

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**Instituto de Ciências Exatas**  
**Departamento de Química**

Tamires Passini Araújo

**HIDROFORMILAÇÃO E HIDROAMINOMETILAÇÃO DE ÉSTERES**  
 **$\omega$ -INSATURADOS ORIUNDOS DA BIOMASSA**

Belo Horizonte  
2021

UFMG/ICEX/DQ. 1437  
D. 779

Tamires Passini Araújo

**HIDROFORMILAÇÃO E HIDROAMINOMETILAÇÃO DE ÉSTERES  
 $\omega$ -INSATURADOS ORIUNDOS DA BIOMASSA**

Dissertação apresentada ao  
Departamento de Química do Instituto  
de Ciências Exatas da Universidade  
Federal de Minas Gerais como requisito  
parcial para a obtenção do grau de  
Mestre em Química.

Orientador: Eduardo Nicolau dos Santos

Belo Horizonte  
2021

Ficha Catalográfica

A659h Araújo, Tamires Passini  
2021 Hidroformilação e hidroaminometilação de ésteres  $\omega$ -  
D insaturados oriundos da biomassa [manuscrito] /  
Tamires Passini Araújo. 2021.  
96 f. : il.

Orientador: Eduardo Nicolau dos Santos.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de  
Minas Gerais - Departamento de Química.  
Inclui bibliografia.

1. Química inorgânica - Teses. 2. Hidrogenação -  
Teses. 3. Biomassa - Teses. 4. Aldeídos - Teses. 5.  
Aminas - Teses. 6. Ésteres - Teses. 7. Pirólise -  
Teses. I. Santos, Eduardo Nicolau dos, Orientador. II.  
Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



"Hidroformilação e Hidroaminometilação de Ésteres Ômega-insaturados Oriundos da Biomassa"

**Tamires Passini Araújo**

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Eduardo Nicolau dos Santos - Orientador  
UFMG

Profa. Patrícia Alejandra Robles  
UFMG

Dr. Carlos René Klotz Rabello  
PETROBRAS

Belo Horizonte, 30 de março de 2021.



Documento assinado eletronicamente por **Eduardo Nicolau dos Santos, Professor do Magistério Superior**, em 30/03/2021, às 17:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Carlos Rene Klotz Rabello, Usuário Externo**, em 30/03/2021, às 19:46, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Patricia Alejandra Robles Azocar, Professora do Magistério Superior**, em 31/03/2021, às 14:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0638205** e o código CRC **26A420C9**.

---

## AGRADECIMENTOS

Sou eternamente grata: à Deus por tudo que Ele me proporciona; aos meus pais Sidney e Denise que sempre incentivaram meus estudos e não pouparam esforços para torná-los possíveis; à minha irmã Tahysa e ao meu namorado Getúlio que são grandes incentivadores e me apoiam em todos os momentos.

Ao prof. Eduardo Nicolau, que me orientou para o desenvolvimento e conclusão dessa pesquisa.

Aos professores do Departamento de Química da UFMG que contribuíram para minha formação acadêmica.

Às pessoas do Laboratório de Catálise Organometálica, que me acompanharam nesta trajetória: Kelley, Luisa, Adelson, Eriko, Malu, Jesus, Artur, Leonildo, Fábio, Maíra, Rafael, Rafaela, Ricardo, Gabriel Martins, Alexandra, Josi, Núbia, Rayssa, Mileny, Amanda e Cássia.

Aos funcionários do Departamento de Química da UFMG e a toda equipe da Secretaria da Pós-Graduação do Departamento de Química da UFMG e aos representantes discentes, pelo ótimo trabalho que realizam.

À Petrobrás, pela bolsa de estudos concedida.

## RESUMO

Os óleos vegetais, como o óleo de soja e o óleo de mamona, são fontes de ésteres metílicos de ácidos graxos, abreviados por FAMES (do inglês Fatty Acid Methyl Ester), que podem ser precursores de diversos produtos de alto valor agregado, por exemplo polímeros e fármacos. O 10-undecenoato de metila (UME) e o 9-decenoato de metila (DME) são ésteres metílicos ômega-insaturados oriundos da pirólise do óleo de mamona e da etenólise do biodiesel de soja, respectivamente. A partir da hidroformilação e hidroaminometilação do UME e do DME podem ser obtidos aldeídos e aminas, respectivamente, com potencial aplicação na síntese de polímeros biorrenováveis. A hidroaminometilação é um processo catalítico tandem compreendido de três etapas: hidroformilação do alqueno, resultando em um aldeído; condensação de amina com aldeído; e hidrogenação da enamina ou da imina formada na segunda etapa, o que origina aminas lineares ou ramificadas. Essa reação é interessante ambientalmente, porque gera menos resíduos se comparada com processos não catalíticos, e também é economicamente atraente, pois possibilita alta seletividade para o produto de interesse em poucas horas de reação, além de que as várias etapas ocorrem em um único reator. A hidroformilação e a hidroaminometilação do UME foram estudadas em diferentes condições reacionais, variou-se a temperatura, o ligante auxiliar e os solventes. O aldeído linear 12-oxododecanoato de metila foi obtido com 98% de seletividade, empregou-se o precursor catalítico  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})]_2$ , o ligante auxiliar Xantphos e o solvente tolueno a  $100^\circ\text{C}$ . A amina linear proveniente da hidroaminometilação do 10-undecenoato de metila com a 4-metilpiperidina foi obtida com 89% de seletividade em um sistema com  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})]_2/\text{Xantphos}$  (P/Rh=5) em 5 horas de reação, foi usada a mistura de solventes tolueno:metanol 1:1. O uso do solvente etanol nesta mesmas condições reacionais possibilitou 80% de seletividade para a amina linear em apenas 2 horas de reação, o que apresenta uma alternativa ambientalmente amigável e economicamente mais viável. O DME foi obtido a partir da etenólise dos FAMES do biodiesel de soja com catalisador de Grubbs de primeira geração, foram alcançados conversão de 62% e rendimento de  $13,9 \pm 2,0\%$  em massa para o DME (pureza=90%).

**Palavras-chave:** hidroaminometilação, hidroformilação, 10-undecenoato de metila, etenólise, 9-decenoato de metila.

## ABSTRACT

Vegetable oils, such as soybean oil and castor oil, are sources of methyl esters of fatty acids, abbreviated by FAMES (Fatty Acid Methyl Ester), which can be precursors of several products of high added value, for example polymers and pharmaceuticals. Methyl 10-undecenoate (UME) and methyl 9-decenoate (DME) are omega-unsaturated methyl esters obtained from the pyrolysis of castor oil and the ethenolysis of soybean biodiesel, respectively. By the hydroformylation and hydroaminomethylation of the UME and DME, aldehydes and amines can be obtained, respectively, they are potential application in the synthesis of bio-renewable polymers. Hydroaminomethylation is a tandem catalytic process comprised of three stages: hydroformylation of the alkene resulting in an aldehyde; condensation of an amine with aldehyde and hydrogenation of the enamine or imine formed in the second step, which gives rise to linear or branched amines. This reaction is environmentally interesting, because it generates less waste compared to non-catalytic processes, and it is also economically attractive, as it allows high selectivity for the main product in a few hours of reaction, in addition to the fact that the various steps take place in a single reactor. The hydroformylation and hydroaminomethylation of the UME were studied under different reaction conditions: the temperature, the auxiliary ligand and the solvents were varied. The linear aldehyde 12-methyl oxododecanoate was obtained with 98% of selectivity when the catalytic precursor  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})]_2$ , the auxiliary ligand Xantphos and the solvent toluene were used at 100°C. The linear amine from the hydroaminomethylation of methyl 10-undecenoate with 4-methylpiperidine was obtained in 89% of selectivity when the system  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})]_2$ / Xantphos (P / Rh = 5), in the solvent mixture toluene: methanol 1: 1 was used in 5 hours reaction time. The use of the ethanol solvent in this same reaction conditions allowed 80% of selectivity for the linear amine in just two hours of reaction, which represents an environmentally friendly and more economically viable alternative. The DME was obtained from the ethenolysis of the FAMES of soybean biodiesel with first generation Grubbs catalyst, conversion of 62% and 13.9 ± 2.0% mass yield for DME (purity = 90%) .

**Keywords:** hydroformylation, hydroaminomethylation, methyl 10-undecenoate, methyl 9-decenoate, ethenolysis.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Consumo, produção e exportação de óleos vegetais no Brasil. Fonte: OECD-FAO Agricultural Outlook [3].	14
Figura 2: Principais ácidos graxos presentes no óleo de soja e no óleo de mamona. Fonte: elaborado pela autora.	15
Figura 3: Ésteres metílicos presentes no biodiesel de soja. Fonte: adaptada de Passos (2020) [10].	17
Figura 4: Catalisadores usados em metátese de olefinas e seus respectivos nomes comerciais. Fonte: elaborada pela autora.	20
Figura 5: Exemplos de catalisadores de Schrock. Fonte: adaptado de Granato [22].	21
Figura 6: Catalisadores utilizados por Thomas et al (2011) (C1 e C2), Marinescu et al (2009) (C3) e Kajetanowicz et al (2019) (C4). Fonte: elaborado pela autora.	22
Figura 7: Representação do ângulo de cone para uma fosfina $PR_3$ . Fonte: Atkins et al [34].	31
Figura 8: Ligantes Trifenilfosfito, Trifenilfosfina e Tris(2,6-dimetilfenil)fosfito, respectivamente, e seus valores aproximados de ângulo de cone ( $\theta$ ). Fonte: adaptado de Bhaduri e Mukesh [30].	32
Figura 9: Difosfinas Naphos, Xantphos e Diphos com seus respectivos ângulos de quelação. Fonte: adaptado de Bhaduri e Mukesh [30].	33
Figura 10: Fosfinas bidentadas: (a) SulfoXantphos e (b) Biphephos	36
Figura 11: Fluxograma do processo da miniplanta para a hidroformilação do UME. Fonte: adaptado de Gaide et al [17].	36
Figura 12: Autoclave de aço inoxidável equipada com manômetro e amostrador para retirada de alíquotas (Fonte: elaborado pela autora).	43
Figura 13: Sistema de destilação sob pressão reduzida com três coletores (Disponível em: <a href="http://www.orgsyn.org/demo.aspx?prep=v93p0367">http://www.orgsyn.org/demo.aspx?prep=v93p0367</a> , acesso em 11/10/2019)	47
Figura 14: Estrutura e respectivos nomes abreviados dos ligantes utilizados na hidroformilação do UME.	49
Figura 15: Acompanhamento cinético da hidroformilação do UME com $[Rh(COD)(OMe)_2]$ . (a) sem ligante auxiliar, (b) com TBPP, (c) com $PPh_3$ , (d) e (e) com Xantphos. Condições: UME ( $1,0 \times 10^{-2}$ mol), tolueno (20 mL), $[Rh(COD)(OMe)_2]$ ( $5,0 \times 10^{-6}$ mol), razão molar P/Rh = 5 (se aplicável), 70°C, 40 bar ( $CO:H_2 = 1:1$ ), (e) mesmas condições anteriores e temperatura de 100°C.	52
Figura 16: Monitoramento cinético da HAM do UME com 4-metilpiperidina e ligante auxiliar Xantphos ( $2,5 \times 10^{-5}$ mol), nas quantidades de $[Rh(COD)(OMe)_2]$ estudadas: (a) $5,0 \times 10^{-6}$ mol e (b) $2,5 \times 10^{-6}$ mol.	58
Figura 17: Acompanhamento cinético da HAM do UME com 4-metilpiperidina em diferentes solventes: (a) Tolueno:Metanol, (b) Etanol. Condições:	

UME ( $1,0 \times 10^{-2}$  mol), 4-metil piperidina ( $1,2 \times 10^{-2}$  mol), ligante  
Xantphos ( $2,5 \times 10^{-5}$  mol),  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$  ( $5,0 \times 10^{-6}$  mol), P/Rh=5,  
40 bar (CO:H<sub>2</sub> 1:3), temperatura 140°C, solvente (20 mL)..... 60

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Faixa de composição dos principais ácidos graxos presentes em alguns óleos vegetais .....	15
Tabela 2: Resultados de testes de etenólise do OM.....	22
Tabela 3: Composição do biodiesel de soja preparado no CENPES .....	42
Tabela 4: 1ª destilação no sistema sob pressão reduzida com três coletores .....	46
Tabela 5: 2ª destilação no sistema sob pressão reduzida com três coletores .....	47
Tabela 6: Resultados da variação da temperatura na hidroformilação do UME.....	48
Tabela 7: Resultados da variação do ligante na hidroformilação do UME.....	50
Tabela 8: Avaliação do efeito da temperatura na HAM do UME com a 4-metilpiperidina .....	56
Tabela 9: Variação da quantidade de precursor catalítico $[Rh(COD)(OMe)]_2$ na HAM do UME com a 4-metilpiperidina em presença do ligante auxiliar $PPh_3$ .....	57
Tabela 10: Variação da quantidade de precursor catalítico $[Rh(COD)(OMe)]_2$ na HAM do UME com a 4-metilpiperidina em presença do ligante auxiliar Xantphos .....	58
Tabela 11: Proporção de produtos e conversão para HAM do UME com 4-metilpiperidina em diferentes solventes .....	61
Tabela 12: Seletividade para os produtos da etenólise do biodiesel de soja .....	63

## LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Mecanismo da transesterificação sob catálise alcalina e homogênea de um triacilglicerídeo. Fonte: adaptado de Schuchardt et al [9].	16
Esquema 2: Principais produtos da pirólise do ricinoleato de metila. Fonte: adaptado de Gaide et al [17].	18
Esquema 3: Etenólise do OM. Fonte: elaborado pela autora.	19
Esquema 4: Exemplo de reação de metátese de olefina. Fonte: adaptada de Granato [22].	20
Esquema 5: Mecanismo de etenólise do OM. Fonte: adaptado com permissão de Burdett et. al. [29]	24
Esquema 6: Complexos de Rutênio de 14 elétrons (7-9) (rutênio alquilidenos) e complexo de Rutênio de 16 elétrons (rutênio metilideno) (6). Fonte: adaptado com permissão de Burdett et. al. [29].	25
Esquema 7: Principais etapas da hidroaminometilação de uma olefina terminal.	26
Esquema 8: Ciclo catalítico para a reação de hidroformilação catalisada por complexo de ródio. Fonte: adaptado de Kalck e Urrutigoity [2].	28
Esquema 9: Mecanismo da reação de formação da enamina. Fonte: elaborada pela autora.	29
Esquema 10: Dois ciclos catalíticos da reação de hidrogenação da enamina na presença de um complexo de ródio neutro (a) ou na presença de um complexo de ródio catiônico (b) (para ambos apenas a enamina Z foi representada). Fonte: adaptado com permissão de Kalck e Urrutigoity [2].	30
Esquema 11: Equilíbrio entre a espécie de hidreto neutra e o complexo quadrático-plano catiônico que envolve a protonação e a eliminação reductiva de H <sub>2</sub> . Fonte: adaptado de Kalck e Urrutigoity [2].	30
Esquema 12: Principais produtos da reação de hidroformilação do UME. Fonte: elaborada pela autora.	35
Esquema 13: Reação de obtenção de $\alpha$ -hidroxi cetona em condições de hidroformilação com catálise tandem. Fonte: adaptado de Ostrowski et al [45].	37
Esquema 14: Produtos de hidroformilação formados após a isomerização da ligação dupla do UME. Fonte: elaborada pela autora.	51
Esquema 15: Principais produtos da reação de hidroaminometilação do UME com a 4-metil-piperidina. Fonte: elaborada pela autora.	55
Esquema 16: Principais produtos formados a partir da etenólise dos ésteres metílicos presentes no biodiesel de soja	62

## LISTA DE ABREVIATURAS

CENPES	Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello
CG MS	Cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas
COD	1,5-ciclooctadieno
DME	9-Decenoato de metila
FAME	Fatty Acid Methyl Ester
FID	Detecção por ionização em chama (Flame Ionization Detector)
HAM	Hidroaminometilação
LM	Linoleato de metila
m	Multiplete
m/z	Razão massa/carga
$\theta$	Parâmetro espacial de Tolman
OM	Oleato de metila
PPh <sub>3</sub>	Trifenilfosfina
PTFE	Politetrafluoretileno
R	Grupo alquila
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
s	Simpleto
t	Triplete
TON	Turnover number (número de rotações)
TBPP	Tris(2,4-di-terc-butilfenil) fosfito
TMS	Tetrametilsilano
UME	10-Undecenoato de metila
Xantphos	4,5-Bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilxantheno
$\chi$	Parâmetro eletrônico de Tolman

# SUMÁRIO

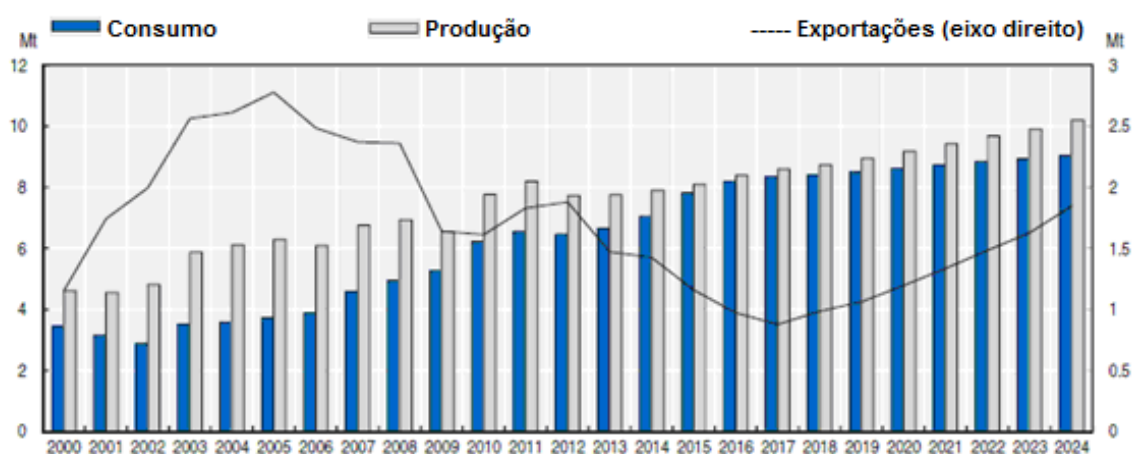
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
1.1 PRODUÇÃO DO 10-UNDECENOATO DE METILA (UME) .....	18
1.2 PRODUÇÃO DO 9-DECENOATO DE METILA.....	19
1.2.1 Metátese de olefinas .....	19
1.2.2 Etenólise de FAMES .....	21
1.3 HIDROAMINOMETILAÇÃO (HAM) .....	26
1.3.1 Hidroformilação .....	27
1.3.2 Condensação de amina com aldeído .....	28
1.3.3 Hidrogenação de iminas e enaminas .....	29
1.3.4 Ligantes de fósforo para o controle da seletividade na hidroaminometilação .....	31
1.3.5 Solventes na catálise e na hidroaminometilação.....	33
1.4 HIDROFORMILAÇÃO, HIDROAMINOMETILAÇÃO E OUTRAS APLICAÇÕES DOS ÉSTERES METÁLICOS ÔMEGA INSATURADOS UTILIZADOS NESTE TRABALHO .....	35
1.4.1 10-Undecenoato de metila (UME) .....	35
1.4.2 9-Decenoato de metila (DME) .....	38
1.4.3 Perspectivas para hidroformilação e hidroaminometilação do UME e do DME .....	38
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>40</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>41</b>
3.1 REAGENTES COMERCIAIS.....	41
3.2 REAGENTES OBTIDOS DE OUTRAS FONTES .....	42
3.2.1 Síntese do di- $\mu$ -metoxi-bis[(1,5-ciclooctadieno)ródio(I)]- [Rh(cod)(OMe)] <sub>2</sub> .....	42
3.3 EXPERIMENTOS DE HIDROFORMILAÇÃO, HIDROAMINOMETILAÇÃO E ETENÓLISE .....	43
3.3.1 Experimentos de hidroformilação e hidroaminometilação .....	43
3.3.2 Etenólise.....	44
3.4 MONITORAMENTO CINÉTICO .....	45
3.5 SEPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS.....	46
3.5.1 Separação do DME .....	46
3.5.2 Separação dos produtos da hidroformilação do UME .....	47

<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>48</b>
4.1 HIDROFORMILAÇÃO DO 10-UNDECENOATO DE METILA CATALISADA POR $[Rh(COD)(OMe)]_2$ PROMOVIDO POR LIGANTES DE FÓSFORO .....	48
4.1.1 Efeito da temperatura na hidroformilação do UME .....	48
4.1.2 Efeito da estrutura do ligante na hidroformilação do UME .....	49
4.2 HIDROAMINOMETILAÇÃO (HAM) DO UME CATALISADA POR $[Rh(COD)(OMe)]_2$ PROMOVIDO POR LIGANTES DE FÓSFORO .....	55
4.2.1 Efeito da temperatura na HAM do UME com a 4-metilpiperidina .....	55
4.2.2 Efeito da diminuição da quantidade de precursor catalítico $[Rh(COD)(OMe)]_2$ na HAM do UME com a 4-metilpiperidina .....	56
4.2.3 Efeito do solvente na HAM do UME com a 4-metilpiperidina .....	57
4.3 ETENÓLISE DO BIODIESEL DE SOJA .....	62
4.3.1 Conversão e rendimento .....	62
<b>5. CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>64</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>66</b>
<b>APENDICE A – ESPECTROS DE MASSAS DOS PRODUTOS</b> .....	<b>72</b>
<b>APENDICE B – ESPECTROS DE RMN DOS PRODUTOS</b> .....	<b>78</b>
<b>APENDICE C - CROMATOGRAMAS</b> .....	<b>82</b>
<b>APENDICE D – TABELAS DOS EXPERIMENTOS</b> .....	<b>94</b>

## 1. Introdução

O uso de insumos renováveis para a indústria química apresenta-se como uma solução para o esgotamento de matérias primas de origem fóssil [1]. A biomassa tem potencial para servir como uma fonte sustentável de energia e de matérias primas para a indústria química [2].

A grande produção brasileira de óleos vegetais é algo relevante no contexto de insumos renováveis. Pode-se notar, de acordo com a Figura 1, que a produção de óleos vegetais cresce a uma taxa média anual de 2,5%, e estima-se que alcance 10,2 Mt em 2024. A demanda doméstica por óleos vegetais para consumo humano crescerá a 2,2% ao ano para cerca de 5,2 Mt até 2024 [3].



**Figura 1:** Consumo, produção e exportação de óleos vegetais no Brasil. Fonte: OECD-FAO Agricultural Outlook [3].

Dentre os óleos vegetais produzidos no Brasil, pode-se destacar o óleo de soja e o de mamona, dos quais foram cultivados no Brasil  $8791 \times 10^3$  t [4] (segunda maior produção mundial de soja [5]) e  $31,1 \times 10^3$  t [6] (terceira maior produção mundial de mamona [7]), respectivamente, no ano de 2019. Estes óleos vegetais possuem uma composição rica em ácidos graxos (vide Tabela 1 e Figura 2), que são industrialmente empregados como substratos para obtenção de diversos produtos.

