Foram obtidos 0,096 g de um sólido de cor verde ( $\eta = 55\%$ ). Os dados de caracterização estão de acordo com a literatura.<sup>3,4</sup>



**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 10,10-10,50 (m, 4H); 9,05-9,80 (m, 4H); 8,50-9,00 (m, 8H); 8,08-8,44 (m, 8H); 4,45 (sl, 8H); 1,62 (sl, 12H). **MS (MALDI-TOF):** m/z obtido 1337,0397 [M-I]<sup>+</sup>; calculado para [C<sub>52</sub>H<sub>44</sub>I<sub>3</sub>N<sub>16</sub>Zn]: 1337,0344. **UV-Vis (DMSO):**  $\lambda_{\text{abs, nm}}$  (M<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) 677 (2,8×10<sup>5</sup>), 611 (4,4×10<sup>4</sup>), 354 (7,4×10<sup>4</sup>).

**Iodeto de [[2(3),9(10),16(17),23(24)-tetra-(3'-etil-1'H-imidazol-1'-il)ftalocianinato] de alumínio (III)] (CAT 4c)**

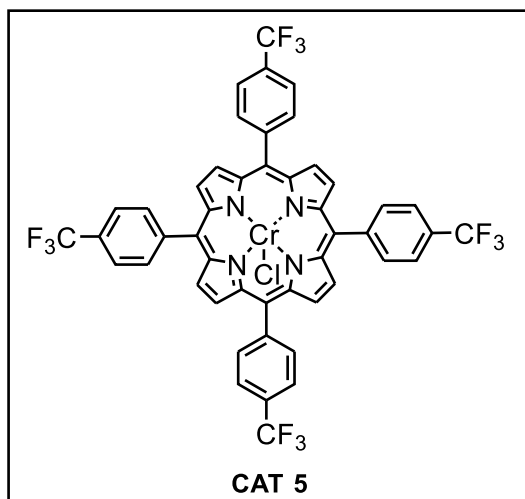
Seguindo o procedimento geral acima descrito, dissolveu-se **2.4c** (0,12 g, 0,14 mmol) e iodoetano (1 ml, 12 mmol) em DMF (1 ml). A mistura ficou em agitação a 80°C sob atmosfera de N<sub>2</sub>, durante 48 h. Ao longo do tempo de reação, foram adicionados, faseadamente, 3 ml (24 mmol) de iodoetano. O crude foi precipitado em diclorometano (~20 ml). Foram obtidos 0,165 g de um sólido de cor verde ( $\eta = 82\%$ ). Os dados de caracterização estão de acordo com a literatura.<sup>3,4</sup>



**RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$  (ppm) = 10,53 (m, 4H); 10,21-10,32 (m, 4H); 9,99 (m, 4H); 8,98 (m, 8H); 8,37 (s, 4H); 4,54 (q,  $J = 7,3$  Hz, 8H); 1,73 (t,  $J = 7,3$  Hz, 12H). **MS (MALDI-TOF):** m/z obtido 1061,2698  $[\text{M}-3\text{I}-2\text{H}]^+$ ; calculado para  $[\text{C}_{52}\text{H}_{43}\text{I}_{16}\text{AlO}]$ : 1061,26603. **UV-Vis (DMSO):**  $\lambda_{\text{abs, nm}}$  ( $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) 680 ( $1,7 \times 10^5$ ), 616 ( $3,0 \times 10^4$ ), 357 ( $7,0 \times 10^4$ ).

#### 4.3.4. Síntese de cloreto de [5,10,15,20-tetra-(4-(trifluorometil)fenil)porfirinato de crômio(III) (CrCl- $p\text{CF}_3\text{TPP}$ ) (CAT 5)

A metaloporfirina **CAT 5** foi sintetizada em dois passos: primeiro sintetizou-se a porfirina livre através da adição do pirrol ao aldeído. De seguida, dissolveu-se a porfirina de base livre (5,10,15,20-tetra-(4-(trifluorometil)fenil)porfirina ( $p\text{-CF}_3\text{TPP}$ )) (0,5 g, 0,564 mmol), previamente sintetizada<sup>5,6</sup>, em DMF (10 ml) e deixou-se em refluxo até atingir 170°C. De seguida, adicionou-se o  $\text{CrCl}_2$  (0,111 g, 0,902 mmol) à solução em refluxo. O progresso da reação foi analisado por TLC e por UV-Vis e após 1h30m de reação, a mistura reacional foi arrefecida até à temperatura ambiente. Adicionou-se aproximadamente 100 ml de água gelada e posteriormente efetuou-se a extração com diclorometano (2x50 ml) e acetato de etilo (2x50 ml). Por fim, a fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e evaporados os solventes. Foram obtidos 0,411 g de um sólido de cor roxo ( $\eta = 75\%$ ). Os dados espectroscópicos estão de acordo com a literatura.<sup>6</sup>



**MS (ESI):** m/z obtido 1018,1738 [M+2Na]<sup>+</sup>; calculado para [C<sub>48</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>F<sub>12</sub>CrCl]: 971,09.

**UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** λ<sub>abs</sub>, nm (M<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) 601 (5,86×10<sup>3</sup>), 563 (8,47×10<sup>3</sup>), 446 (1,31×10<sup>2</sup>).

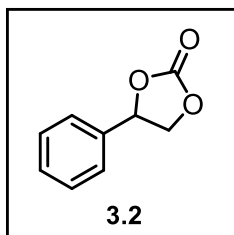
**Análise elemental:** obtido % C, 50,2; H, 2,4; N, 5,2; calculado para [C<sub>48</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>F<sub>12</sub>CrCl·CHCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O] % C, 53,0; H, 2,5; N, 5,1.

#### 4.4. Reações de adição de CO<sub>2</sub> a epóxidos

Procedimento geral: As reações catalíticas de adição de CO<sub>2</sub> a epóxidos foram realizadas num reator de alta pressão (autoclave), de aço inoxidável. O catalisador e co-catalisador foram colocados num copo de vidro, dentro da autoclave e esta foi deixada em vácuo durante aproximadamente 3 h, à temperatura de 80°C. De seguida, injetou-se, *via* cânula, o epóxido (4 ml), previamente seco sobre uma coluna de alumina. A autoclave foi então pressurizada com CO<sub>2</sub> (entre 10-40 bar) e a reação prosseguiu à temperatura desejada (80°C). Após 24 h de reação, a autoclave foi arrefecida e despressurizada lentamente. O crude da reação foi analisado por RMN <sup>1</sup>H para a determinação da conversão e seletividade de cada sistema catalítico.

##### 4.4.1. Síntese de 4-fenil-1,3-dioxolan-2-ona (3.2)

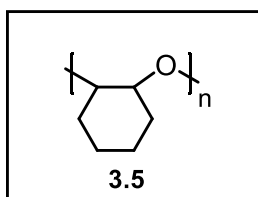
O 4-fenil-1,3-dioxolan-2-ona (**3.2**) foi obtido pela reação de adição de CO<sub>2</sub> (10 bar) ao óxido de estireno (**3.1**) (4 ml, 35 mmol), usando como catalisadores as metalofteralocianinas derivadas de monoterpenos (**CAT 1a-b e CAT 2a-b**) (0,0245 mmol) e PPNCI (14 mg, 0,0245 mmol) como co-catalisador ou usando como catalisador a metalofteralocianina catiónica Al(III) derivada do imidazol (**CAT 4c**) (35 mg, 0,0245 mmol), dissolvido em 0,5 ml de metanol. No final das reações, a mistura reacional foi colocada em vácuo a 100°C durante aproximadamente 12 h, para eliminar restos de material de partida por reagir e o solvente (quando usado). Após este procedimento, o produto **3.2** (carbonato de estireno) foi obtido com elevada pureza, sem ser submetido a qualquer processo de purificação, com rendimento de 45% (2,59 g). Os dados espectroscópicos estão de acordo com a literatura.<sup>7</sup>



**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 7,38 (m, 5H, Ar-H); 5,67 (t,  $J$  = 7,9 Hz, 1H, CH); 4,79 (m, 1H, CH<sub>2</sub>); 4,33 (m, 1H, CH<sub>2</sub>). **RMN <sup>13</sup>C (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 155,0; 135,8; 130,0; 129,2; 126,0; 78,1; 71,2.

#### 4.4.2. Síntese de éter de poli(éterciclohexeno) (3.5)

O poli(éterciclohexeno) (**3.5**) foi obtido pela reação de adição de CO<sub>2</sub> (40 bar) ao óxido de ciclohexeno (**3.3**) (4 ml, 40 mmol), usando como catalisador a metalofteralocianina catiônica de Al(III) derivada do imidazol (**CAT 4c**) (81 mg, 0,056 mmol) ou a metalofteralocianina catiônica de Zn(II) derivada do imidazol (**CAT 3c**) (82 mg, 0,056 mmol), na ausência ou presença de um co-catalisador, PPNCI (32 mg, 0,056 mmol) ou NaCl (3,3 mg, 0,056) e 0,5 ml de solvente (CH<sub>3</sub>OH ou ACN). A mistura reacional foi colocada em vácuo a 100°C durante aproximadamente 12 h, para remover vestígios de material de partida por reagir e o solvente (quando utilizado). No final, adicionou-se diclorometano à mistura reacional, para precipitar o catalisador. Após filtração do catalisador, este foi seco em vácuo (e posteriormente reutilizado). O diclorometano foi evaporado e o material sólido – polímero foi lavado com metanol e com *n*-hexano. Por fim, filtrou-se o sólido e deixou-se sob vácuo a 100°C, durante 18 h. No final, o produto foi isolado com rendimento de 70 % (3,59 g) e foi caracterizado por espectroscopia de RMN <sup>1</sup>H e RMN <sup>13</sup>C. Os dados espectroscópicos estão de acordo com a literatura.<sup>7</sup>