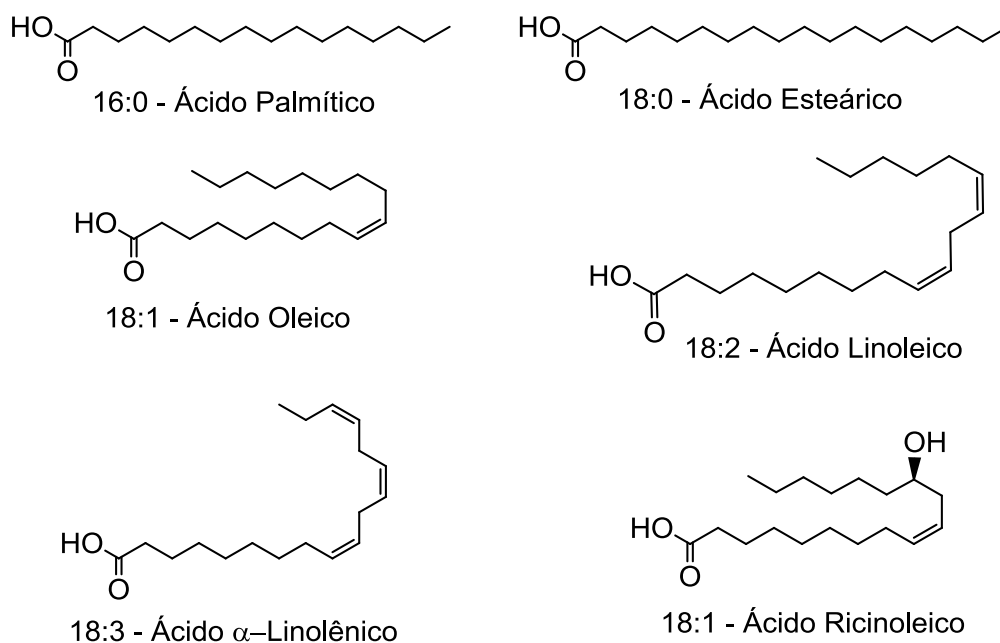
Na Tabela 1 está apresentada a distribuição média de cadeias dos triglicerídeos para vários óleos vegetais e na Figura 2 são apresentadas as estruturas de algumas dessas cadeias para os óleos de soja e de mamona.



**Tabela 1:** Faixa de composição dos principais ácidos graxos presentes em alguns óleos vegetais

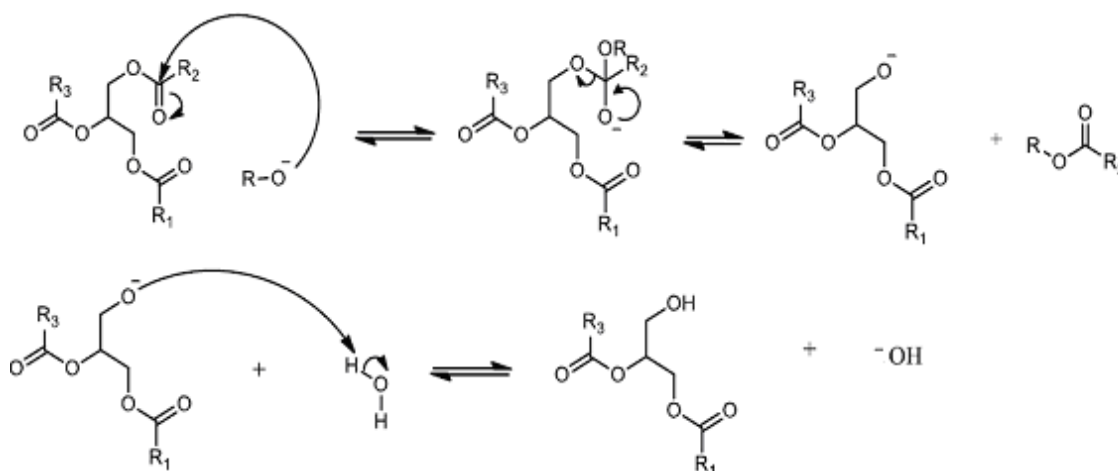
Ácido graxo	Óleo					
	Coco	Milho	Soja	Amendoim	Palma	Mamona
08:0	4.6–10.0	ND	ND	ND	ND	ND
10:0	5.0–8.0	ND	ND	ND	ND	ND
12:0	45.1–53.2	ND–0.3	ND–0.1	ND–0.1	ND–0.5	ND
14:0	16.8–21.0	ND–0.3	ND–0.2	ND–0.1	0.5–2.0	ND
16:0	7.5–10.2	8.0–16.5	8.0–13.5	8.0–14.0	39.3–47.5	0.5–1
18:0	2.0–4.0	ND–3.3	2.0–5.4	1.0–4.5	3.5–6.0	1–2
18:1	5.0–10.0	20.0–42.2	17.0–30.0	35.0–69.0	36.0–44.0	2–7
18:2	1.0–2.5	34.0–65.6	48.0–59.0	12.0–43.0	9.0–12.0	1–5
18:3	ND–0.2	ND–2.0	4.5–11.0	ND–0.3	ND–0.5	0.5–1
18:1-OH	ND	ND	ND	ND	ND	87–90.2
20:0	ND–0.2	0.3–1.0	0.1–0.6	1.0–2.0	ND–1.0	ND

Legenda: ND = não detectável. Fonte: adaptada de Gunstone et al (2007) [8].

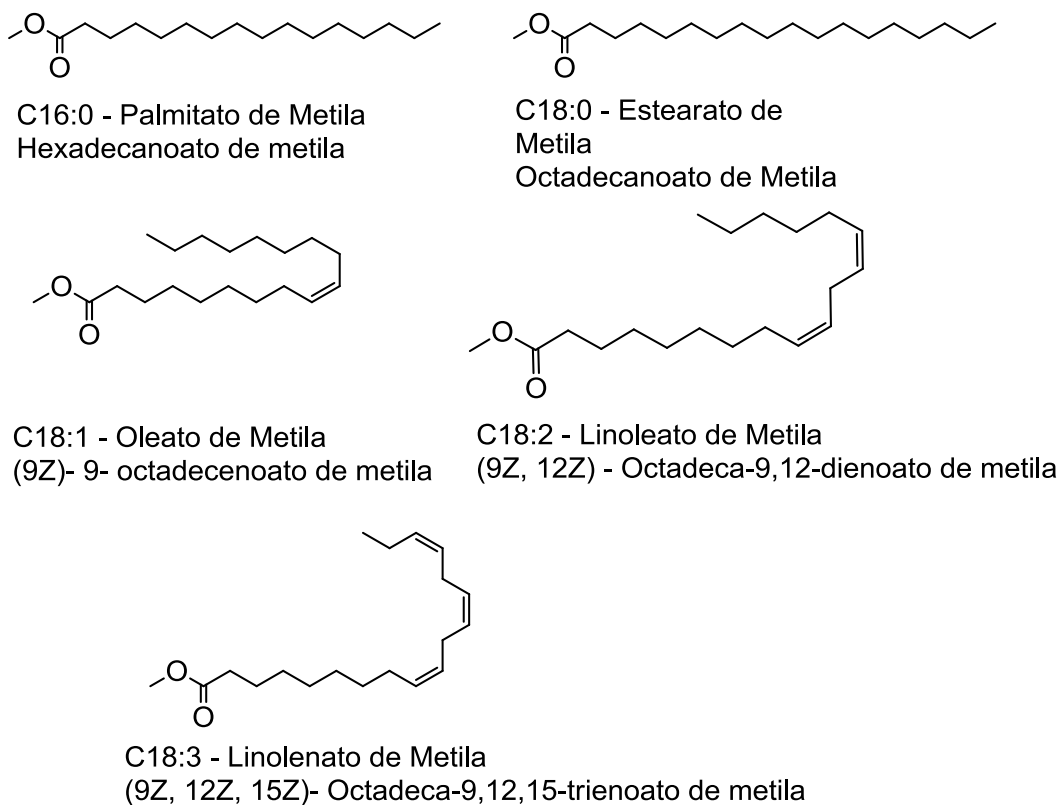


**Figura 2:** Principais ácidos graxos presentes no óleo de soja e no óleo de mamona. Fonte: elaborado pela autora.

A principal aplicação do óleo de soja, fora do ramo alimentício, é a produção de biocombustível (biodiesel). O biodiesel é um combustível renovável formado por uma mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos, abreviados como FAME (do inglês *Fatty Acid Methyl Ester*), cujas matérias primas são os triglicerídeos presentes nos óleos vegetais ou gorduras animais. O biodiesel de soja pode ser obtido a partir da reação de transesterificação sob catálise alcalina dos triacilglicerídeos presentes no óleo de soja, de acordo com o mecanismo genérico apresentado no Esquema 1. No processo de transesterificação por catálise alcalina homogênea geralmente são usados um álcool (metanol ou etanol) e hidróxido de sódio, para promover a formação do íon alcóxido. Por exemplo, a transesterificação do óleo de soja com metanol e hidróxido de sódio leva a uma mistura de FAME mostrada na Figura 3.



**Esquema 1:** Mecanismo da transesterificação sob catálise alcalina e homogênea de um triacilglicerídeo. Fonte: adaptado de Schuchardt et al [9].



**Figura 3:** Ésteres metílicos presentes no biodiesel de soja. Fonte: adaptada de Passos (2020) [10].

A mistura de ésteres obtida só pode ser considerada como biodiesel após passar por processos de purificação para se adequar às especificações de qualidade recomendadas para uso em motores de ignição por compressão [10].

Além do biodiesel, a partir dos triglicerídeos presentes no óleo de soja e seus FAMES podem-se obter lubrificantes, agroquímicos [11], emolientes [12] e outros produtos de interesse industrial. O ácido ricinoleico, principal ácido graxo presente no óleo de mamona, é usado para produzir polióis por transesterificação com dióis ou outros compostos polihidroxilados [11], e, também, o 10-undecenoato de metila por pirólise [13]. O ácido ricinoleico é uma plataforma química para a produção de numerosos monômeros, por exemplo, a poliamida-11 (Rilsan<sup>®</sup>) [14].

Os óleos de soja e de mamona são potencialmente úteis na síntese industrial de produtos de alto valor agregado, que se enquadram no rol da química fina. A química fina se caracteriza pela produção de substâncias químicas mais complexas e de maior valor agregado, que são usadas na produção de cosméticos, aromas e fragrâncias, defensivos agrícolas, entre outros [15].

A indústria química tem hesitado em adotar produtos de origem natural em maiores volumes devido, principalmente, a diferenças de desempenho e de custo, que acompanham os materiais oriundos da biomassa [11]. Os óleos e gorduras naturais podem apresentar baixa estabilidade à oxidação e essa característica pode manter-se em muitos dos produtos industriais derivados deles [16]. Entretanto, as regulamentações governamentais e pressões do consumidor, para a utilização de processos sustentáveis, apresentam-se como fatores que tendem a mudar este panorama.

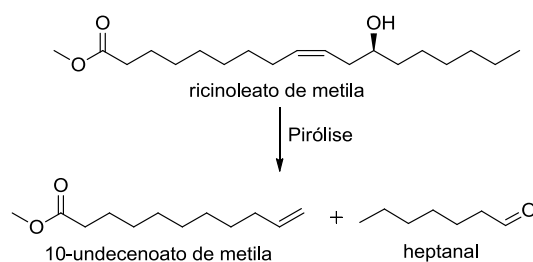
Existe uma demanda por processos que forneçam à indústria os blocos de construção que ela já utiliza, mas obtidos de fontes naturais, esta é uma abordagem de elevado interesse na atualidade [11]. Com foco nesta perspectiva, a aplicação de reações catalíticas, como a etenólise e a hidroaminometilação (HAM), apresentam grande potencial.

A etenólise pode ser utilizada, por exemplo, para produção do 9-decenoato de metila (DME) a partir dos FAMES presentes no biodiesel de soja. O DME é um éster  $\omega$ -insaturado potencialmente interessante para a indústria de polímeros.

A hidroaminometilação de ésteres metílicos  $\omega$ -insaturados, como o DME e o 10-undecenoato de metila, possibilita a obtenção de aminas que podem ser úteis para a indústria de química fina, principalmente, como precursoras para poliamidas e poliésteres.

### 1.1 Produção do 10-Undecenoato de metila (UME)

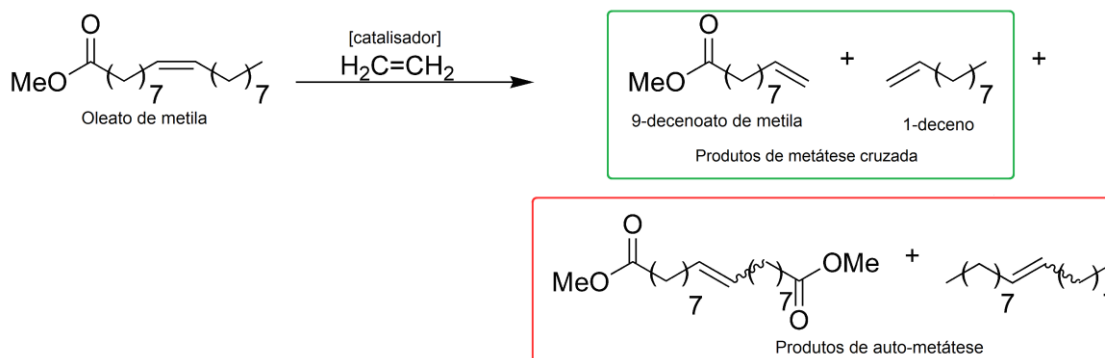
O 10-undecenoato de metila (UME) é obtido industrialmente a partir da pirólise do ricinoleato de metila presente no óleo da mamona (Esquema 2), por exemplo, de acordo com o procedimento descrito na patente US2737519A [13]. O UME está disponível no varejo nacional.



**Esquema 2:** Principais produtos da pirólise do ricinoleato de metila. Fonte: adaptado de Gaide et al [17].

## 1.2 Produção do 9-Decenoato de metila

O 9-decenoato de metila não é um produto químico atualmente disponível no varejo brasileiro, embora seja produzido em larga escala na indústria internacional [18]. Este composto pode ser obtido pela metátese cruzada entre o oleato de metila e o eteno, como mostrado no Esquema 3.



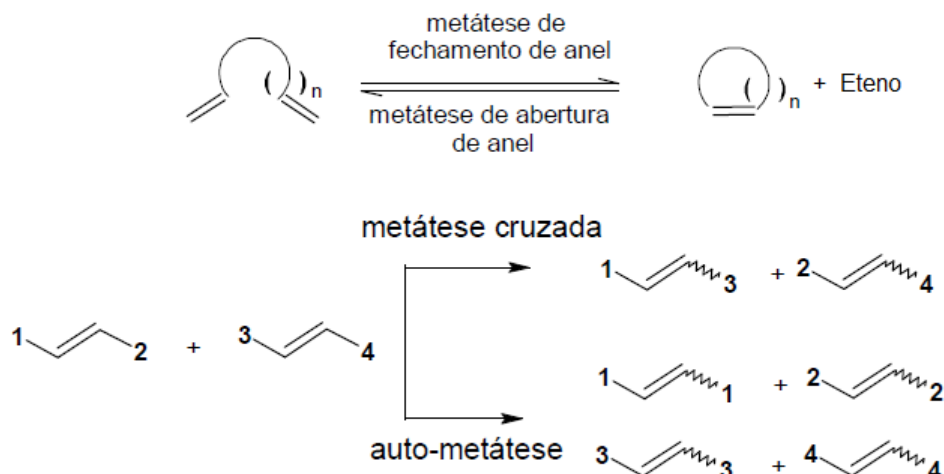
**Esquema 3:** Etenólise do OM. Fonte: elaborado pela autora.

Juntamente com o 9-decenoato de metila é produzido o 1-deceno, esta  $\alpha$ -olefina é usada na produção de polialfaolefinas de alta viscosidade [19] e outros produtos químicos importantes.

### 1.2.1 Metátese de olefinas

A palavra metátese é derivada do grego meta (mudança) e tithemi (lugar). No contexto da Química, ela se refere, principalmente, ao intercâmbio de substituintes de ligações duplas C-C entre duas moléculas e é catalisada por metal de transição. [20].

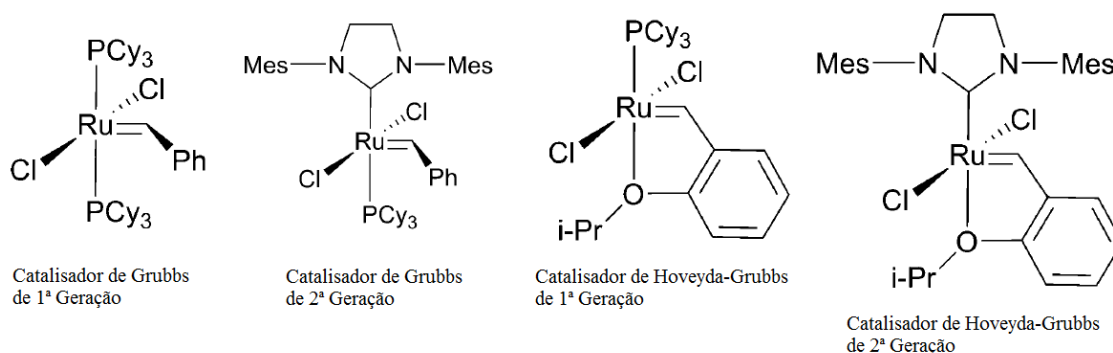
A reação de metátese de olefinas pode ser classificada como: metátese de fechamento de anel, metátese de abertura de anel, metátese cruzada, autometátese, polimerização por metátese de dienos acíclicos e a polimerização via metátese por abertura de anel [21]. Alguns exemplos dessas reações estão ilustrados no Esquema 4. Essa classificação depende da natureza das ligações duplas carbono-carbono envolvidas no processo.



**Esquema 4:** Exemplo de reação de metátese de olefina. Fonte: adaptada de Granato [22].

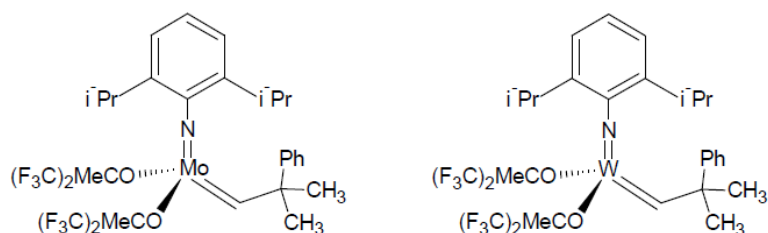
A metátese de olefinas é aplicada industrialmente, por exemplo, nos processos SHOP (*Shell's higher olefin process*) (produção  $\alpha$ -alcenos de cadeia longa a partir do etileno, estes  $\alpha$ -alcenos são precursores de álcoois de cadeia longa), FEAST (*Further Exploitation of Advanced Shell Technology*) (produção de 1,5-hexadieno a partir de etileno e 1,5-ciclooctadieno) e na síntese de polímeros como o Vestenamer<sup>®</sup> (aditivo poliolefinico semicristalino, auxiliar de processamento polimérico, é incorporado à matriz de borracha e atua como plastificante) [30].

O grupo de pesquisa liderado por R. H. Grubbs e colaboradores é um dos principais desenvolvedores de complexos de rutênio de estrutura bem definida úteis na metátese de olefinas. O desenvolvimento dos complexos de rutênio com ligantes do tipo alquilideno ativos na metátese de olefinas e bem estáveis na presença de solventes próticos ocorreu a partir da década de 1990 [23]. Na Figura 4, são mostradas estruturas de alguns catalisadores de metátese amplamente utilizados na química moderna.



**Figura 4:** Catalisadores usados em metátese de olefinas e seus respectivos nomes comerciais. Fonte: elaborada pela autora.

Outros tipos de catalisadores para metátese de olefinas são os complexos alquilideno de molibdênio e tungstênio, como os exemplos da Figura 5, eles foram desenvolvidos por Richard R. Schrock e colaboradores. Estes complexos são bastante estáveis e ativos para metátese de olefinas. [24]



**Figura 5:** Exemplos de catalisadores de Schrock. Fonte: adaptado de Granato [22].

### 1.2.2 Etenólise de FAMES

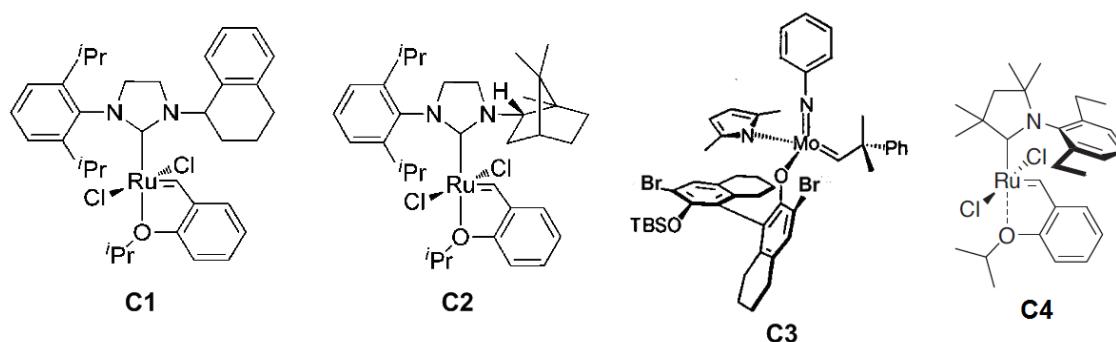
A etenólise é a metátese cruzada de um composto contendo uma ligação dupla C-C com o eteno. A ligação dupla C-C é rompida e são formadas duas ligações duplas terminais. A etenólise do oleato de metila compete com a auto-metátese deste éster, o que pode levar a formação dos produtos cineticamente favoráveis (1-deceno e DME) ou termodinamicamente favoráveis (produtos de auto-metátese), vide Esquema 3.

O linoleato de metila (LM) e o oleato de metila (OM) são os principais FAMES presentes no biodiesel de soja, e são substratos importantes na reação de etenólise para produção do 9-decenoato de metila (DME).

A reação de etenólise de uma amostra de FAMES de óleo de soja comercial (composição: oleato de metila 24%, linoleato de metila 53%, linolenato de metila 7%, ésteres metílicos saturados 16%) foi estudada por Nickel e colaboradores. Estes pesquisadores utilizaram 67 ppm do catalisador de Grubbs de 1<sup>a</sup> Geração e obtiveram 13% de 9-decenoato de metila (DME) (rendimento calculado por análise em cromatografia gasosa) em 240 minutos a 40°C e 150 psi de etileno [25].

Kajetanowicz e colaboradores realizaram a etenólise dos FAMES provenientes de um biodiesel comercial feito com óleo de sementes de Colza (composição: oleato de metila e linoleato de metila= 96,5%, ésteres metílicos saturados= 3,5%). Estes

pesquisadores desenvolveram um procedimento inovador, no qual foi empregado o catalisador C4 (vide Figura 6) que não necessita de manipulação em *glove box*. A conversão dos FAME foi de 74,1% com 25 ppm de catalisador C4, foram obtidos 266,8 g de DME (89% de pureza) e 132,3 g de 1-deceno (94% de pureza), a partir de 870g do FAME e 60,8 g de eteno [26].



**Figura 6:** Catalisadores utilizados por Thomas et al (2011) (C1 e C2), Marinescu et al (2009) (C3) e Kajetanowicz et al (2019) (C4). Fonte: elaborado pela autora.

Thomas e colaboradores e Marinescu e colaboradores também estudaram a etenólise do OM. Foram avaliados diversos catalisadores de Ru, por exemplo, C1 e C2 (vide Figura 6) e foi desenvolvido um sistema seletivo para os produtos da etenólise, em relação aos produtos de auto metátese do OM [27]. O catalisador C3 (vide Figura 6), que é uma variação dos catalisadores de Schrock, foi avaliado em condições diferentes de C1 e C2 e demonstrou ser bastante ativo mesmo em temperatura ambiente [28].

Os resultados obtidos por Thomas e colaboradores e Marinescu e colaboradores foram resumidos na Tabela 2:

**Tabela 2:** Resultados de testes de etenólise do OM

Catalisador	Eteno / atm	Tempo / h	Conversão / %	Seletividade <sup>d</sup> / %	Rendimento <sup>e</sup> / %	TON <sup>f</sup>
C1 <sup>a</sup>	10.2	6	48	95	46	913
C2 <sup>a</sup>	10.2	6	89	88	78	1570
C3 <sup>b</sup>	4	1	94	>99	94	470
C3 <sup>c</sup>	10	15	95	>99	95	4750

<sup>a</sup> 40°C e 500 ppm de catalisador. <sup>b</sup> Temperatura ambiente e 500 equivalentes de catalisador.

<sup>c</sup> Temperatura ambiente e 5000 equivalentes de catalisador. <sup>d</sup> Seletividade: (mols de DME + 1 deceno) x 100/ (mols de todos os produtos: DME + 1-deceno + produtos de auto-metátese).

<sup>e</sup> Rendimento: (mols de DME + 1 deceno) x 100/ (mols iniciais de OM). <sup>f</sup> TON = Rendimento x



[(mols de OM)/(mols de catalisador)]. Fonte: adaptado de Thomas et al [27] e Marinescu et al [28].

Marinescu e colaboradores obtiveram um sistema seletivo para os produtos de etenólise e com alta conversão. Estes pesquisadores sugeriram que a chave para a alta seletividade é a reação lenta entre um alquilideno substituído e 1-deceno, DME, ou o OM (o mais lento) nas condições utilizadas, ou seja, a metátese é comparativamente lenta para os produtos de auto-metátese devido a fatores estéricos do catalisador [28]. Os maiores TON foram possíveis em pressões de eteno mais altas (vide Tabela 2). Todos os resultados foram consistentes com a decomposição do catalisador C3 dependente do tempo e da baixa solubilidade do eteno em OM, o que limita a conversão em baixas pressões de eteno.

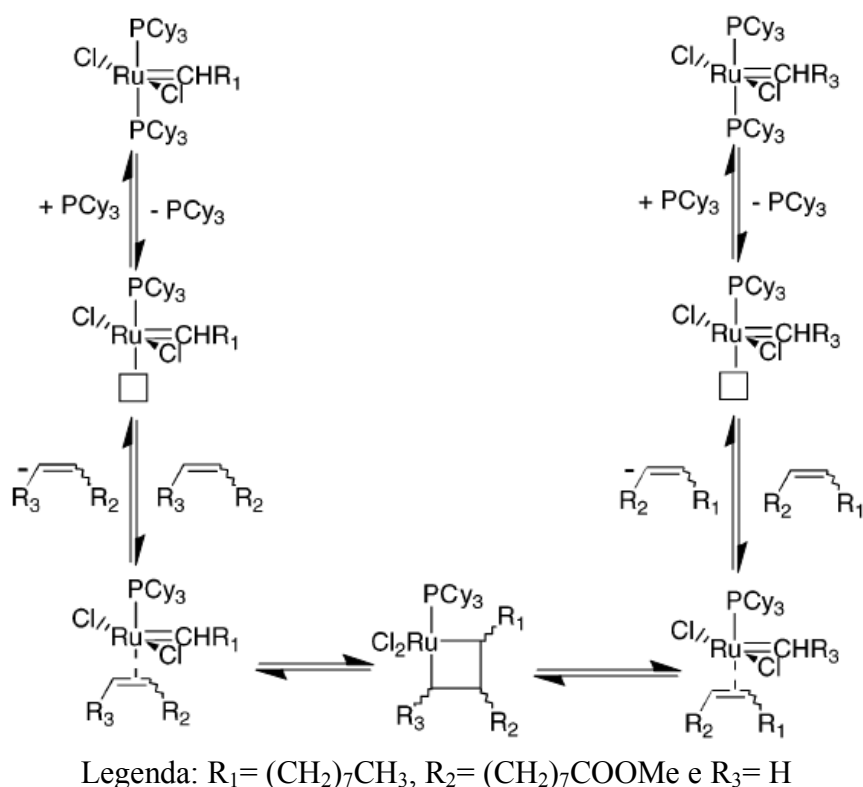
Thomas e colaboradores concluíram que os catalisadores C1 e C2 apresentaram bons rendimentos e TONs, com teor de catalisador relativamente baixo (500 ppm). Estes complexos de rutênio, contendo substituintes NHC estericamente impedidos, proporcionaram maior seletividade, estabilidade e exibiram maior vida útil do catalisador durante as reações [27]. A concentração de catalisador de 500 ppm e a temperatura de 40°C foram as condições que possibilitaram melhores rendimentos e seletividade para a etenólise do OM com os catalisadores C1 e C2.

O catalisador de Grubbs de 1ª Geração (Figura 4) também foi estudado na etenólise do OM. Este catalisador é interessante por estar disponível comercialmente e por proporcionar uma seletividade de 93% para os produtos de etenólise. No entanto, ele se decompõe devido à instabilidade de propagação das espécies metilideno, resultando em uma vida útil limitada do mesmo, além de sofrer inibição pelos produtos de etenólise [27]. O catalisador de Grubbs de 1ª geração não é atualmente o melhor catalisador no estado da arte para a etenólise, mas apresenta as vantagens da alta seletividade e de não provocar a isomerização de ligações duplas, como fazem os catalisadores de Grubbs de 2ª geração [29], além de ter menor preço. Assim, para fins preparativos em pequena escala, este catalisador pode ser bastante conveniente.

O mecanismo da etenólise do OM com o catalisador de Grubbs de 1ª Geração (Esquema 5) foi estudado por Burdett e colaboradores [29]. Estes pesquisadores concluíram, por meio de modelagem cinética e molecular, que as olefinas terminais podem: (1) afetar a taxa de rotatividade produtiva como resultado de formação de vias

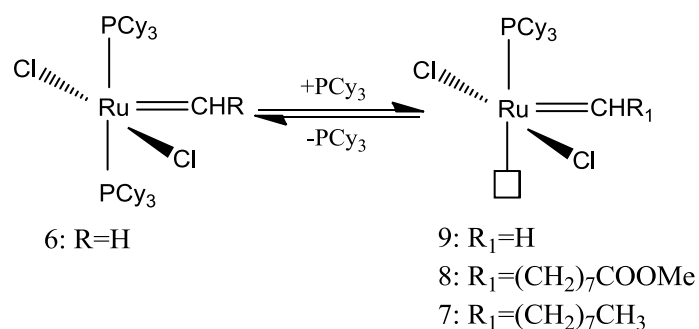
degeneradas para os intermediários metilideno e alquilideno, (2) deslocar o equilíbrio metilideno/alquilideno em direção ao metilideno, aumentando assim a taxa de decomposição do catalisador ao mesmo tempo em que o produto de inibição é dominante, e (3) aumentar a competição com a olefina interna pela complexação  $\pi$  (e/ou formação de metalaciclos) com os complexos de rutênio de  $14e^-$  7-9 mostrados no Esquema 6 [29].

A coordenação do etileno ao catalisador é a preferencial, mas para que a metátese produtiva ocorra entre a olefina interna e **6**, a olefina interna precisa competir com sucesso com as outras olefinas presentes no meio reacional pela coordenação ao catalisador e, portanto, com as olefinas terminais (2 mol produzidos a partir de cada olefina interna), o que retarda drasticamente esta etapa. Além disso, a instabilidade do intermediário Ru-metilideno é bem reconhecida na literatura. Estes fatores levam à diminuição da taxa de conversão observada com o aumento do tempo. [29]



**Esquema 5:** Mecanismo de etenólise do OM. Fonte: adaptado com permissão de Burdett et. al.

[29]



**Esquema 6:** Complexos de Rutênio de 14 elétrons (7-9) (rutênio alquilidenos) e complexo de Rutênio de 16 elétrons (rutênio metilideno) (6). Fonte: adaptado com permissão de Burdett et. al. [29].

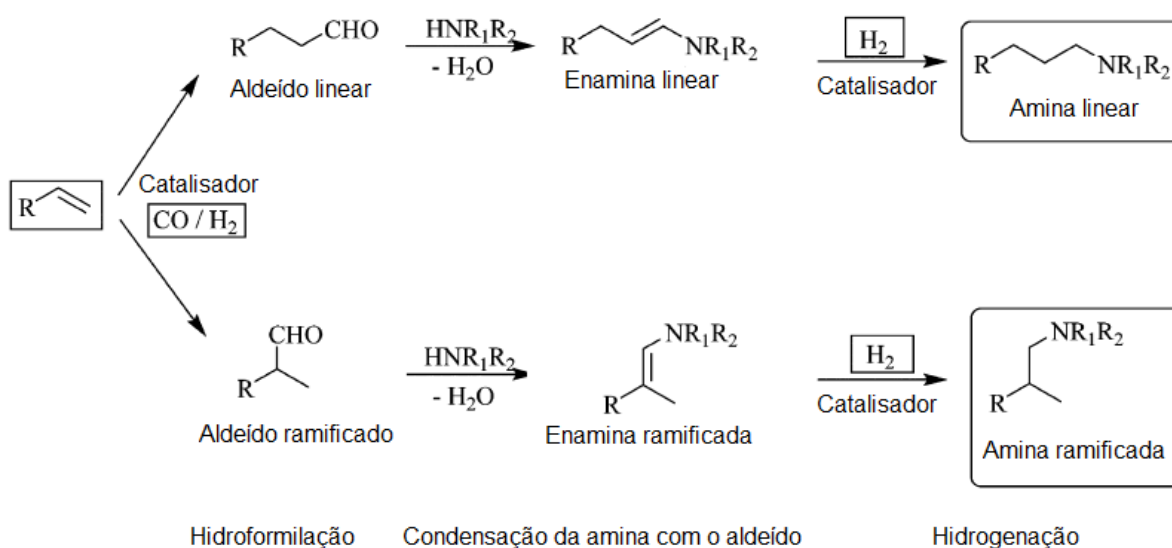
Na etenólise de óleos vegetais ou seus FAMEs, a fração olefínica pode ser aproveitada como produtos *drop in* (que entram diretamente nos processos existentes) na indústria petroquímica. A fração de ésteres ômega-insaturados tem sido utilizada em várias aplicações [18], mas é interessante desenvolver rotas para novos produtos. Neste trabalho, serão estudadas estratégias para a funcionalização desses ésteres metílicos insaturados, pela reação de hidroaminometilação.

### 1.3 Hidroaminometilação (HAM)

Aminas são uma classe de produtos relevantes industrialmente tanto para o setor de comódites como para o de química fina. Esta função estrutural está presente em muitos compostos utilizados como agroquímicos, solventes, corantes, monômeros para polimerização, materiais funcionais ou compostos biologicamente ativos [2]. Para fornecer uma alternativa às rotas sintéticas orgânicas clássicas de várias etapas, a hidroaminometilação é uma opção elegante, que apresenta vantagens com relação à economia de átomos e representa uma abordagem ambientalmente mais amigável.

A hidroaminometilação é uma reação que envolve, inicialmente, alcenos, aminas e gás de síntese (sob pressão de CO/H<sub>2</sub>), durante etapas o alceno é transformado em uma amina homóloga na presença de um catalisador.

A hidroaminometilação ocorre em três etapas sucessivas: a hidroformilação, que consiste na transformação catalítica do alceno no aldeído correspondente, seguida por condensação do aldeído com uma amina (primária, secundária ou amônia) para a formação de uma imina ou enamina, e, por último, a hidrogenação catalisada da imina/enamina resultante, levando a formação da amina saturada correspondente [2]. Estas etapas estão ilustradas genericamente no Esquema 7. Cada uma destas etapas será detalhada a seguir.



**Esquema 7:** Principais etapas da hidroaminometilação de uma olefina terminal. Fonte: elaborada pela autora.

O desenvolvimento da hidroaminometilação aconteceu durante o período de 1928 a 1944, com os estudos realizados por Reppe e colegas de trabalho no IG Farbenindustrie Aktiengesellschaft (conglomerado dividido após a Segunda Guerra Mundial para originar, entre outros, Badische Anilin- und Soda Fabrik, BASF) [2]. Catalisadores modernos empregam complexos de rutênio ou de ródio promovidos por ligantes de fósforo, que podem combinar altas conversões dos reagentes e quimiosseletividade das aminas esperadas, com alta regioseletividade para a amina linear ou ramificada [2].

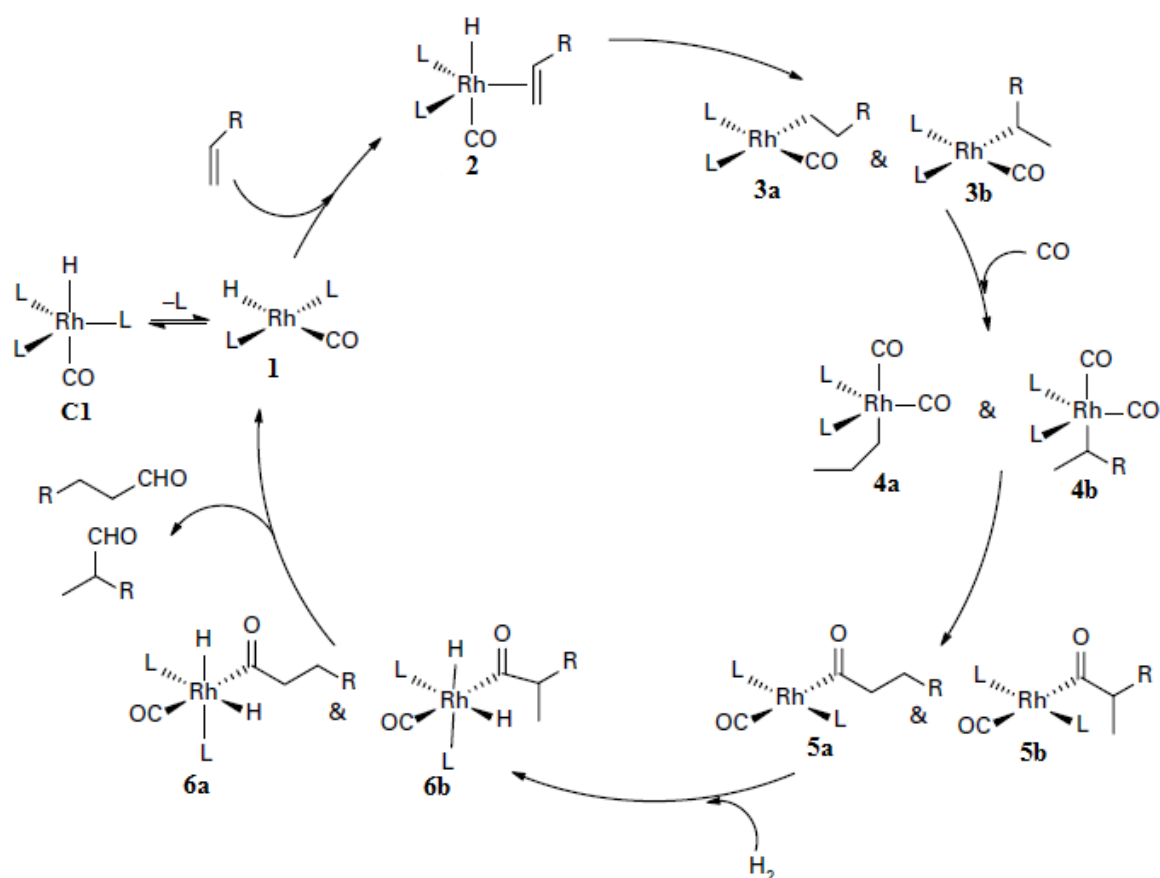
### 1.3.1 Hidroformilação

A primeira etapa da HAM consiste na hidroformilação do alceno, que é uma reação que pode ser catalisada por complexos de Rh, na qual ocorre, principalmente, a formação de aldeídos. A hidroformilação ou “reação oxo” foi descoberta por Otto Roelen, funcionário da Ruhrchemie AG, em 1938 [2].

A hidroformilação é empregada em uma das etapas para a fabricação de álcoois de cadeia longa, por exemplo, o álcool isononílico. O álcool isononílico é produzido primeiramente pela hidroformilação do 1-octeno em isononaldeído e depois hidrogenação deste último [30]. Os álcoois de cadeia longa (10 a 20 átomos de carbono) são usados em detergentes e são mais biodegradáveis que os ramificados.

O mecanismo atualmente aceito para a hidroformilação foi proposto por Wilkinson e colaboradores [31]. As etapas do ciclo catalítico foram ilustradas no Esquema 8. Inicialmente, o precursor  $[\text{Rh}(\text{H})(\text{CO})_2\text{L}_2]$  (no qual L é um ligante fosfina ou CO, e  $\text{L}_2$  é um ligante difosfina) sob as condições da reação (presença de gás de síntese  $\text{H}_2/\text{CO}$ , solvente e temperatura adequados), produz a espécie ativa quadrática plana de 16 elétrons  $[\text{Rh}(\text{H})(\text{CO})\text{L}_2]$ , que coordena ao substrato alceno. Se o alceno é terminal (como mostrado no Esquema 8), a transferência do ligante hidreto para a ligação dupla  $\text{C}=\text{C}$  leva a uma espécie alquila linear (**3a**) ou ramificada (**3b**). A coordenação de um CO produz as espécies pentacoordenadas **4a** e **4b**, e sua inserção migratória leva a formação de espécies acila quadráticas planas (**5a** e **5b**). Depois, ocorre a adição oxidativa de di-hidrogênio, que dá origem às duas últimas espécies

isoméricas (**6a** e **6b**) intermediárias do ciclo catalítico, esta é a etapa determinante da velocidade da hidroformilação. A liberação do aldeído por eliminação redutiva de um hidreto e de um grupo acila regenera a espécie cataliticamente ativa  $[\text{Rh}(\text{H})(\text{CO})\text{L}_2]$ . O Esquema 8 apresenta as principais etapas da reação de hidroformilação.

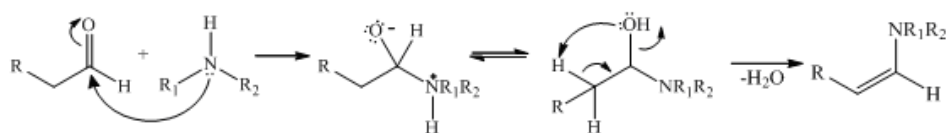


**Esquema 8:** Ciclo catalítico para a reação de hidroformilação catalisada por complexo de ródio.

Fonte: adaptado de Kalck e Urrutigoity [2].

### 1.3.2 Condensação de amina com aldeído

Na segunda etapa da HAM, os aldeídos produzidos reagem *in situ* com a amina primária ou secundária presente no meio e ocorre a formação dos correspondentes intermediários enamina ou imina, derivados da amina primária ou secundária, respectivamente. O aldeído linear é amplamente mais reativo que o ramificado nesta reação de condensação, cujo mecanismo está mostrado no Esquema 9.

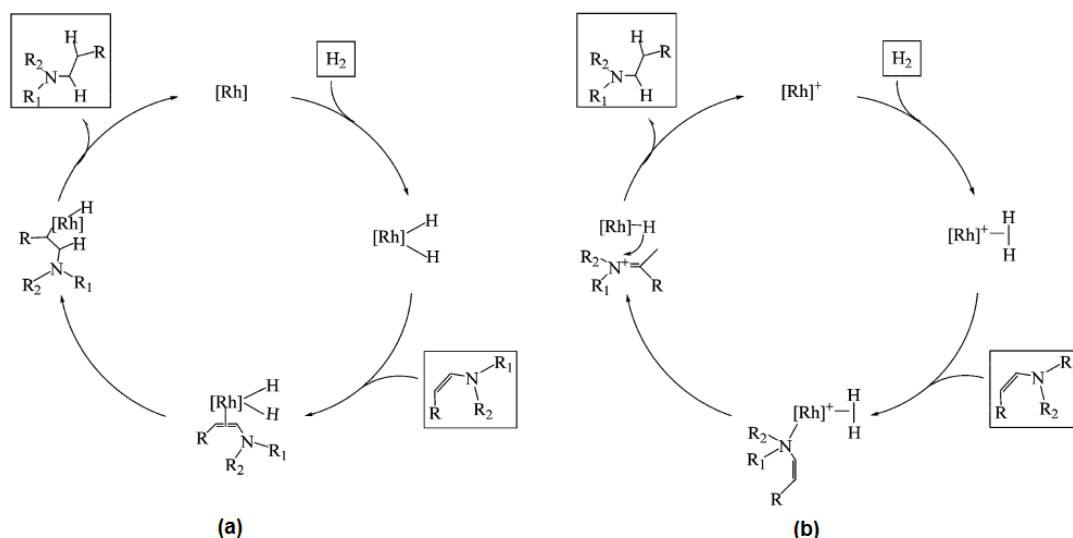


**Esquema 9:** Mecanismo da reação de formação da enamina. Fonte: elaborada pela autora.

### 1.3.3 Hidrogenação de iminas e enaminas

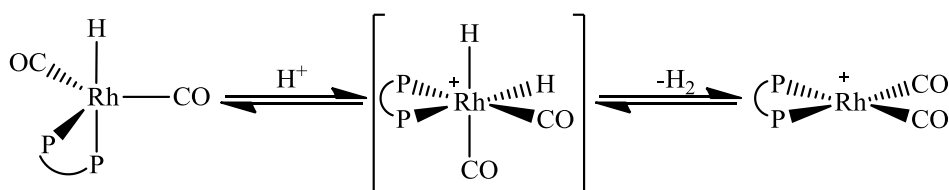
A terceira etapa da HAM é a hidrogenação da enamina ou imina. Para evitar a hidrogenação do alceno a alcano ou do aldeído ao álcool correspondente, e mesmo a formação de acetais, a etapa de hidroformilação deve ser a mais rápida. Como a reatividade da amina primária ou secundária também é rápida, a hidrogenação da imina/enamina é classificada como etapa determinante da velocidade da HAM.