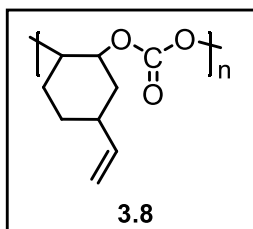
**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 3,45 (sl, 1H); 1,87 (t,  $J$  = 22.0 Hz, 1H); 1,70 – 1,50 (m, 2H); 1,48 – 1,12 (m, 2H). **RMN <sup>13</sup>C (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 77,3; 76,05; 29,9; 28,7; 23,2; 22,3.

#### 4.4.3. Síntese de carbonato de poli(4-vinilciclohexeno) (3.8)

O carbonato de poli(4-vinilciclohexeno) (**3.8**) foi obtido pela reação de adição de CO<sub>2</sub> ao óxido de vinil ciclohexeno (**3.6**) (4 ml, 31 mmol), usando como catalisador a metalofteralocianina CrCl-*p*CF<sub>3</sub>TPP (**CAT 5**) (21 mg, 0,0217 mmol), na presença de PPNCI (13 mg, 0,0217 mmol) como co-catalisador. O crude da reação foi evaporado e o resíduo foi seco em vácuo a 100°C durante aproximadamente 5 h. De seguida, lavou-se com *n*-hexano, filtrou-se e deixou-se sob vácuo a 100°C, durante 12 h. Por fim, o produto obtido com rendimento de 89% (4,64 g) foi



caracterizado por espectroscopia de RMN <sup>1</sup>H e RMN <sup>13</sup>C. Os dados espectroscópicos estão de acordo com a literatura.<sup>8</sup>



**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 5,86 – 5,66 (m, 1H); 5,16 – 4,60 (m, 4H); 2,30 (d,  $J$  = 103,9 Hz, 1H); 1,97 – 1,39 (m, 6H). **RMN <sup>13</sup>C (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 153,4; 141,7; 73,4; 39,2; 35,0; 31,7; 29,5; 26,2; 25,4.

## 4.5. Referências

---

- [1] Armarego, W. L. F. (2012). Purification of Laboratory Chemicals. 7<sup>th</sup> ed.; Butterworth-Heinemann.
- [2] Gonzalez A. C. S., Damas L., Aroso R. T., Tomé V. A., Dias L. D., Pina J., Carrilho R. M. B. e Pereira M. M. (2020). Monoterpene-based metallophthalocyanines: Sustainable synthetic approaches and photophysical studies. *J. Porphyrins Phthalocyanines*. **24**(5-7): 947-958.
- [3] Aroso, R. T., Calvete, M. J. F., Pucelik, B., Dubin, G., Arnaut, L. G., Pereira, M. M. e Dabrowski, J. M. (2019). *Eur J Med Chem*. **184**: 1-13.
- [4] Aroso R. T. P. M. (2017). *Síntese e estudo de novos fotossensibilizadores com potencial para terapia antimicrobiana*. Tese de Mestrado em Química Medicinal. Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade de Coimbra, Coimbra, 93 pp.
- [5] Gonzalez, A. C. S. (2018). Síntese de metaloporfirinas fluoradas e sua avaliação catalítica em Reações de Adição de CO<sub>2</sub> a epóxidos. Relatório de Estágio de Licenciatura em Química. Universidade de Coimbra, Coimbra. 25 pp.
- [6] Carrilho, R. M. B., Dias, L. D., Rivas, R., Pereira, M. M., Claver, C. e Masdeu-Bulto, A. M. (2017). Solventless Coupling of Epoxides and CO<sub>2</sub> in Compressed Medium Catalysed by Fluorinated Metalloporphyrins. *Catalysts*. **7**(7): 1-13.
- [7] Taherimehr, M. e Pescarmona, P. P. (2014). Green Polycarbonates Prepared by the Copolymerization of CO<sub>2</sub> with Epoxides. *Journal of Applied Polymer Science*. **131**(21): 1-17.
- [8] Chang C-H., Tsai C-Y., Lin W-J., Su Y-C., Chuang H-J., Liu W-L., Chen C-T., Chen C-K. e Ko B-T. (2018). Alternating copolymerization of epoxides with carbon dioxide or cyclic anhydrides using bimetallic nickel and cobalt catalysts: Preparation of hydrophilic nanofibers from functionalized polyesters. *Polymer*. **141**: 1-11.