Para a hidrogenação, dois ciclos catalíticos podem ser considerados (vide Esquema 10). Admite-se que a espécie ativa  $[Rh]$  neutra reaja com o di-hidrogênio por uma reação de adição oxidativa para gerar o di-hidreto  $[Rh(H)_2]$ , de acordo com o Esquema 10-(a). Então, após a coordenação da enamina originando  $[Rh-(H)_2(enamina)]$ , ocorre uma transferência de hidreto para originar as espécies alquílicas correspondentes. A eliminação redutiva do grupo alquil e do ligante hidreto leva à amina final e restaura a espécie ativa  $[Rh]$ . É também postulado que a hidrogenação de enaminas pode envolver um intermediário catiônico de ródio mostrado no Esquema 10-(b), a espécie  $[Rh]^+$  catiônica pode ser considerada com um complexo  $Rh-\eta^2$ -di-hidrogênio que transfere um próton para o átomo de nitrogênio da enamina seguida pela adição do hidreto de ródio [2].



**Esquema 10:** Dois ciclos catalíticos da reação de hidrogenação da enamina na presença de um complexo de ródio neutro (a) ou na presença de um complexo de ródio catiônico (b) (para ambos apenas a enamina Z foi representada). Fonte: adaptado com permissão de Kalek e Urrutigoity [2].

Estudos realizadas por Crozet e colaboradores, sugerem que um equilíbrio entre as espécies neutra  $[Rh(H)(CO)_2L_2]$  e catiônica  $[Rh(CO)(X)L_2]^+$ , pode ser relevante para executar, simultaneamente, a reação de hidroformilação e hidrogenação de amina, respectivamente [32]. Uma representação simplificada desse equilíbrio é mostrada no Esquema 11.



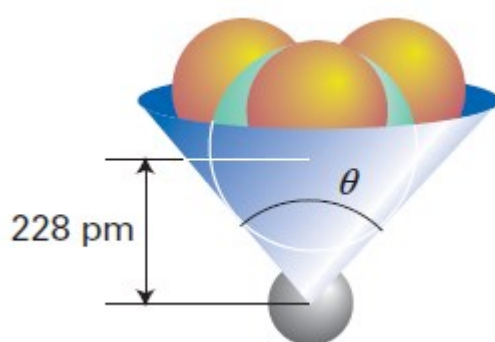
**Esquema 11:** Equilíbrio entre a espécie de hidreto neutra e o complexo quadrático-plano catiônico que envolve a protonação e a eliminação redutiva de  $H_2$ . Fonte: adaptado de Kalek e Urrutigoity [2].



### 1.3.4 Ligantes de fósforo para o controle da seletividade na hidroaminometilação

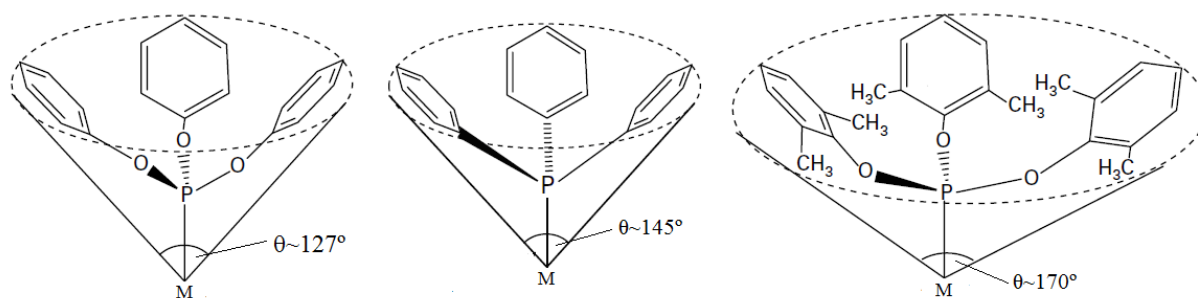
Os ligantes de fósforo, com a fórmula geral  $PR_3$ , são comumente empregados em associação com complexos de ródio para catálise homogênea, principalmente, hidroformilação e hidroaminometilação. Se “R” for um grupo alquil ou aril, os ligantes são da classe fosfinas ou fosfanos e, quando “R” é um grupo alcóxido, são da classe de fosfitos. O grupo "R" pode ser escolhido a partir de uma ampla variedade de substituintes orgânicos e todos os três grupos R não precisam ser iguais [30]. Uma fosfina pode agir como doadora de par de elétrons, usando o par de elétrons livres no átomo de fósforo, e também em alguns casos, podem ser receptores de densidade eletrônica através de orbitais sigma-antiligantes com relação à ligação P-C .

Algumas propriedades dos complexos metálicos, com ligantes  $PR_3$  monodentados, podem ser racionalizadas em termos das contribuições estéricas e eletrônicas destes ligantes. Os parâmetros espacial (representado por  $\theta$ ) e eletrônico (representado por  $\chi$ ), estabelecidos por Tolman, são úteis para avaliar e comparar tais contribuições [33]. Uma estimativa quantitativa da demanda estérica do  $PR_3$  pode ser feita em termos de seu ângulo de cone  $\theta$ . Conforme ilustrado da Figura 7,  $\theta$  é o ângulo de um cone imaginário, com seu vértice no átomo de metal, considerando um comprimento estimado de ligação metal-fósforo de 228 pm.



**Figura 7:** Representação do ângulo de cone para uma fosfina  $PR_3$ . Fonte: Atkins et al [34].

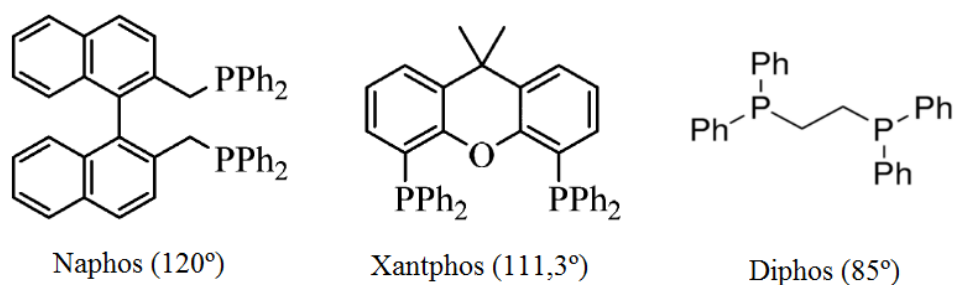
O parâmetro  $\theta$  de fosfinas e fosfitos permite dimensionar o impedimento estérico causado por estes ligantes. Os valores de  $\theta$  podem abranger uma faixa muito ampla, como mostrado na Figura 8.



**Figura 8:** Ligantes Trifenilfosfito, Trifenilfosfina e Tris(2,6-dimetilfenil)fosfito, respectivamente, e seus valores aproximados de ângulo de cone ( $\theta$ ). Fonte: adaptado de Bhaduri e Mukesh [30].

O parâmetro  $\chi$  de uma fosfina foi medido originalmente por espectroscopia de infravermelho. As frequências vibracionais de  $[\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)]$  foram medidas para uma série de complexos com diferentes grupos “R”. Observou-se que a frequência de estiramento (medida em  $\text{cm}^{-1}$ ) da carbonila é inversamente proporcional à extensão da retrodoação. Portanto, para altos valores de  $\chi$  tem-se menor basicidade do ligante e maior tendência  $\pi$  aceptora, para baixos valores de  $\chi$ , tem-se a tendência sigma doadora e maior basicidade do ligante. Como o CO e o  $\text{PR}_3$  competem pela retrodoação do metal, a frequência de estiramento da carbonila é uma medida aproximada das propriedades doador-receptor do  $\text{PR}_3$ .

Um outro parâmetro relevante para ligantes de fósforo bidentados é o ângulo de quelação. Este ângulo é determinado por modelagem molecular, otimizando-se a geometria do conjunto até um mínimo de energia e o ângulo P-M-P é medido. A medida é baseada, exclusivamente, em fatores conformacionais do ligante, sendo que a influência do metal é desconsiderada. Em outras palavras, o ângulo de quelação é o ângulo P-M-P que um ligante bidentado preferencialmente se coordena ao metal. Este ângulo é influenciado pelos substituintes dos átomos de fósforo, principalmente, pela cadeia carbônica que os liga. Na Figura 9, são mostrados alguns ligantes muito utilizados como auxiliares em catálise por complexos de metais de transição, assim como seus ângulos de quelação. O ângulo de quelação é frequentemente usado para explicar os efeitos de algumas fosfinas bidentadas na seletividade das reações de hidroformilação e hidroaminometilação. [35]



**Figura 9:** Difosfinas Naphos, Xantphos e Diphos com seus respectivos ângulos de quelação.

Fonte: adaptado de Bhaduri e Mukesh [30].

### 1.3.5 Solventes na catálise e na hidroaminometilação

Os solventes são amplamente utilizados em todas as fases de um processo catalítico, incluindo durante a síntese do catalisador, durante a reação catalítica e durante a purificação e análise do produto. De uma perspectiva sintética, os solventes têm efeitos pronunciados no equilíbrio da reação: eles influenciam a formação de diferentes isômeros e afetam as taxas de reação e mecanismos [36].

As propriedades do solvente que influenciam fortemente a catálise incluem: polaridade, capacidade de receber ligações de hidrogênio (proticidade) e capacidade de aceitar ligações de hidrogênio (basicidade). O desempenho de um catalisador é fortemente influenciado por esses parâmetros e, portanto, encontrar o solvente certo para uma reação catalítica ou determinar como um solvente afeta a reação é importante [36].

As reações de HAM geralmente são realizadas em tolueno, que apesar de apresentar um bom desempenho na reação é considerado um solvente prejudicial para o meio ambiente, além de ser potencialmente cancerígeno e nocivo para saúde [37].

Outros solventes, como metanol, etanol e butanol já foram testados, em soluções tolueno/álcool 1:1, para reações de HAM do 1-octeno com a piperidina e apresentaram resultados satisfatórios de conversão (>93%) e seletividade (>93%) [38]. Hamers e colaboradores observaram que ao mudar de tolueno/MeOH para tolueno/nBuOH, a taxa de reação diminuiu, enquanto a regiosseletividade aumentou consideravelmente e uma taxa de isomerização mais alta foi detectada. O uso de meios ácidos (pKa do

MeOH=15,5, pKa do nBuOH=16,9) proporcionou aumento da atividade, enquanto meios menos ácidos levaram a um aumento da regio e quimiosseletividade, bem como a um maior grau de isomerização de ligação dupla [38].

Hamers e colaboradores concluíram que a acidez relativa do álcool usado pode dar uma explicação plausível para a diferença nos resultados ao usar diferentes misturas de solventes. Um solvente prótico favorece a etapa de hidrogenação na HAM. Possivelmente, a acidez do álcool também tem efeito sobre os equilíbrios envolvidos e, mais especificamente, sobre o equilíbrio entre as espécies Rh neutra e catiônica, que são ativas na hidroformilação e na hidrogenação, respectivamente [38].

Neste sentido, o etanol é um solvente potencialmente interessante para a HAM. Sua produção no Brasil na safra 2019/20 foi de 35,6 bilhões de litros [39] e ele atende a alguns requisitos da Química Verde [40], como: uso de matérias-primas renováveis em sua produção e síntese química menos perigosa se comparado ao tolueno.

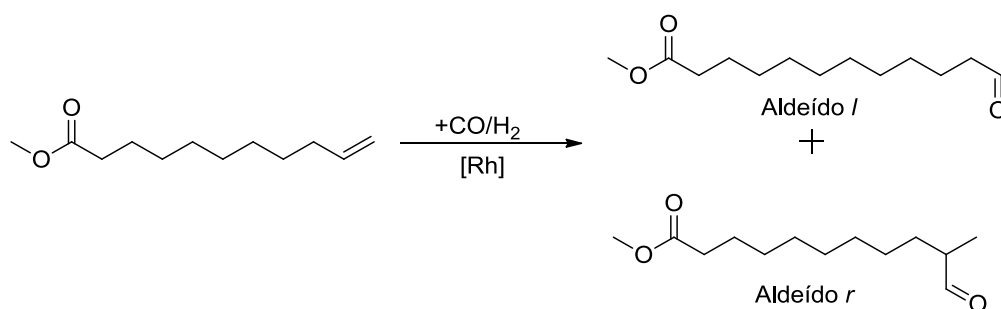
O etanol pode ser considerado como um solvente biorrenovável e representa uma alternativa para melhorar a sustentabilidade do processo substituindo solventes poluentes e tóxicos convencionalmente usados em HAM (por exemplo: tolueno, tetrahydrofurano e 1,4-dioxano). O etanol já foi utilizado em reações de HAM e apresentou bons resultados para síntese de aminas derivadas da morfina e 4-metilpiperidina combinadas com o substrato estragol, e também das aminas 4-metilpiperidina e 1,2,3,4-tetrahydroisoquinolina em reações com limoneno e canfeno, ambos sistemas com o pré-catalisador  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})]_2$  e o ligante auxiliar TBPP [41].

## 1.4 Hidroformilação, hidroaminometilação e outras aplicações dos ésteres metílicos ômega insaturados utilizados neste trabalho

### 1.4.1 10-Undecenoato de metila (UME)

Na literatura, existem diversas pesquisas nas quais o UME foi utilizado como precursor para polímeros, por exemplo, poliésteres e poli(éster-amida)s semi-criatalinos [42][43] e nylon 6,12 [44]. Além dessas aplicações, o UME também foi estudado em sistemas de hidroformilação e HAM.

A hidroformilação do UME (Esquema 12) é um método útil para obtenção do 12-oxododecanoato de metila (Aldeído *l* no Esquema 12), que é potencialmente interessante economicamente, por ser um precursor para polímeros [17].

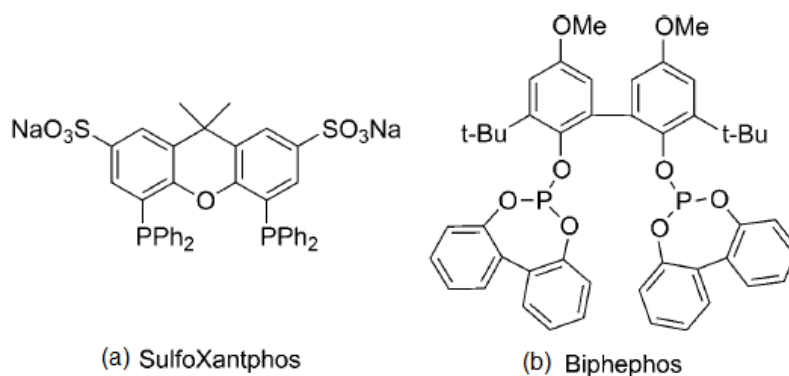


**Esquema 12:** Principais produtos da reação de hidroformilação do UME. Fonte: elaborada pela autora.

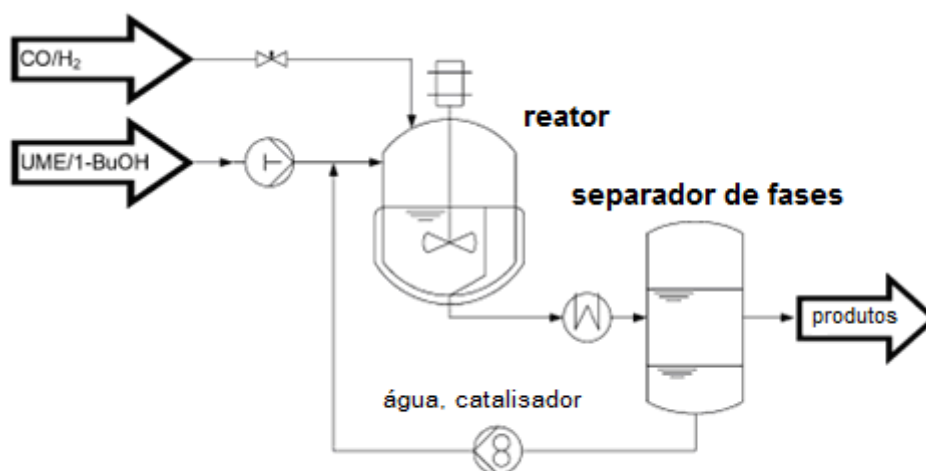
Gaide e colaboradores desenvolveram um sistema termomórfico com n-butanol e água numa proporção 1:1, as condições otimizadas para hidroformilação do UME foram: 4 mmol de UME, 0.002 mmol de precursor catalítico  $\text{Rh}(\text{acac})\text{CO}_2$ , 0.01 mmol de ligante SulfoXantphos (vide Figura 10-(a)), pressão de 20 bar,  $\text{CO:H}_2=1:1$ , 2.1g n-Butanol, 2,1g de  $\text{H}_2\text{O}$  por 1 hora a  $140^\circ\text{C}$ . Eles obtiveram um rendimento de 76% para o aldeído linear nestas condições reacionais, também foram obtidos rendimentos de 5% para o aldeído ramificado, 12% para isômeros do substrato, e 2% para produtos de hidrogenação.

Gaide e colaboradores também desenvolveram um miniplanta para o processo de hidroformilação do UME. Uma mistura de substrato UME e solvente 1-butanol foi

alimentada no reator usando uma bomba de pistão. Além disso, o fluxo de gás de síntese foi regulado por um controlador de fluxo de massa. Após a separação de fases, a fase do catalisador foi reciclada do decantador para o reator usando uma bomba de engrenagem. Além disso, a fase do produto foi removida através do separador de fases. [17]

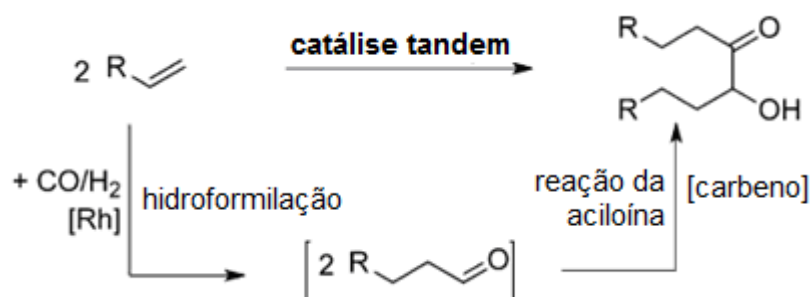


**Figura 10:** Fosfinas bidentadas: (a) SulfoXantphos e (b) Biphephos



**Figura 11:** Fluxograma do processo da miniplanta para a hidroformilação do UME. Fonte: adaptado de Gaide et al [17].

Ostrowski e colaboradores desenvolveram uma nova catálise tandem ortogonal para produção de  $\alpha$ -hidroxi cetonas a partir de olefinas, sob condições de hidroformilação [45], de acordo com o Esquema 13.



**Esquema 13:** Reação de obtenção de  $\alpha$ -hidroxi cetona em condições de hidroformilação com catálise tandem. Fonte: adaptado de Ostrowski et al [45].

Ostrowski e colaboradores testaram diversos substratos, entre eles o UME. As melhores condições reacionais para este substrato foram alcançadas em um sistema com 6 mmol de UME, 0.03 mmol de  $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ , 0.09 mmol de ligante Biphephos (vide Figura 10 (b)), 0.6 mmol de coenzima tiamina, 2.4 mmol  $\text{Et}_3\text{N}$ , 30 bar  $\text{CO/H}_2$  (1:1), 5 mL de DMF,  $60^\circ\text{C}$ , 16 h. Eles obtiveram 85% de conversão do aldeído linear para a  $\alpha$ -hidroxi cetona, 45% de rendimento para o aldeído linear na etapa de hidroformilação e 34% de  $\alpha$ -hidroxi cetona correspondente na etapa de acilação, também foram obtidos 53% de isômeros do UME ao fim do processo tandem [45].

Cousin e colaboradores estudaram a HAM da trioléina, do oleato de metila e do UME com diferentes aminas, com o objetivo de reduzir os custos de produção, eles substituíram o ródio pelo rutênio, cujo preço é cerca de 20 vezes menor. Foi utilizado o precursor de rutênio  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  em um sistema livre de fosfina. As condições experimentais foram otimizadas, avaliaram-se a natureza do solvente, a temperatura da reação e a pressão de  $\text{CO/H}_2$ . O rutênio mostrou-se menos ativo, contudo, mais quimiosseletivo, pois os produtos principais foram aminas. A HAM do UME com a dibutilamina ocorreu de maneira altamente quimio e regioseletiva (seletividade de 96% para aminas, sendo que a proporção linear/ramificada foi de 95/5) usando acetonitrila como solvente, contudo o tempo de reação foi de 66 horas a  $140^\circ\text{C}$  [46].

Seidensticker e colaboradores desenvolveram a bis-hidroaminometilação (bis-HAM) do UME e do 10-undecenol com a piperazina. A cristalização seletiva do diéster linear diretamente da mistura bruta da reação foi a etapa chave, porque possibilitou a separação do diéster linear com 98% de pureza e um rendimento de cristalização de até 88%. Além disso, o catalisador  $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$  ficou retido na fase líquida e apresentou

alta taxa de conversão de todos os substratos em um experimento de reciclo. Os monômeros isolados foram úteis para a produção de um poliéster com ligações de piperazina, o que potencialmente abre uma nova classe de materiais. [47]

#### **1.4.2 9-Decenoato de metila (DME)**

O DME foi estudado como precursor para obtenção de polímeros, por exemplo, poliésteres insaturados que são usados em adesivos, revestimentos, fibras e resinas e que são potencialmente biodegradáveis [43]. Também foram sugeridas aplicações como precursor para poliésteres, naylon-10 e monômeros para resinas epóxi [48], plastificantes e lubrificantes [49]. As aplicações industriais do DME ainda estão em desenvolvimento, um exemplo é a patente US7951232B2 de revestimentos de superfície compostos por ácido 9-decenóico, seus sais ou ésteres, ou combinações destas substâncias [50].

A hidroformilação e a HAM do DME seria de grande interesse, entretanto ele não está disponível comercialmente no Brasil e mesmo no mercado externo seu preço é elevado [18].

#### **1.4.3 Perspectivas para hidroformilação e hidroaminometilação do UME e do DME**

A hidroformilação do UME já foi estudada por vários pesquisadores ([17] e [45]), contudo, não foi encontrado na literatura um procedimento com a seletividade maior que 90% para o aldeído linear. Sendo assim, pretende-se neste trabalho aperfeiçoar as condições de hidroformilação do UME e atingir este objetivo.

A HAM do UME com a dibutilamina foi estudada por Cousin e colaboradores, a amina linear correspondente foi obtida com alta seletividade (seletividade de 96% para aminas, sendo que a proporção linear/ramificada foi de 95/5), mas o tempo de reação foi de 66 horas [46]. Este resultado permite inferir que existe viabilidade para produção de aminas derivadas do UME, e também que existe a necessidade de se otimizar esta rota sintética, a fim de se obter a amina linear correspondente com alta seletividade e em menor tempo de reação.



A HAM do UME com a 4-metilpiperidina ainda não foi relatada na literatura e seria de grande interesse, pois a amina linear produzida nesta reação é um potencial precursor para polímeros.

A hidroformilação e a hidroaminometilação do DME não foram relatadas ainda na literatura. O DME não está disponível comercialmente no Brasil e mesmo no exterior seu custo é bastante elevado, quando comparado ao UME, sendo necessário sintetizá-lo. Por outro lado, o UME está disponível no varejo nacional e pode ser utilizado como substância modelo para as reações de hidroformilação e de HAM do DME. Espera-se que os resultados sejam análogos para o DME, pois tais substâncias são muito similares estruturalmente.

## 2. Objetivos

O objetivo geral do trabalho é o estudo da hidroformilação e da hidroaminometilação de ésteres ômega insaturados oriundos de óleos vegetais visando processos e produtos com potencial aplicação no setor da química fina. Mais especificamente, pretende-se:

- Estudar a hidroformilação do 10-undecenoato de metila buscando sistemas catalíticos seletivos para a produção do aldeído linear correspondente.
- Estudar a hidroaminometilação do 10-undecenoato de metila com a 4-metilpiperidina, buscando sistemas catalíticos seletivos para a produção da amina linear correspondente.
- Buscar solventes ambientalmente amigáveis para o processo.
- Estudar a viabilidade da preparação do 9-decenoato de metila a partir da etenólise de biodiesel de soja.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Reagentes Comerciais

- Undecenoato de metila (96%, Sigma-Aldrich)
- 4-metilpiperidina (96%, Sigma-Aldrich)
- Dodecano (99%, Sigma-Aldrich)
- 4,5-Bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilxantheno (Xantphos) (97%, Sigma-Aldrich)
- Tris(2,4-di-tert-butilfenil) fosfito (TBPP) (Sigma-Aldrich)<sup>a</sup>
- Trifenilfosfina (99%, Sigma-Aldrich)
- Metanol (anidro 99%, Sigma-Aldrich)<sup>b</sup>
- Tolueno (anidro 99%, Sigma-Aldrich)<sup>b</sup>
- Etanol (99.8%, Neon)<sup>c</sup>
- Dicloro(benzilideno)bis(triciclohexilfosfina)ruthenio(II) (catalisador G1) (97%, Sigma-Aldrich)<sup>a</sup>
- Eteno (99,9%, Air Products)

<sup>a</sup> A fosfina TBPP e o catalisador G1 foram armazenados e manipulados sob atmosfera de argônio dentro de uma câmara do tipo *glove box* (Modelo LabMaster, MBRAUN).

<sup>b</sup> O Tolueno e o Metanol foram coletados no purificador de solventes MBRAUN SPS 800, armazenados e manipulados sob atmosfera de argônio.

<sup>c</sup> Transferiu-se o etanol para um balão de 2 L de fundo redondo junto com raspas de magnésio (2,0 g) e iodo (0.5 g). Acoplou-se o balão a um sistema de destilação com manta aquecedora, em seguida, aqueceu-se o sistema durante 1 hora a uma temperatura de  $105 \pm 10^\circ\text{C}$  sob agitação magnética. Formou-se etóxido de magnésio em solução (um precipitado branco). A solução permaneceu sob refluxo por 6 horas. Após este refluxo, destilou-se o etanol sob atmosfera de argônio e o destilado foi armazenado em um balão de fundo chato de 2,0 L.

### 3.2 Reagentes obtidos de outras fontes

#### 3.2.1 Biodiesel de soja

O biodiesel de soja foi cedido pelo Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES). A composição de ésteres metílicos do biodiesel de soja (vide Tabela 3) foi determinada experimentalmente por Passos [10].

**Tabela 3:** Composição do biodiesel de soja preparado no CENPES

Éster metílico:	Palmitato de metila	Estearato de metila	Oleato de metila	Linoleato de metila	Linolenato de metila
Concentração percentual / %	15	3	27	49	6

Fonte: adaptada de Passos [10].

#### 3.2.1 Síntese do di- $\mu$ -metoxi-bis[(1,5-ciclooctadieno)ródio(I)]-[Rh(cod)(OMe)]<sub>2</sub>

Para a síntese do complexo [Rh(cod)(OMe)]<sub>2</sub> utilizou-se o procedimento descrito por Uson e colaboradores [51] com algumas alterações:

A um balão de fundo redondo de 50 mL, adicionou-se  $1,75 \times 10^{-1}$  g de [Rh(cod)(Cl)]<sub>2</sub>, 15 mL de diclorometano e um agitador magnético. Agitou-se a mistura até a dissolução completa do sólido e, então, adicionou-se ao balão uma mistura de 15 mL de metanol e  $4,00 \times 10^{-2}$  g de hidróxido de potássio. Vedou-se o balão com um septo de borracha e o sistema permaneceu sob agitação por 30 minutos a temperatura ambiente. Ao final, removeu-se completamente o solvente em evaporador rotatório, acrescentou-se, subsequentemente, 10 mL de metanol frio e 15 mL de H<sub>2</sub>O ao sólido residual, que foi então transferido para um funil de placa sinterizada e filtrado. Lavou-se o sólido no funil com 10 porções de 5 mL de H<sub>2</sub>O fria, secou-se o sólido em dessecador sob vácuo por 24 horas e recristalizou-o utilizando um sistema diclorometano/hexano. Obteve-se o rendimento de 75%.

### 3.3 Experimentos de hidroformilação, hidroaminometilação e etenólise

Os testes catalíticos de etenólise, hidroformilação e hidroaminometilação foram realizados em reatores do tipo autoclave (100 mL), manufaturados em aço inoxidável e equipados com manômetro e amostrador (Figura 12).



**Figura 12:** Autoclave de aço inoxidável equipada com manômetro e amostrador para retirada de alíquotas (Fonte: elaborado pela autora).

#### 3.3.1 Experimentos de hidroformilação e hidroaminometilação

A manipulação do solvente e dos reagentes foi realizada em atmosfera de argônio, com o objetivo de evitar a contaminação do meio reacional com oxigênio e água presentes no ar.

Colocou-se no copo da autoclave  $5,0 \times 10^{-6}$  mol ou  $2,5 \times 10^{-6}$  mol de precursor catalítico,  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{OMe})_2]$ , uma barra magnética e a quantidade de ligante auxiliar ( $5,0 \times 10^{-5}$  mol para  $\text{PPh}_3$  ou TBPP, ou  $2,5 \times 10^{-5}$  mol para Xantphos), no caso do mesmo não ser sensível ao ar e/ou a umidade ( $\text{PPh}_3$  e Xantphos). Para o ligante TBPP, adicionou-se a quantidade adequada de ligante à 20,0 mL de tolueno, armazenou-se a solução resultante em um schlenck e o mesmo foi fechado hermeticamente. Realizou-se toda esta manipulação numa *glove box*.

Em seguida, o reator foi selado, evacuado e preenchido com argônio em uma linha de vácuo-argônio, os ciclos de vácuo/argônio foram repetidos por 3 vezes. A um schlenk de 100 mL sob argônio adicionou-se  $1,0 \times 10^{-2}$  mol do substrato,  $1,2 \times 10^{-2}$  mol de amina (apenas nos experimentos de hidroaminometilação),  $5,0 \times 10^{-3}$  mol de dodecano (padrão interno) e 20 mL de solvente. Transferiu-se o conteúdo do schlenk para o reator com o auxílio de uma seringa. Desconectou-se o reator da linha de vácuo/argônio e conectou-se o mesmo à linha de pressurização, acrescentou-se CO e H<sub>2</sub> totalizando uma pressão de 40 bar. Colocou-se a autoclave em uma chapa de aquecimento com temperatura e agitação controlados. Retiraram-se alíquotas periodicamente nos tempos 0 h (início da reação), 1h, 2h, 3h, 4h, 5h e 24h ou 48h (final da reação).

### 3.3.2 Etenólise

Para síntese do 9-decenoato de metila (DME), empregou-se a etenólise do biodiesel de soja. Inicialmente, realizou-se a destilação de 20,0 mL do biodiesel, ao qual acrescentou-se 0,50g de Magnesol<sup>®</sup> com objetivo de abater peróxidos que desativam o catalisador. Destilou-se sob vácuo de  $10^{-1}$  mbar em um destilador de filme tipo Kugelrohr, por aproximadamente duas horas, com aumento progressivo da temperatura da temperatura até  $160 \pm 10^\circ\text{C}$ . Coletou-se 15,0 mL do destilado, sob argônio, com auxílio de uma seringa. Inseriu-se a solução coletada em um reator selado do tipo autoclave, o reator estava conectado a uma linha de vácuo/argônio, foi previamente evacuado durante 1 horas e preenchido com argônio em 3 ciclos de vácuo/argônio.

Em uma *glove box*, pesou-se a massa equivalente a 0,1 mol% de catalisador Grubbs I e acrescentou-se 6,0 mL de tolueno. Transferiu-se a solução resultante para um tubo tipo schlenck com torneira de PTFE tipo agulha na abertura. Fechou-se o schlenck hermeticamente. Retirou-se o schlenck da *glove box* e conectou-o a uma linha de vácuo/argônio. Transferiu-se, com auxílio de uma seringa, a solução de catalisador para o mesmo reator contendo o biodiesel destilado.

Desconectou-se o reator da linha de vácuo/argônio. Colocou-se o reator sobre uma chapa de aquecimento e agitação, respectivamente, a  $50^\circ\text{C}$  e 400 rpm, conectou-se o mesmo a linha de pressurização de eteno. Purgou-se três vezes o eteno da linha de pressurização, para eliminação de possíveis impurezas, em seguida, pressurizou-se o reator com 15 bar de eteno. Após alguns minutos houve queda da pressão no reator para

5 bar, pressurizou-se novamente até 15 bar, repetiu-se esse processo por duas vezes até estabilização da pressão. Manteve-se o reator sob aquecimento e agitação constantes por 4 horas.

Despressurizou-se o reator e ele foi resfriado, em seguida, o mesmo foi aberto. Transferiu-se a solução resultante da etenólise, com auxílio de uma pipeta de Pasteur, para um frasco de armazenamento.

### 3.4 Monitoramento cinético

Empregou-se a cromatografia a gás para análise dos produtos, o procedimento foi similar ao descrito por Oliveira e colaboradores [52], com algumas modificações. Utilizou-se um cromatógrafo GC2010 Shimadzu equipado com uma coluna capilar apolar Restek RTx-5MS (30m x 0,25mm x 0,25µm) com as seguintes programações:

- Temperatura inicial: 40 °C em isoterma por 1 minuto.
- Rampa de aquecimento: 30 °C/min até 210 °C e 7 °C/min até 310 °C.
- Temperatura final: 310 °C em isoterma por 5 minutos.
- Temperatura do injetor: 320 °C.
- Temperatura do detector FID: 280 °C.
- Pressão total: 27 kPa.
- Modo de injeção: split, taxa de split= 30.
- Gás de arraste: H<sub>2</sub>.

Calculou-se conversão e distribuição dos produtos com base nas áreas dos picos referentes a cada composto no cromatograma, corrigidos pela área do padrão interno, de acordo com as seguintes equações:

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{S_0 - \left( \frac{P_0 \times S}{P} \right)}{S_0} \times 100$$

S<sub>0</sub> e P<sub>0</sub> representam, respectivamente, a área do substrato e a área do padrão interno na alíquota inicial de 0h. S e P são, respectivamente, a área do substrato e a área do padrão interno na alíquota a ser calculada.

$$\text{Distribuição dos produtos (\%)} = \frac{A_i}{\sum_j A_{ij}} \times 100$$

$A_i$  representa a área do produto  $i$  no cromatograma e  $\sum A_{ij}$  é o somatório das áreas de todos os produtos.

### 3.5 Separação e caracterização dos produtos

Realizou-se a caracterização dos produtos de etenólise, hidroformilação e hidroaminometilação por meio da espectrometria de massas em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (GC-MS) GC2010-QP2010plus Shimadzu operando nas mesmas condições de eluição descritas no item 3.4, no modo de ionização eletrônica a 70 eV.

Alguns produtos foram adicionalmente caracterizados por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , em  $\text{CDCl}_3$  (99%, Aldrich) ou TMS (padrão interno) em um espectrômetro Bruker Advance DRX200, após separação por cromatografia em coluna de sílica.

#### 3.5.1 Separação do DME

Transferiu-se a solução resultante da etenólise, com auxílio de uma pipeta de Pasteur, para um balão de fundo redondo. Conectou-se o balão ao evaporador rotativo, realizou-se a destilação por 2 horas a 85-90°C.

Transferiu-se a solução destilada, com auxílio de uma pipeta de Pasteur, para um balão de fundo redondo. Conectou-se o balão a um sistema de destilação sob pressão reduzida com três coletores (Figura 13) com o objetivo de separar o 9-decenoato de metila. As condições da destilação foram descritas na Tabela 4.

**Tabela 4:** Primeira destilação no sistema sob pressão reduzida com três coletores

Fração	Temperatura do banho de silicone / °C	Temperatura do vapor / °C	Composição Principal <sup>a</sup>	Pureza / %
01	80 - 90	45 - 48	1-deceno	80±10
02	90 - 120	56 - 65	DME	90±5

<sup>a</sup> Composição determinada por análise em CG-MS.





**Figura 13:** Sistema de destilação sob pressão reduzida com três coletores (Disponível em: <http://www.orgsyn.org/demo.aspx?prep=v93p0367>, acesso em 11/10/2019)

A fração 01 e a solução não destilada foram descartadas. A fração 02 foi redestilada no sistema da Figura 13, com o objetivo de purificar a solução rica em DME. As condições desta 2ª destilação estão descritas na Tabela 5.

**Tabela 5:** Segunda destilação no sistema sob pressão reduzida com três coletores

Fração	Temperatura do banho de silicone / °C	Temperatura do vapor / °C
03	65 – 85	35 - 40
04	85 – 90	65 - 70

A fração 03 foi descartada. A fração 04 foi armazenada em frasco âmbar, para posterior caracterização, conforme descrito no item 3.5.

### 3.5.2 Separação dos produtos da hidroformilação do UME

Para os aldeídos provenientes da hidroformilação do UME, realizou-se cromatografia em coluna de sílica para a separação dos compostos, utilizando um gradiente de acetato de etila/hexano. Os produtos foram analisados por Ressonância Magnética Nuclear de 200 MHz.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Hidroformilação do 10-undecenoato de metila catalisada por $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$ promovido por ligantes de fósforo

O estudo da hidroformilação do UME (10-undecenoato de metila) é relevante porque os aldeídos formados nesse processo (vide Esquema 12) são precursores de uma série de produtos, como foi citado anteriormente. Também é relevante porque a hidroformilação é a primeira etapa da HAM.

#### 4.1.1 Efeito da temperatura na hidroformilação do UME

Para o estudo da influência da temperatura na hidroformilação do UME foi escolhido o sistema Rh/PPh<sub>3</sub>, porque este é um sistema clássico e utilizado industrialmente, por exemplo, na preparação do n-butiraldeído e do n-butanol de acordo com a patente US005892125A [53].

Os resultados obtidos para a hidroformilação do UME a 60°C (entrada 1), 70°C (entrada 2) e 80°C (entrada 3) foram sumarizados na Tabela 6.

**Tabela 6:** Resultados da variação da temperatura na hidroformilação do UME

Entrada	Temperatura / °C	Tempo / h	Conversão	Seletividade dos Produtos / %	
				Aldeído <i>r</i>	Aldeído <i>l</i>
1	60	1	17	26	74
		4	73	25	75
2	70	1	40	28	72
		4	100	27	73
3	80	1	79	26	74
		2	99	26	74

Condições: UME ( $1,0 \times 10^{-2}$  mol), tolueno (20 mL),  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$  ( $5,0 \times 10^{-6}$  mol), ligante PPh<sub>3</sub> ( $5,0 \times 10^{-5}$  mol), P/Rh=5, 40 bar (CO:H<sub>2</sub> = 1:1).

Observou-se que hidroformilação do UME ocorreu mesmo a 60°C (entrada 1), que é uma temperatura relativamente baixa para este tipo de reação. O aumento da temperatura, para 70°C e 80°C, proporcionou um menor tempo para conversão do UME

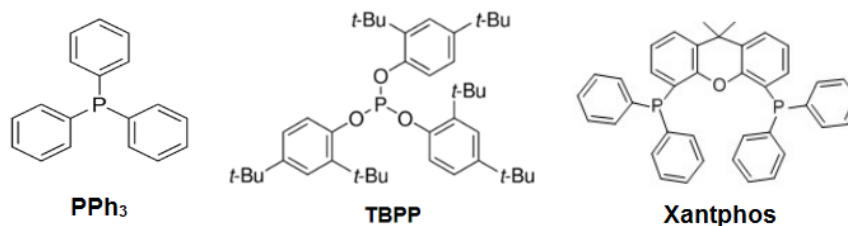
nos respectivos aldeídos. O aldeído linear foi formado preferencialmente, em uma proporção de cerca de 3:1 com o aldeído ramificado.

É importante destacar que, nessas condições, não se observou a isomerização de posição da ligação dupla, que é uma reação paralela frequentemente observada na hidroformilação. A seletividade dos produtos não foi significativamente alterada pela variação da temperatura porque a  $\text{PPh}_3$  foi usada em excesso em relação ao ródio ( $\text{P/Rh}=5$ ), o excesso de fosfina geralmente bloqueia o processo de  $\beta$ -eliminação do hidreto [55], favorecendo a formação do aldeído linear.

A  $70^\circ\text{C}$  (entrada 2) a hidroformilação já foi suficientemente rápida, portanto essa condição foi escolhida para os testes com diferentes ligantes auxiliares.

#### 4.1.2 Efeito da estrutura do ligante na hidroformilação do UME

As propriedades de um ligante podem influenciar significativamente na regioseletividade de uma reação de hidroformilação. Neste trabalho, foram utilizados os ligantes presentes na Figura 14 na hidroformilação do UME, com o objetivo de correlacionar as propriedades estéricas, eletrônicas e outras propriedades estruturais das fosfinas monodentada e bidentada, e também de um fosfito, com seus desempenhos catalíticos gerais.



**Figura 14:** Estrutura e respectivos nomes abreviados dos ligantes utilizados na hidroformilação do UME

Os resultados obtidos para a hidroformilação do UME, assim como as condições reacionais, foram descritos na Tabela 7:

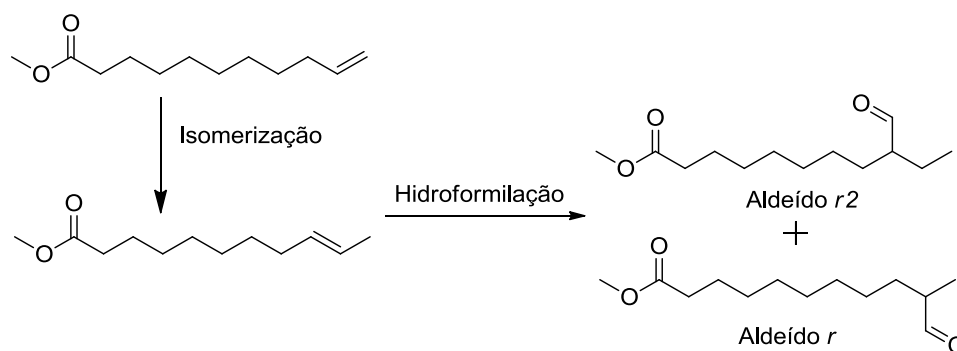
**Tabela 7:** Resultados da variação do ligante na hidroformilação do UME

Entrada	Ligante	Tempo / h	Conversão / %	Distribuição de Produtos / %	
				Aldeído <i>r</i>	Aldeído <i>l</i>
4	---	1	68	35	65
		4	84	40 <sup>b</sup>	57
5	TBPP	1	97	37	63
		4	100	39	61
2	PPh <sub>3</sub>	1	40	28	72
		4	100	27	73
6	Xantphos	1	0	0	0
		4	4	0	100
		24	47	2	98
		48	74	2	98
7	Xantphos <sup>a</sup>	1	30	2	98
		4	69	2	98
		24	94	2	98
		48	96	2	98

Condições: UME ( $1,0 \times 10^{-2}$  mol), tolueno (20 mL),  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$  ( $5,0 \times 10^{-6}$  mol), PPh<sub>3</sub> e TBPP ( $5,0 \times 10^{-5}$  mol), Xantphos ( $2,5 \times 10^{-5}$  mol), P/Rh=5, 70°C, 40 bar (CO:H<sub>2</sub> = 1:1).<sup>a</sup> 100°C.

<sup>b</sup> Formou-se o aldeído ramificado proveniente da isômero do UME com ligação dupla interna, referente a 3% dos produtos.

Observou-se que o sistema sem ligante (entrada 4) apresenta uma seletividade apenas moderada para o aldeído linear, assim como o sistema com TBPP (entrada 5). No caso do sistema sem ligante auxiliar (entrada 4) ocorreu inicialmente a formação preferencial do aldeído linear, isso deve-se a natureza do substrato e a temperatura da reação. Foi verificado por Lazzaroni e colaboradores que, para uma olefina terminal linear a temperaturas em torno de 70°C, ocorre principalmente o processo de inserção migratória e, portanto, forma-se majoritariamente o aldeído linear [54]. Contudo, em temperaturas em torno de 70-100°C também se pode favorecer a isomerização da ligação dupla do substrato, que é uma reação que compete com a hidroformilação nessas condições [54]. Houve, portanto a formação de um isômero do UME com uma ligação dupla interna, que após a hidroformilação originou o aldeído ramificado r2, mostrado no Esquema 14.

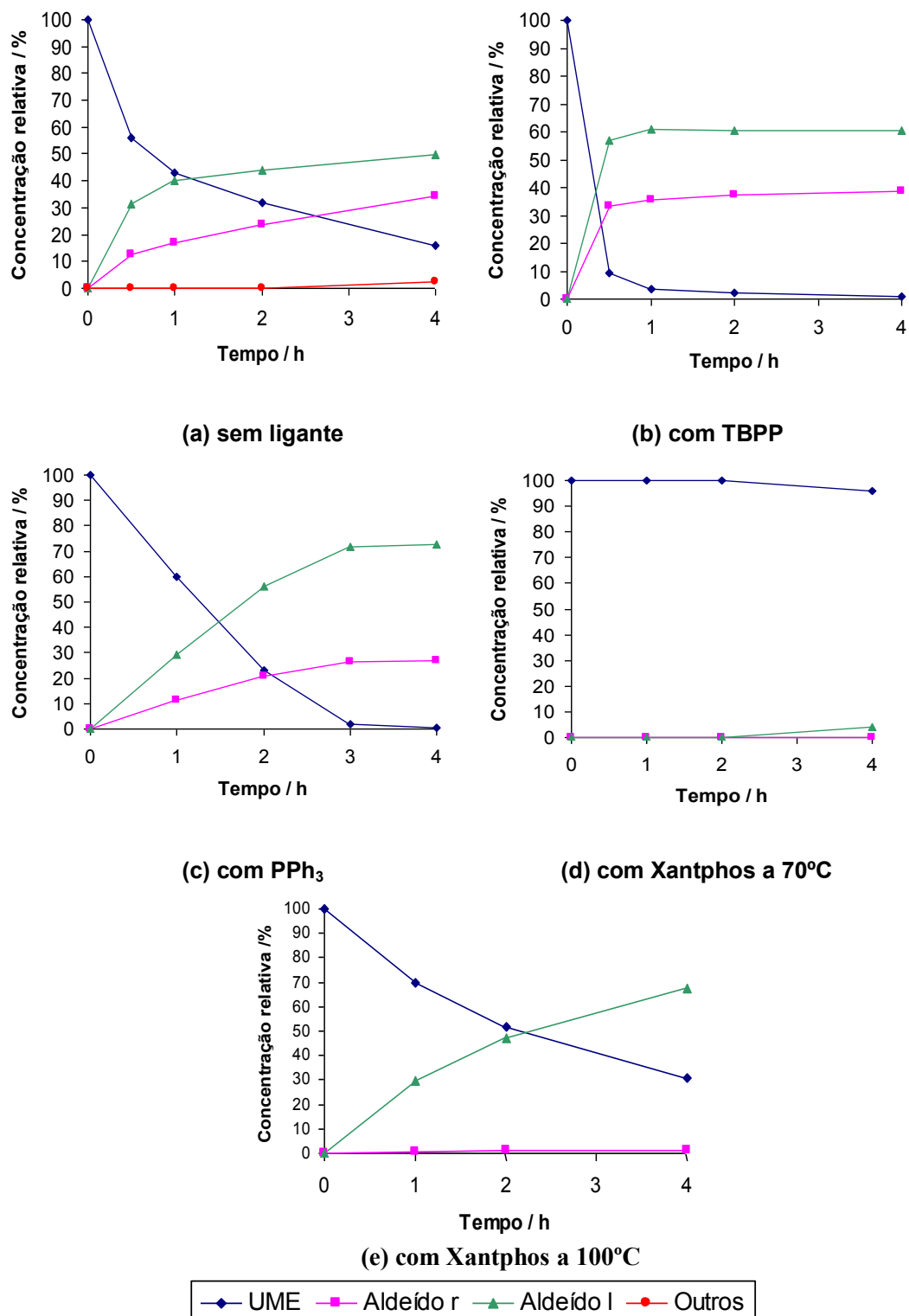


**Esquema 14:** Produtos de hidroformilação formados após a isomerização da ligação dupla do UME. Fonte: elaborada pela autora.

O ligante TBPP (entrada 5) influenciou principalmente na atividade do sistema catalítico e evitou a isomerização da ligação dupla do UME, contudo, possibilitou uma seletividade para o aldeído linear similar ao sistema sem ligante auxiliar (entrada 4).

O uso da  $\text{PPh}_3$  possibilitou um aumento da seletividade para o aldeído linear, enquanto que a utilização do ligante Xantphos (entradas 6 e 7) aumentou ainda mais a formação preferencial do aldeído linear. Esta influencia na regioquímica de formação do produto ocorreu porque o ligante Xantphos pode realizar um maior impedimento estérico em torno do plano equatorial da molécula de catalisador (os dois átomos de fósforo ficam coordenados ao Rh preferencialmente em posição equatorial), o que favorece a formação do intermediário linear (intermediário 3a, representado genericamente no Esquema 8), uma vez que ele ocupa menos espaço na esfera de coordenação do complexo em comparação ao intermediário ramificado, assim ocorre preferencialmente a inserção migratória do hidreto para um dos carbonos  $\text{sp}^2$  menos hidrogenado da olefina (inserção anti-Markovnikov).

Uma melhor compreensão do sistema pode ser obtida analisando-se a evolução da reação em função do tempo, como mostrado na Figura 15.



**Figura 15:** Acompanhamento cinético da hidroformilação do UME com  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$ . (a) sem ligante auxiliar, (b) com TBPP, (c) com  $\text{PPh}_3$ , (d) e (e) com Xantphos. Condições: UME ( $1,0 \times 10^{-2}$  mol), tolueno (20 mL),  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$  ( $5,0 \times 10^{-6}$  mol), razão molar P/Rh = 5 (se aplicável), 70°C, 40 bar ( $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$ ), (e) mesmas condições anteriores e temperatura de 100°C.

Notou-se que a velocidade da reação, para as condições avaliadas, aumentou na seguinte sequência: Xantphos < sem ligante < PPh<sub>3</sub> < TBPP.

No sistema sem ligante (entrada 4), a reação foi inicialmente rápida, mas após 2 horas de reação, observou-se uma aparente diminuição na taxa de conversão, vide Figura 15-(a). Esta aparente diminuição da taxa de conversão pode ser devida a isomerização da ligação dupla C-C do UME. Os produtos de isomerização não são separados do UME nas condições cromatográficas utilizadas e são integrados juntamente com o substrato, levando a subestimar a conversão. A isomerização é uma reação conhecidamente competitiva na hidroformilação catalisada por ródio em sistemas não promovida por ligantes de fósforo e as olefinas internas geralmente apresentam reação de hidroformilação mais lenta [55]. O aumento proporcionalmente maior dos aldeídos ramificados (vide Figura 15-(a)), também derivados dos produtos de isomerização, corrobora esta hipótese.

No sistema com o ligante TBPP (entrada 5) houve alta velocidade de conversão do substrato para os respectivos aldeídos, de acordo com o monitoramento cinético presente na Figura 15-(b), em 1 hora de reação a conversão foi de aproximadamente 97%. Isso ocorreu porque os fosfitos são ligantes que, geralmente, promovem uma maior atividade em reações de hidroformilação, quando comparados com fosfinas análogas. Essa propriedade pode ser explicada pela sua maior capacidade  $\pi$ -aceptora (maior parâmetro eletrônico de Tolman). Além disso, a utilização de um fosfito volumoso, como o TBPP, impede a coordenação de uma segunda molécula de fosfito ao centro metálico, prevenindo a formação de espécies menos ativas, com dois ou três ligantes fosforados, o que prejudicaria a coordenação do substrato.

O uso da PPh<sub>3</sub> (entrada 2) resultou em uma reação menos rápida quando comparada ao uso do TBPP, contudo a reação apresentou maior velocidade do que sem ligante auxiliar (entrada 4), porém a PPh<sub>3</sub> impediu a isomerização da ligação dupla do UME. Na Figura 15-(c) observa-se que a conversão do substrato foi quase completa em 3 horas de reação.

O sistema com Xantphos (entrada 6) demonstrou baixa atividade e longo período de indução a 70°C, porém com aumento da temperatura para 100°C (entrada 7) a velocidade da reação aumentou consideravelmente. A hidroformilação do UME a 70°C promovida por Xantphos (entrada 6) foi incompleta em 24 horas, restando mais de 50%

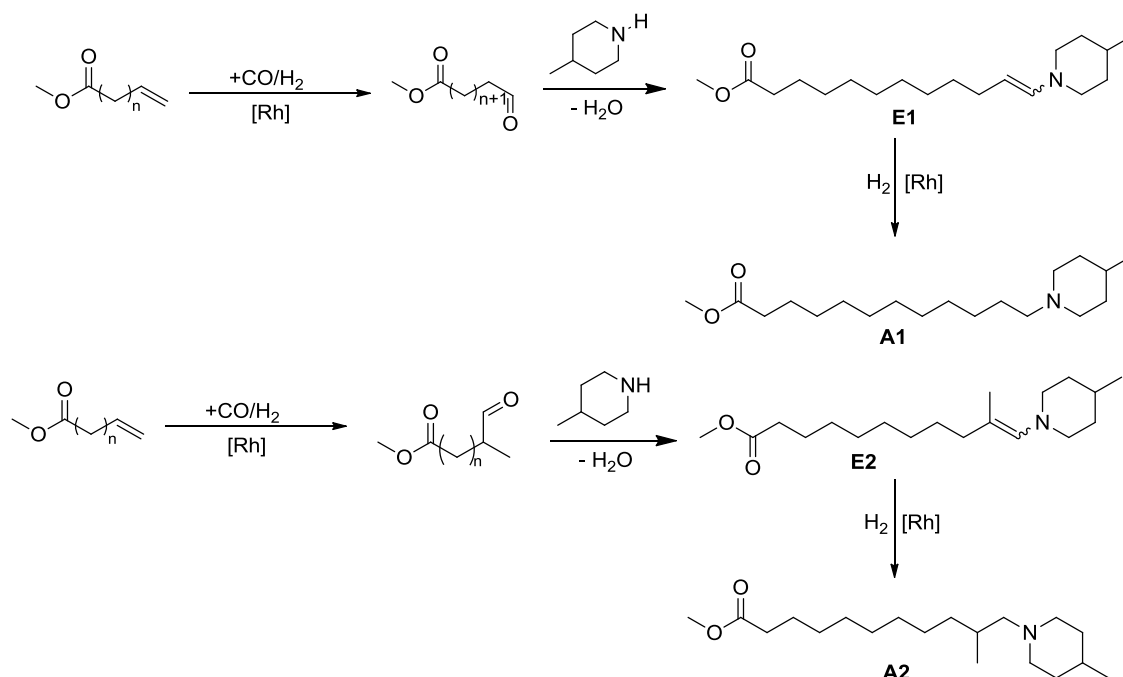
do substrato, enquanto que a 100°C (entrada 7) mais de 90% do substrato já havia reagido, vide Tabela 7.

Estudados os parâmetros que influenciam a hidroformilação, que é a primeira etapa da HAM, foram realizados estudos específicos em condições de HAM.



## 4.2 Hidroaminometilação (HAM) do UME catalisada por $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$ promovido por ligantes de fósforo

Estudou-se a HAM do UME com a 4-metilpiperidina em diferentes condições, variou-se o ligante auxiliar, a temperatura, a quantidade de substância do precursor catalítico e os solventes. No Esquema 15 estão ilustrados os principais produtos dessa reação.



**Esquema 15:** Principais produtos da reação de hidroaminometilação do UME com a 4-metilpiperidina. Fonte: elaborada pela autora.

### 4.2.1 Efeito da temperatura na HAM do UME com a 4-metilpiperidina

De acordo com Kalck e Urrutigoity a HAM é geralmente realizada em temperatura de 90-130°C e intervalos de 30-60 bar de gás de síntese ( $\text{CO}/\text{H}_2$ ). Estas condições experimentais são um pouco mais severas do que aquelas usadas para a reação de hidroformilação sozinha, devido à etapa determinante da velocidade da reação de HAM consistir na hidrogenação das iminas/enaminas [2].

A temperatura pode influenciar na conversão do substrato e na seletividade para produtos de interesse. Os resultados obtidos na avaliação deste parâmetro na HAM do UME foram listados na Tabela 8.

**Tabela 8:** Avaliação do efeito da temperatura na HAM do UME com a 4-metilpiperidina

Entrada	Temperatura / °C	Tempo / h	Conversão / %	Distribuição de Produtos / %						
				Aldeídos		Enaminas		Aminas		Outros
				<i>r</i>	<i>l</i>	E1	E2	A1	A2	
8	80	1	99	17	15	52	14	2	0	0
		3	99	15	12	51	18	3	0	1
		24	>99	16	6	27	17	24	1	9
9	120	1	99	16	11	45	14	14	0	0
		3	99	15	11	37	15	20	0	2
		24	>99	13	0	0	9	71	5	2

Condições: UME ( $1,0 \times 10^{-2}$  mol), 4-metil piperidina ( $1,2 \times 10^{-2}$  mol), tolueno (20 mL), ligante  $\text{PPh}_3$  ( $5,0 \times 10^{-5}$  mol),  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$  ( $5,0 \times 10^{-6}$  mol), P/Rh=5, 40 bar (CO:H<sub>2</sub> 1:3).

O aumento da temperatura influenciou positivamente na hidrogenação da enamina, o que foi observado na entrada 9. Contudo, houve formação considerável do aldeído ramificado, tanto a 80°C (entrada 8) quanto a 120°C (entrada 9). Este aldeído praticamente não reagiu com a 4-metilpiperidina, porque ele é menos susceptível ao ataque de nucleófilos volumosos como a 4-metilpiperidina, devido a fatores estéricos deste aldeído. Portanto, foi necessário otimizar a regioseletividade do sistema com o uso do ligante auxiliar Xantphos, que demonstrou-se eficiente para obtenção do aldeído linear nos experimentos de hidroformilação (vide entradas 6 e 7 da Tabela 7).

#### 4.2.2 Efeito da diminuição da quantidade de precursor catalítico $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$ na HAM do UME com a 4-metilpiperidina

A quantidade de precursor catalítico pode influenciar em algumas propriedades do sistema, como a velocidade da reação. O uso de menor quantidade de substância de Rh também pode tornar o sistema economicamente mais interessante, uma vez que o preço do Rh é um fator importante no custo do processo de HAM. Avaliaram-se duas quantidades e os resultados estão apresentados na Tabela 9.

**Tabela 9:** Variação da quantidade de precursor catalítico  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$  na HAM do UME com a 4-metilpiperidina em presença do ligante auxiliar  $\text{PPh}_3$

Entrada	Quantidade de $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$ / $10^{-6}$ mol	Tempo / h	Conversão / %	Seletividade dos produtos / %						
				Aldeídos		Enaminas		Aminas		Outros
				r	l	E1	E2	A1	A2	
9	5,0	2	99	17	13	36	14	18	0	2
		24	>99	13	0	0	9	71	5	2
10	2,5	2	98	15	11	42	18	12	0	2
		24	>99	13	0	0	11	68	5	2

Condições: UME ( $1,0 \times 10^{-2}$  mol), 4-metil piperidina ( $1,2 \times 10^{-2}$  mol), ligante  $\text{PPh}_3$ , P/Rh=5, 40 bar (CO:H<sub>2</sub> 1:3), temperatura 120°C, Tolueno (20 mL).

Observou-se que a diminuição da quantidade de  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$  não influenciou significativamente na seletividade dos produtos, mas provocou diminuição da velocidade da reação afetando a hidrogenação das enaminas E1 e E2.

#### 4.2.3 Efeito do solvente na HAM do UME com a 4-metilpiperidina

Como já observado para a hidroformilação neste trabalho, é fato conhecido que o ligante Xantphos, apesar de aumentar a regioseletividade para aldeídos lineares, diminui a velocidade do sistema. Para a HAM, esta diminuição é ainda maior, pois a redução da enamina é ainda mais dificultada e a adição de ácidos de Bronsted de contra-ions não coordenantes exerce um efeito promotor no sistema [56]. É também conhecido que álcoois, sobretudo os mais ácidos exercem este efeito promotor, provavelmente pela protonação da enamina intermediária, o que favorece sua hidrogenação [38].

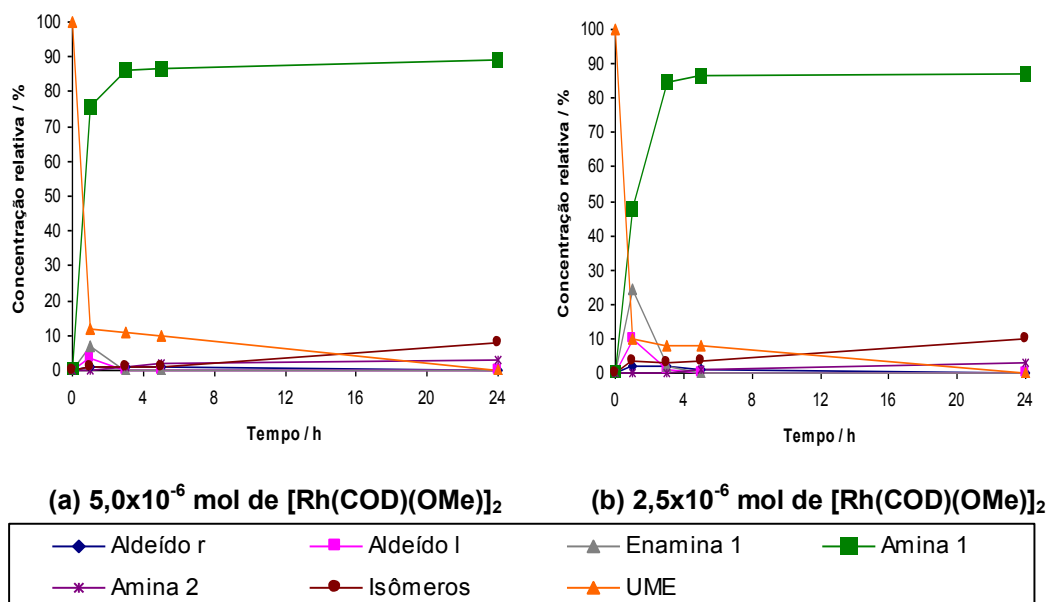
Ahmed e colaboradores relataram uma metodologia de HAM altamente quimio e regioseletiva para  $\alpha$ -olefinas simples e funcionalizadas usando um pré-catalisador catiônico de Rh, Xantphos como ligante auxiliar, e a mistura de solventes tolueno: metanol numa proporção 1:1 [57]. Baseando-se nos estudos de Ahmed e colaboradores, enfatizou-se o uso do Xantphos como ligante, para o estudo do efeito do solvente no sistema de HAM do UME. Assim, foi avaliada a mistura tolueno: metanol na HAM do UME com a 4-metilpiperidina. Os resultados estão apresentados na Tabela 10.

**Tabela 10:** Variação da quantidade de precursor catalítico  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$  na HAM do UME com a 4-metilpiperidina em presença do ligante auxiliar Xantphos

Entrada	Quantidade de $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$ / $10^{-6}$ mol	Relação P/Rh	Conversão / %	Distribuição dos produtos / %						
				Aldeídos		Enaminas		Aminas		Outros
				r	l	E1	E2	A1	A2	
13	5,0	5	92	1	0	0	0	94	1	4
15	2,5	10	90	1	0	0	0	96	2	1

Condições: UME ( $1,0 \times 10^{-2}$  mol), 4-metil piperidina ( $1,2 \times 10^{-2}$  mol), ligante Xantphos ( $2,5 \times 10^{-5}$  mol), 40 bar ( $\text{CO}:\text{H}_2$  1:3), temperatura  $140^\circ\text{C}$ , Tolueno:Metanol 1:1 (20 mL), 5 horas de reação.

A combinação Rh/Xantphos com a mistura de solventes tolueno/metanol resultou em um sistema bastante eficiente a  $140^\circ\text{C}$ . O sistema estudado apresentou alta seletividade para a amina linear, o que corrobora com os resultados de Ahmed e colaboradores [57]. Houve pouca formação de aldeído ramificado, assim como foi observado nos testes de hidroformilação do UME, e este aldeído foi quase totalmente consumido na reação com a 4-metilpiperidina.



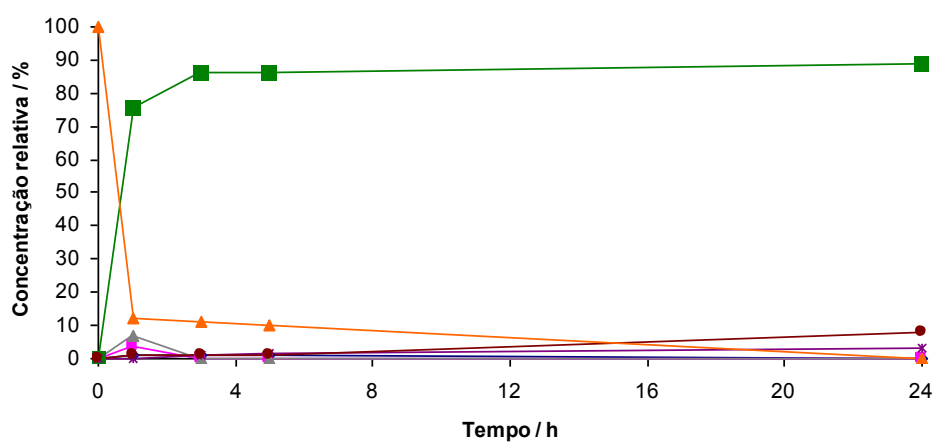
**Figura 16:** Monitoramento cinético da HAM do UME com 4-metilpiperidina e ligante auxiliar Xantphos ( $2,5 \times 10^{-5}$  mol), nas quantidades de  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$  estudadas: (a)  $5,0 \times 10^{-6}$  mol e (b)  $2,5 \times 10^{-6}$  mol

A variação da quantidade de substância de  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})]_2$  influenciou na velocidade de formação do produto de interesse. Em aproximadamente uma hora de reação, empregando-se a  $5,0 \times 10^{-6}$  mol de  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})]_2$ , formou-se aproximadamente 70% da amina A1. De acordo com a Figura 16, pode-se ver que o consumo de substrato é grande na primeira hora, quando ocorre 90% de conversão, mas depois diminui. Paralelamente ao consumo dos 10% restantes, ocorre a degradação de produtos. No processo de HAM a própria amina inicial sofre degradação, assim é comum adicionar um excesso de 10% desta amina. Pode também ter ocorrido a inibição do catalisador pelo produto A1 (que é uma amina terciária e boa base de Lewis) ou a hidrogenação da ligação dupla do UME.

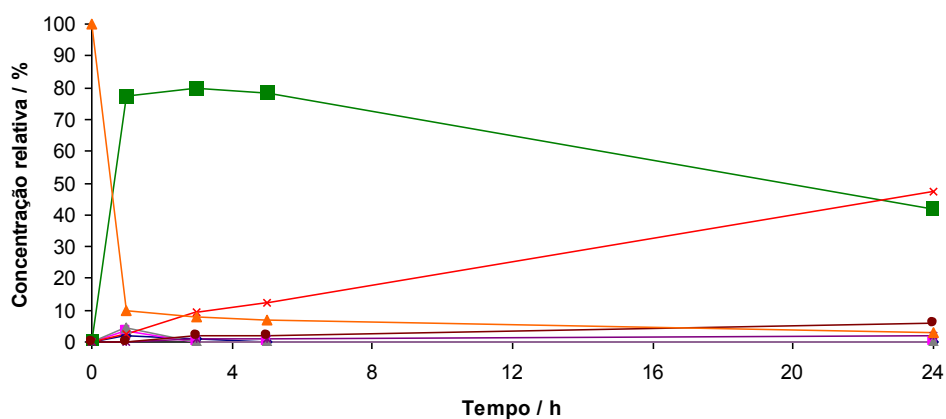
Com os excelentes resultados obtidos no sistema de solventes tolueno/metanol, decidiu-se testar um solvente ambientalmente mais amigável: o etanol. Para melhor comparar os dois sistemas foi realizado um acompanhamento cinético da reação ao longo de 24 horas. Os resultados estão apresentados na Figura 17.

De acordo com a Figura 17(a), pode-se observar que o máximo de amina A1 é atingido em 3 h, depois de 5 h ocorre a estabilização da quantidade de produto A1 e o UME possivelmente tem sua ligação dupla hidrogenada, esta reação paralela pode ocorrer na HAM, gerando irreversivelmente o undecanoato de metila, que é inativo para a HAM.

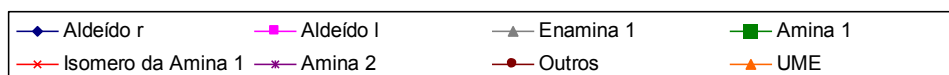
Para a reação de HAM em etanol, mostrada na Figura 17(b), observou-se que a velocidade e seletividade para formação da amina A1 foram melhores que com uso da mistura metanol/tolueno 1:1. Após 1 hora de reação, ocorreu a formação de um novo produto com um tempo de retenção cromatográfico próximo e superior à amina A1 (vide Figuras C9 e C10, no apêndice C), supõem-se que seja o amino-éster etílico A1i análogo ao produto A1.



(a) Tolueno: Metanol 1:1



(b) Etanol



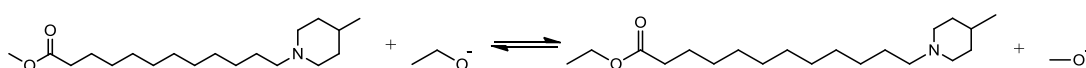
**Figura 17:** Acompanhamento cinético da HAM do UME com 4-metilpiperidina em diferentes solventes: (a) Tolueno:Metanol, (b) Etanol. Condições: UME ( $1,0 \times 10^{-2}$  mol), 4-metil piperidina ( $1,2 \times 10^{-2}$  mol), ligante Xantphos ( $2,5 \times 10^{-5}$  mol),  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$  ( $5,0 \times 10^{-6}$  mol), P/Rh=5, 40 bar ( $\text{CO}:\text{H}_2$  1:3), temperatura  $140^\circ\text{C}$ , solvente (20 mL).

**Tabela 11:** Proporção de produtos e conversão para HAM do UME com 4-metilpiperidina em diferentes solventes

Entrada	Solvente	Tempo / h	Conversão / %	Seletividade dos produtos / %						
				Aldeídos		Aminas		Derivados		Outros
				l	r	A1	A2	A1i	A2i	
13	Tolueno:	3	90	0	1	96	2	0	0	1
	Metanol 1:1	24	>99	0	0	89	3	0	0	8
14	Etanol	3	92	0	1	87	1	10	0	1
		24	97	0	0	43	2	49	2	4
		48	>99	0	0	10	0	78	4	8

Condições: UME ( $1,0 \times 10^{-2}$  mol), 4-metil piperidina ( $1,2 \times 10^{-2}$  mol), ligante Xantphos ( $2,5 \times 10^{-5}$  mol),  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$  ( $5,0 \times 10^{-6}$  mol), P/Rh=5, 40 bar (CO:H<sub>2</sub> 1:3), temperatura 140°C, solvente (20 mL).

Infelizmente não foi possível uma caracterização mais detalhada dos produtos A1i e A2i no contexto desta dissertação. Uma hipótese para a estrutura dos produtos A1i e A2i, pela análise da cinética da reação, é que seriam derivados das aminas A1 e A2, respectivamente (para cromatogramas, vide Figuras C9 e C10 do apêndice C). Pela análise das substâncias presentes no meio reacional, A1i e A2i poderiam ser produtos de transesterificação do grupo metoxi éster das aminas A1 e A2, resultando nos correspondentes etoxi ésteres, como no exemplo da Figura 18.



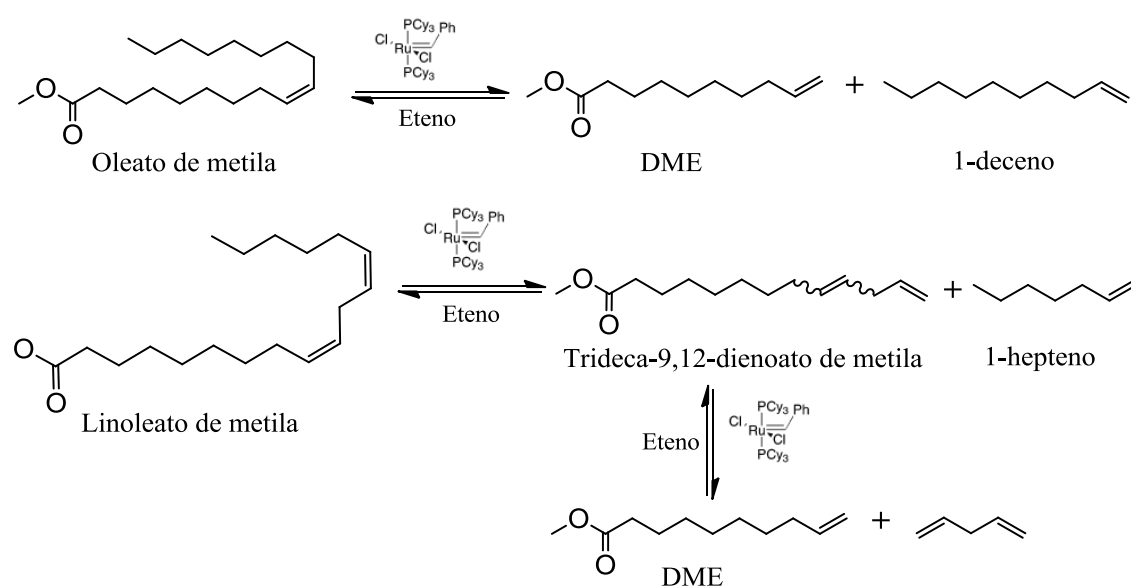
**Figura 18:** Reação de transesterificação da amina A1. Fonte: elaborada pela autora.

A hipótese da reação de transesterificação justifica-se porque a temperatura de reação é elevada e as aminas A1 e A2, sendo aminas terciárias, podem ser suficientemente básicas para promover a desprotonação do etanol, o que resultaria na consequente transesterificação. Se confirmado, este processo pode adicionar uma transformação à sequência HAM, propiciando a transesterificação e a HAM em uma só operação (*one-pot procedure*). Isto aumentaria o potencial sintético da reação, sendo que, se interrompida em uma hora, o amino éster metílico A1 pode ser obtido em alto

rendimento e, se mantida por mais tempo, este produto é transformado seletivamente no produto A1i, supostamente o amino éster etílico.

### 4.3 Etenólise do Biodiesel de Soja

O linoleato de metila e o oleato de metila são os principais ésteres metílicos presentes no biodiesel de soja utilizado neste trabalho. Os principais produtos da etenólise destes ésteres metílicos são: 9-decenoato de metila (DME), 1-deceno, 1-hepteno e trideca-9,12-dienoato de metila, estes produtos e os respectivos substratos estão ilustrados no Esquema 16.



**Esquema 16:** Principais produtos formados a partir da etenólise dos ésteres metílicos presentes no biodiesel de soja

#### 4.3.1 Conversão e rendimento

A conversão observada para os ésteres metílicos foi de  $62,0 \pm 3,0\%$ . A conversão foi calculada usando o palmitato de metila presente no biodiesel de soja como padrão interno. A seletividade para os produtos de etenólise foi descrita na Tabela 12:



**Tabela 12:** Seletividade para os produtos da etenólise do biodiesel de soja

Produto:	1-deceno	DME	1-hepteno	Trideca-9,12-dienoato de metila
Seletividade / %	25	34	23	18

Condições: catalisador de Grubbs I (0,05 mol%), biodiesel de soja (15,0 mL), tolueno (5,0 mL), eteno (15 bar), temperatura 50°C, 4 horas. Seletividade calculada pelas áreas dos picos no cromatograma de CG.

Após a primeira destilação, o rendimento experimental em massa da fração rica em DME foi de  $13,9 \pm 2,0\%$ , sendo que esta fração continha aproximadamente 90% de DME, de acordo com o cálculo da integral dos picos presentes no cromatograma da análise por CG. Com o objetivo de aumentar a pureza da substância destilada, foi realizada uma segunda destilação das frações ricas em DME que apresentaram pureza menor que 90%. O rendimento da segunda destilação foi de  $75 \pm 7,0\%$  em massa, o DME destilado apresentou 94% de pureza.

Os resultados obtidos para conversão dos FAME do biodiesel de soja foram condizentes com os dados presentes na literatura [25]. Embora já tenham sido comunicados catalisadores mais produtivos para a etenólise, o uso do catalisador de Grubbs de 1ª geração mostrou-se conveniente para a produção do DME, visto que é disponível comercialmente e está entre os catalisadores de rutênio de menor custo. A grande vantagem deste catalisador é que com o seu emprego não ocorre a concomitante isomerização do substrato, levando a maior seletividade para produtos de etenólise que os catalisadores de Grubbs de segunda geração.

Infelizmente não foi possível realizar os testes de hidroaminometilação do DME no contexto desta dissertação, mas ficou demonstrada a viabilidade da obtenção do DME nas condições utilizadas em uma pureza de 94%. Entretanto, é possível conjecturar que a seleção de condições de reação e sistemas catalíticos desenvolvidos para a HAM do UME possam ser diretamente aplicados para a HAM do DME.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A hidroformilação e a hidroaminometilação (HAM) do 10-undecenoato de metila (UME) foram estudadas com o objetivo de priorizar a obtenção do aldeído linear e da amina linear, respectivamente. Foi possível desenvolver um sistema com alta seletividade para o aldeído linear e a partir dessas condições reacionais foi desenvolvida a HAM do UME com a 4-metilpiperidina.

Alguns dos principais parâmetros reacionais foram estudados individualmente: diferentes ligantes auxiliares de fósforo, quantidade de precursor catalítico, temperatura e solventes. Observou-se que o sistema Rh/Xantphos possibilita maior seletividade para os aldeídos e aminas lineares, contudo a atividade do sistema catalítico é menor do que o sistema Rh/PPh<sub>3</sub>. Para aumentar a atividade do sistema foi necessário aumento da temperatura, sobretudo na HAM, uma vez que a etapa de hidrogenação exige temperaturas mais altas que a hidroformilação. A quantidade de precursor catalítico também influenciou na velocidade de hidrogenação das enaminas.

Em relação aos solventes, notou-se que o tolueno foi satisfatório para a hidroformilação do UME. Entretanto a mistura tolueno:metanol 1:1 mostrou melhor resultado que o tolueno para HAM do UME com 4-metilpiperidina promovida pelo sistema Rh/Xantphos, em 5 horas de reação foi alcançado 89% de rendimento para a amina linear correspondente. O uso do solvente etanol na HAM tornou a reação ainda mais rápida (90% de conversão e 80% de seletividade para a amina linear em 2 horas). Após 2 horas, supõe-se que houve a formação do amino-éster etílico devido a reação de transesterificação da amina A1.

O UME já foi estudado como um precursor para diferentes polímeros e os resultados obtidos na HAM abrem novas possibilidades de aplicação deste substrato na síntese de polímeros a partir de matéria prima renovável.

O 9-decenoato de metila (DME) foi obtido a partir da etenólise dos FAMEs do biodiesel de soja com catalisador de Grubbs de primeira geração, foram alcançados conversão de 62% e rendimento de 13,9±2,0% em massa para o DME (pureza=90%).

O UME e o DME são substâncias muito semelhantes quimicamente, portanto supõe-se que as condições de hidroformilação e hidroaminometilação, otimizadas para o UME, podem ser aplicadas para o DME. As novas aminas e aldeídos, que podem ser

oriundos do UME e do DME, apresentam-se como alternativas ambientalmente amigáveis, para substituir substâncias análogas provenientes de fontes não renováveis.

Espera-se que futuramente possam ser realizados os seguintes procedimentos:

- caracterização dos produtos A1i e A2i por espectrometria de massas e RMN, e também a caracterização da amina A1 por RMN.
- hidroformilação e hidroaminometilação do DME nas melhores condições obtidas para o UME.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MARSHALL, A.L., ALAIMO, P.J. Useful Products from Complex Starting Materials: Common Chemicals from Biomass Feedstocks. *Chemistry-a European Journal*, v. 16, p. 4970-4980, 2010.
- [2] KALCK, P., URRUTIGOITY, M. Tandem Hydroaminomethylation Reaction to Synthesize Amines from Alkenes. *Chem. Rev.*, v. 118, p. 3833–3861, 2018.
- [3] OECD/FAO (2015), “OECD-FAO Agricultural Outlook”, OECD Agriculture Statistics (database), <http://dx.doi.org/10.1787/agr-outl-data-en>.
- [4] Disponível em: <https://abiove.org.br/wp-content/uploads/2019/10/2020-08-10-Quadro-de-Oferta-e-Demanda.pdf>. Acesso em: 28/08/2020.
- [5] Disponível em: <https://www.embrapa.br/soja/cultivos/soja1/dados-economicos>. Acesso em: 28/08/2020.
- [6] Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/741338/castor-oil-seed-production-volume-brazil/#statisticContainer>. Acesso em: 28/08/2020.
- [7] Disponível em: <https://g1.globo.com/ba/bahia/avanca/noticia/2019/08/10/maior-produtor-de-mamona-no-brasil-bahia-tem-investimento-na-cultura-da-planta-no-oeste-da-bahia.ghtml>. Acesso em: 28/08/2020.
- [8] GUNSTONE, F. D., HARWOOD, J. L., DIJKSTRA, A. J. *The lipid handbook*. 3 ed. Boca Raton: CRC Press, 2007.
- [9] SCHUCHARDT, U., SERCHELI, R., VARGAS, R. M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 9, p. 199-210, 1998.
- [10] PASSOS, L. H. R. Hidrogenação seletiva de ésteres metílicos di-tri-insaturados de ácidos graxos. Orientador: Eduardo Nicolau dos Santos. 83 páginas. Dissertação de mestrado – Química Inorgânica, UFMG, Belo Horizonte, 2020.
- [11] DOLL, K. M., MOSER, B. R., LIU, Z., MURRAY, R. E. Producing Monomers and Polymers from Plant Oils. *In: SHARMA, B. K. E BIRESAW, G. Environmentally friendly and biobased lubricants*. Boca Raton: CRC Press, 2016. p 80-86.
- [12] FORCE, C. G., STARR, F. S. Vegetable oil adducts as emollients in skin and hair care products, U.S Patent 4740367, 1988.

- [13] GREGORY P., GENAS, M., KOSTELITZ, O. Pyrolysis of ricinoleic esters. Depositante: Organico. Data da patente: 06/03/1956. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/US2737519A/en>. Acesso em: 27/10/2020.
- [14] Site da Arkema: <https://www.arkema.com/en/products/product-finder/product-viewer/Rilsan-Polyamide-11-Resin/>. Acessado em: 10/11/2020.
- [15] DE OLIVEIRA, N. B. Inovação e produção na química fina. Quím. Nova, v. 28, supl. p. S79-S85, 2005.
- [16] J. P. Cosgrove, D. F. Church, and W. A. Pryor, The kinetics of the autoxidation of polyunsaturated fatty acids, *Lipids*, v. 22, p. 299–304, 1987.
- [17] GAIDE, T., DREIMANN, J. M., BEHR, A., VORHOLT, A. J. Overcoming Phase-Transfer Limitations in the Conversion of Lipophilic Oleo Compounds in Aqueous Media—A Thermomorphic Approach. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55, 2924 – 2928, 2016.
- [18] (a) HIGMAN, C. S., LUMMISS, J. A. M., FOGG, D. E. Olefin Metathesis at the Dawn of Implementation in Pharmaceutical and Specialty-Chemicals Manufacturing. *Angew. Chem. Int. Ed.*, v. 55, p. 3552 – 3565, 2016.
- (b) Site da Larodan: <https://www.larodan.com/product/methyl-9-decenoate/>. Acessado em: 05/02/2021.
- (c) Site da Mybiosource: <https://www.mybiosource.com/biochemical/methyl-9-decenoate/392512>. Acessado em: 05/02/2021.
- [19] SURANA P., YANG, N., NANDAPURKAR, P. J. High viscosity PAOs based on 1-decene/1-dodecene. Depositante: ExxonMobil Chemical Patents Inc. Data da patente: 23/06/2009. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/US7550640B2/en>. Acesso em: 05/11/2020.
- [20] FERREIRA, V. F. e SILVA, F. de C. Nobel 2005: Metátese em síntese orgânica. *Química Nova na Escola*, n. 22, p. 3-9, 2005.
- [21] BEHR, A., NEUBERT, P. *Applied Homogeneous Catalysis*. New York: Wiley, 2012.
- [22] GRANATO, A. V. Alil aromáticos como matéria prima renovável para produção de arilbutenoatos via metátese cruzada de olefinas. Orientador: Eduardo Nicolau dos Santos. 117 páginas. Dissertação de mestrado – Química Inorgânica, UFMG, Belo Horizonte, 2014.

- [23] OGBA, O. M., WARNER, N. C., O'LEARY, D. J. e GRUBBS, R. H. Recent advances in ruthenium-based olefin metathesis. *Chem. Soc. Rev.* v. 47, n. 12, p. 4510-4544, 2018.
- [24] SCHROCK, R. R. Recent advances in olefin metathesis by molybdenum and tungsten imido alkylidene complexes. *Journal Molecular Catalysis A: Chemical.* v. 213, p. 21-30, 2004.
- [25] NICKEL, A., UNG, T., MKRTUMYAN, G., UY, J., LEE, C. W., STOIANOVA, D., PAPAIZIAN, J., WEI, W.-H., MALLARI, A., SCHRODI, Y., PEDERSON, R. L. A Highly Efficient Olefin Metathesis Process for the Synthesis of Terminal Alkenes from Fatty Acid Esters. *Top Catal.* v. 55, p. 518–523, 2012.
- [26] KAJETANOWICZ, A., CHWALBA, M., GAWIN, A., TRACZ, A., GRELA, K., Non - Glovebox Ethenolysis of Ethyl Oleate and FAME at Larger Scale Utilizing a Cyclic (Alkyl) (Amino) Carbene Ruthenium Catalyst. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, v. 122, p. 1900263, 2019.
- [27] THOMAS, R. M., KEITZ, B. K., CHAMPAGNE, T. M., GRUBBS, R. H. Highly Selective Ruthenium Metathesis Catalysts for Ethenolysis. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 133, p. 7490–7496, 2011.
- [28] MARINESCU, S. C., SCHROCK, R. R., MULLER, P., HOVEYDA, A. H. Ethenolysis Reactions Catalyzed by Imido Alkylidene Monoaryloxide Monopyrrolide (MAP) Complexes of Molybdenum. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 131, p. 10840–10841, 2009.
- [29] BURDETT, K. A., HARRIS, L. D., MARGL, P., MAUGHON, B. R., MOKHTAR-ZADEH, T., SAUCIER, P. C., e WASSERMAN, E. P. Renewable Monomer Feedstocks via Olefin Metathesis: Fundamental Mechanistic Studies of Methyl Oleate Ethenolysis with the First-Generation Grubbs Catalyst. *Organometallics*, v. 23, p. 2027-2047, 2004.
- [30] BHADURI, S., MUKESH, D. *Homogeneous catalysis: mechanisms and industrial applications.* 2. Ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2014.
- [31] WILKINSON, G., EVANS, D., OSBORN, J. A. Hydroformylation of alkenes by use of rhodium complex catalysts. *J. Chem. SOC. (A)*, p. 3133-3142, 1968.
- [32] CROZET, D., GUAL, A., MCKAY, D., DINOI, C., GODARD, C., URRUTIGOÏTY, M., DARAN, J.-C., MARON, L., CLAVER, C., KALCK, P.

- Interplay between cationic and neutral species in the rhodium-catalyzed hydroaminomethylation reaction. *Chem.-Eur. J.*, v. 18, p. 7128–7140, 2012.
- [33] TOLMAN, C. A. Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis. *Chemical Reviews*, v. 77, p. 313-348, 1977.
- [34] Atkins, P.W. et al. *Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry*. 5 ed. New York: W. H. Freeman and Company, 2010.
- [35] BHADURI, S., MUKESH, D. *Hydroformylation, Homogeneous Catalysis*, John Wiley & Sons, 2 ed, p. 141-149, 2014.
- [36] DYSONA, P. J., JESSOP, P. G. Solvent effects in catalysis: rational improvements of catalysts via manipulation of solvent interactions. *Catal. Sci. Technol.*, v. 6, p. 3302-3316, 2016.
- [37] Fispq do tolueno. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=BR&language=pt&productNumber=179418&brand=SIGALD&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Fsigald%2F179418%3Flang%3Dpt>. Acesso em: 13/01/2021.
- [38] HAMERS, B., KOSCIUSKO-MORIZET, E., MILLER, C., VOGT, D. Fast and Selective Hydroaminomethylation Using Xanthene-Based Amino-Functionalized Ligands. *ChemCatChem*, v. 1, p. 103 – 106, 2009.
- [39] Disponível em: <https://www.gov.br/pt-br/noticias/agricultura-e-pecuaria/2020/04/brasil-alcanca-a-maior-producao-de-etanol-da-historia>. Acesso em: 13/01/2021.
- [40] ANASTAS, P., EGHBALI, N. *Green Chemistry: Principles and Practice*. *Chem. Soc. Rev.*, v. 39, p. 301–312, 2010.
- [41] DIAS, A. DE O., GUTIÉRREZ, M. G. P., VILLARREAL, J. A. A., CARMO, R. L. L., OLIVEIRA, K. C. B., SANTOS, A. G., DOS SANTOS, E. N., GUSEVSKAYA, E. V. Sustainable route to biomass-based amines: rhodium catalyzed hydroaminomethylation in green solvents. *Applied Catalysis A: General*, v. 574, p. 97-104, 2019.
- [42] LEBARB, T., MAISONNEUVE, L., NGUYEN, T. H. N., GADENNE, B., ALFOSC, C., CRAMAIL, H. Methyl 10-undecenoate as a raw material for the synthesis of renewable semicrystalline polyesters and poly(ester-amide)s. *Polym. Chem.*, v. 3, p. 2842–2851, 2012.

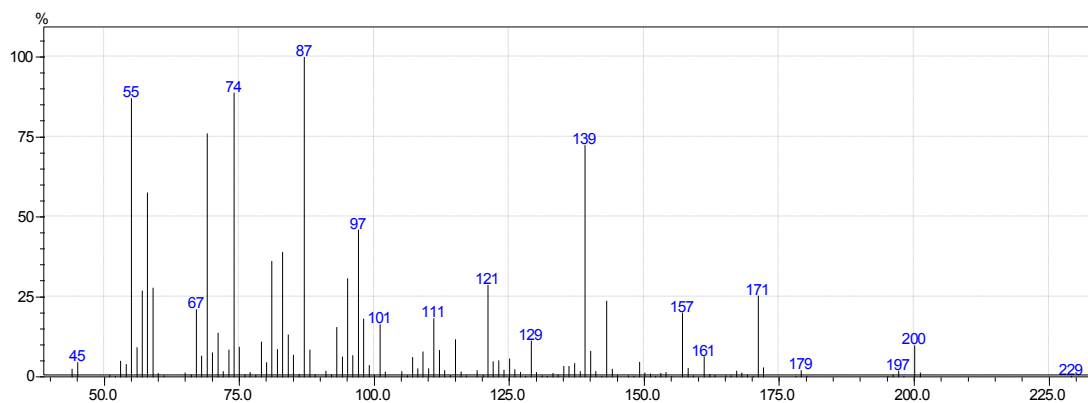
- [43] WARWEL, S., TILLACK, J., DEMES, C., KUNZ, M. Polyesters of unsaturated fatty acid derivatives, *Macromol. Chem. Phys.*, v. 202, p. 1114–1121, 2001.
- [44] GAIDE, T., BEHR, A., ARNS, A., BENSKI, F., VORHOLT, A. J. Hydroesterification of methyl 10-undecenoate in thermomorphic multicomponent solvent systems - Process development for the synthesis of sustainable polymer precursors. *Chemical Engineering and Processing*, v. 99, p. 197–204, 2016.
- [45] OSTROWSKI, K. A., FABACH, T. A., VORHOLT, A. J. Tandem Hydroformylation/Acyloin Reaction – The Synergy of Metal Catalysis and Organocatalysis Yielding Acyloins Directly from Olefins. *Adv. Synth. Catal.* v. 357, p. 1374 – 1380, 2015.
- [46] COUSIN, K., HAPIOT, F., MONFLIER, E. Selective Ruthenium-Catalyzed Hydroaminomethylation of Unsaturated Oleochemicals. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, v. 122, 1900131, 2019.
- [47] SEIDENSTICKER, T., BUSCH, H., DIEDERICHS, C., VON DINCKLAGE, J. J., VORHOLT, A. J. From Oleo Chemicals to Polymer: Bishydroaminomethylation as a Tool for the Preparation of a Synthetic Polymer from Renewables. *ChemCatChem*, v. 8, p. 2890 – 2893, 2016.
- [48] BEHR, A., WESTFECHTEL, A., GOMES, J. P. Catalytic processes for the technical use of natural fats and oils, *Chem. Eng. Technol.*, v. 31, p. 700–714, 2008.
- [49] MOL, J. C. Application of olefin metathesis in oleochemistry: An example of green chemistry, *Green Chem.*, v. 4, p. 5–13, 2002.
- [50] ZULLO J. L., ANDERSON J. C., KAIDO H., PEDERSON R. L., SCHRODI Y., SPERBER W. H., TUPY M. J., WAGENER E. H. Surface coating compositions and methods. Depositante: Elevance Renewable Sciences Inc. Data da patente: 31/05/2011. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/US7951232/pt-PT>. Acesso em: 17/11/2020.
- [51] R. Uson, L.A. Oro, J.A. Cabeza, H.E. Bryndza, M.P. Stepro, Dinuclear Methoxy, Cyclooctadiene, and Barrelene Complexes of Rhodium(I) and Iridium(I), **Inorganic Syntheses**, John Wiley & Sons, Inc.1985, pp. 126-130.
- [52] OLIVEIRA, K. C. B., CARVALHO, S. N., DUARTE, M. F., GUSEVSKAYA, E. V. DOS SANTOS, E. N., KARROUMI, J. EL., GOUYGOU, M., URRUTIGOIITY, M. Phospholes as efficient ancillaries for the rhodium-catalyzed



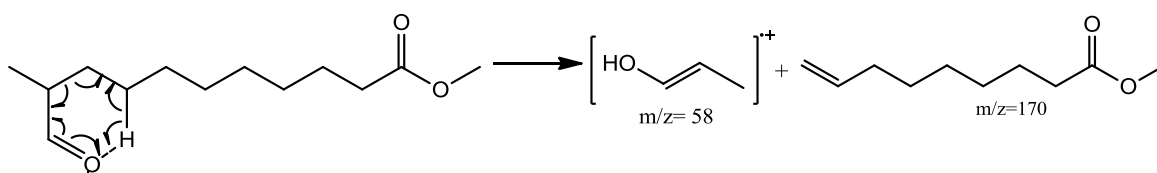
- hydroformylation and hydroaminomethylation of estragole, *Applied Catalysis a-General*, 497 (2015) 10-16.
- [53] KANAND, J., RÖPER, M., PACIELLO, R., THOME, A. Preparation of n-Butyraldehyde and/or n-Butanol. Depositante: BASF Aktiengesellschaft. Data da patente: 06/04/1999. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/US5892125A/en>. Acesso em: 05/10/2020.
- [54] LAZZARONI, R.; PERTICI, P.; BERTOZZI, S.; FABRIZI, G. 1-Hexene rhodium-catalyzed hydroformylation at partial substrate conversion: influence of reaction parameters on the chemoselectivity and regioselectivity. *J. Mol. Catal.*, v. 58, p. 75-85, 1990.
- [55] VAN LEEUWEN, P. W. N. M. e CLAVER, C. *Rhodium catalyzed Hydroformylation*, New York: Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [56] OLIVEIRA, K. C.B.; SANTOS, A. G.; DOS SANTOS, E. N. Hydroaminomethylation of eugenol with di-n-butylamine catalyzed by rhodium complexes: Bringing light on the promoting effect of Brønsted acids. *Applied Catalysis. A, General*, v. 445, p. 204-208, 2012.
- [57] AHMED, M., SEAYAD, A. M., JACKSTELL, R., BELLER, M. Amines Made Easily: A Highly Selective Hydroaminomethylation of Olefins. *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 34, p. 10311–10318, 2003.

## APENDICE A – ESPECTROS DE MASSAS DOS PRODUTOS

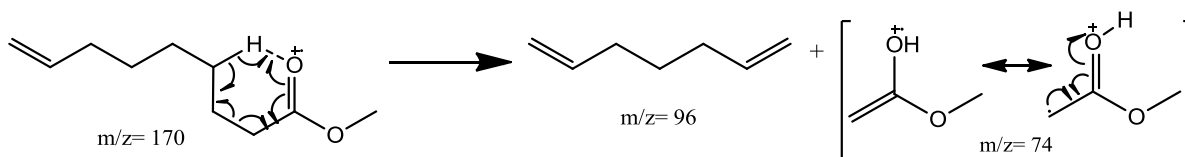
Aldeído ramificado:



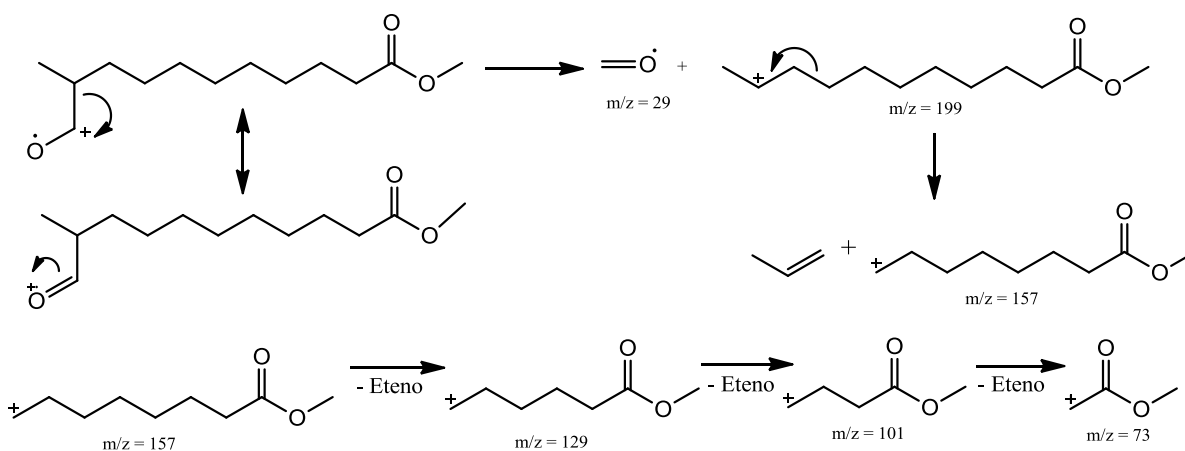
Rearranjo de McLafferty:



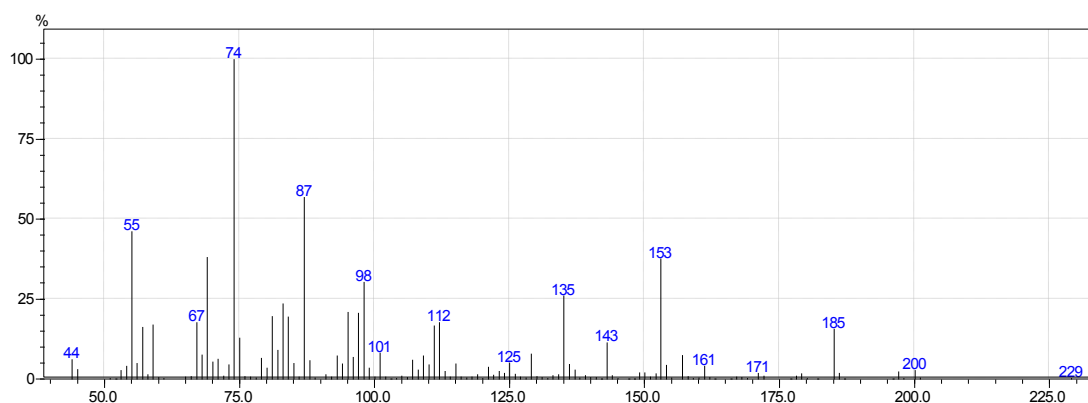
Rearranjo de McLafferty:



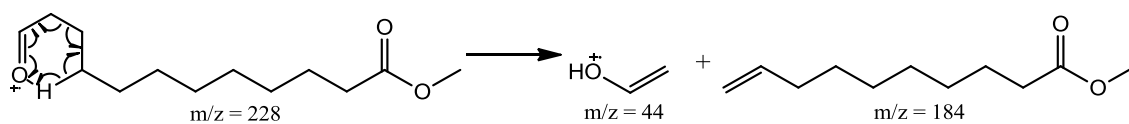
Segmentação indutiva e fragmentações secundárias de íons fragmentos:



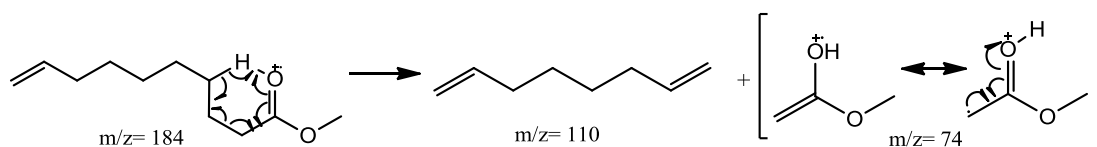
Aldeído linear:



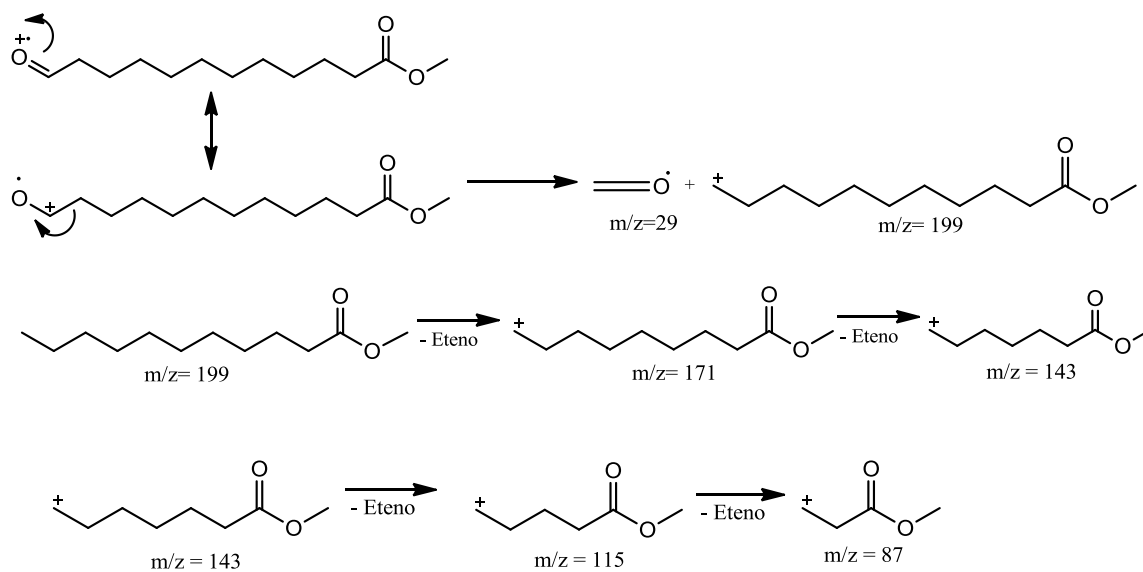
Rearranjo de McLafferty:



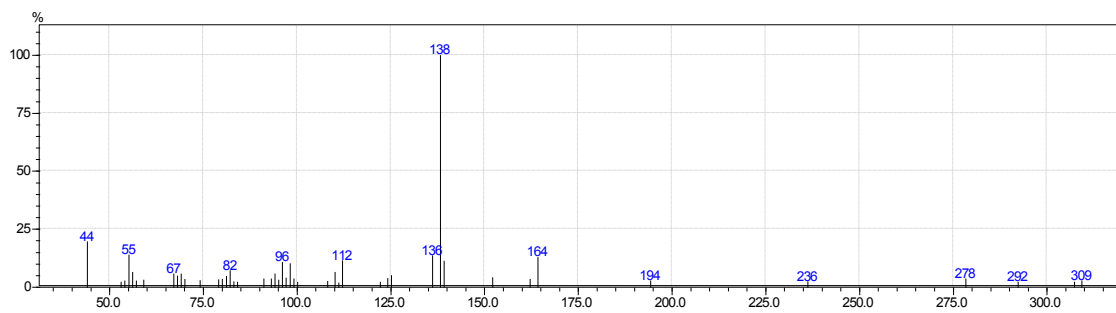
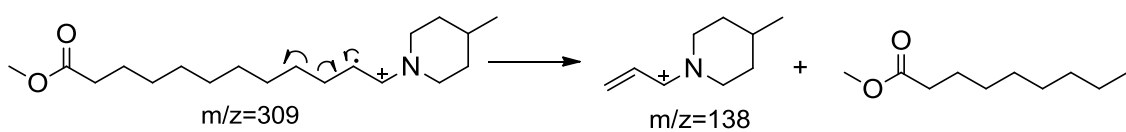
Rearranjo de McLafferty:



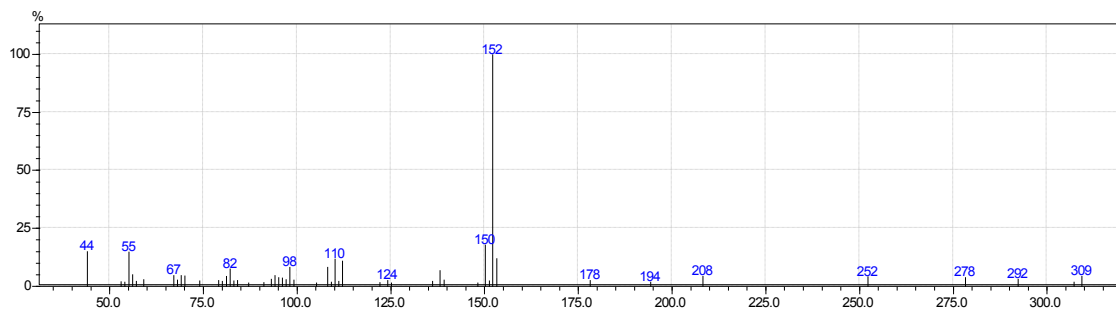
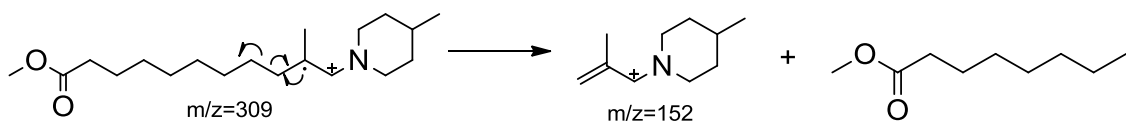
Segmentação  $\alpha$  e fragmentações secundárias de íons fragmentos:



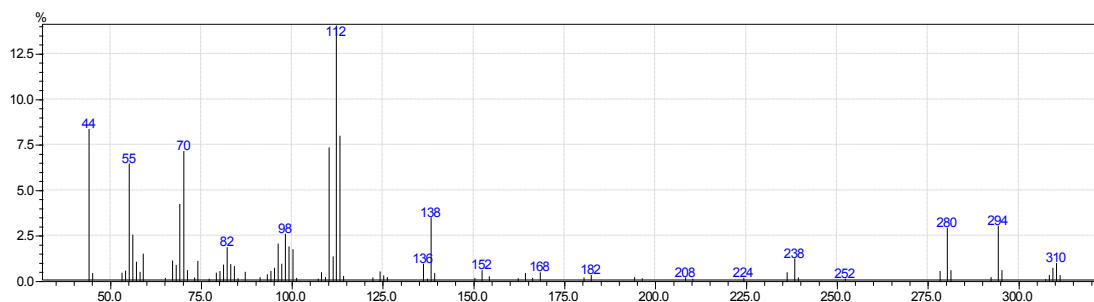
## Enamina E1:

Segmentação  $\alpha$  alílica:

## Enamina E2:

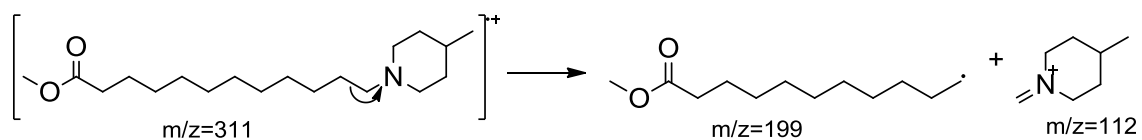
Segmentação  $\alpha$  alílica:

## Amina linear (A1):

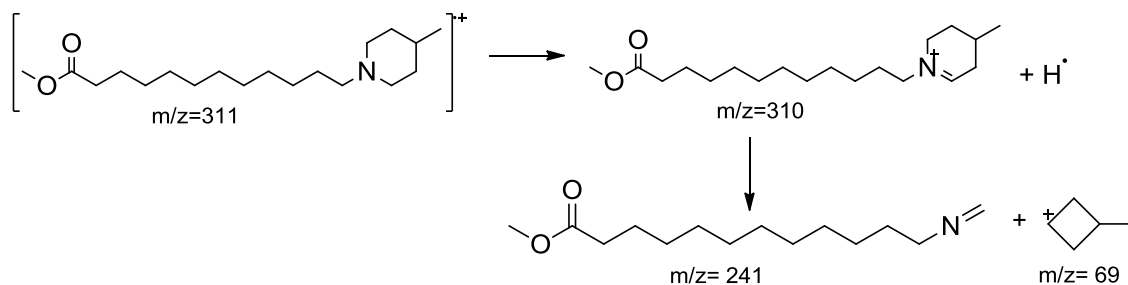


No caso de aminas alifáticas, o pico do íon molecular ( $m/z = 311$ ) pode ser de baixa intensidade e tipicamente o íon  $M-1$  é observado em maior intensidade.

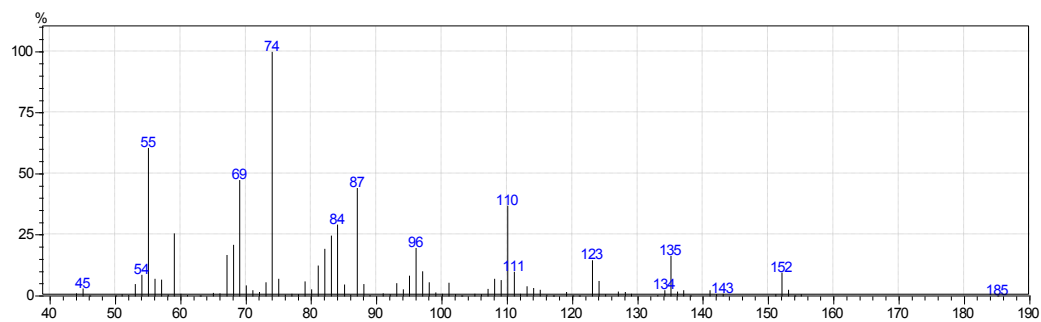
## Segmentação indutiva:



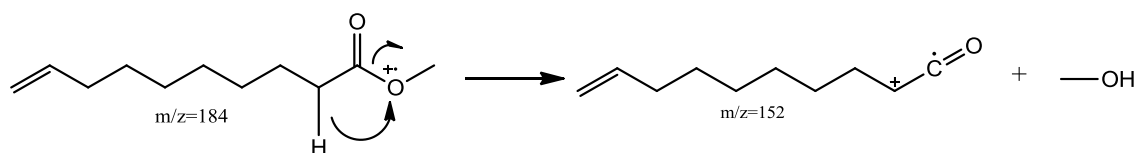
## Segmentações de amina alifática cíclica:



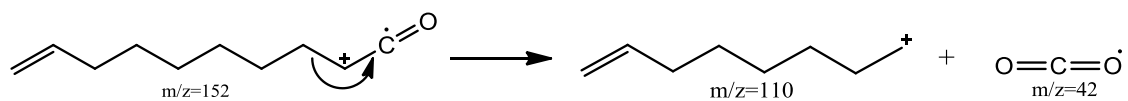
9-decenoato de metila:



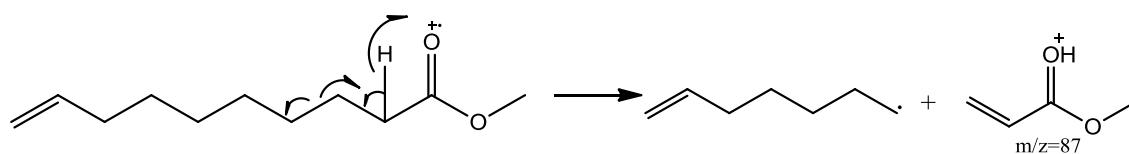
Eliminação de metanol:



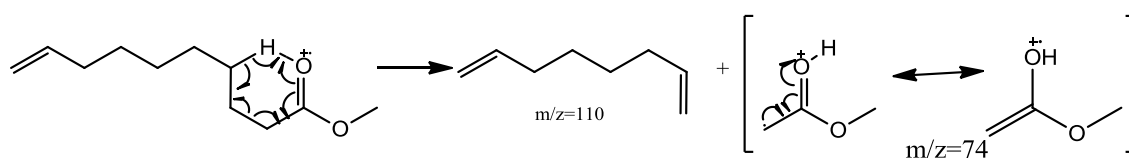
Rearranjo:



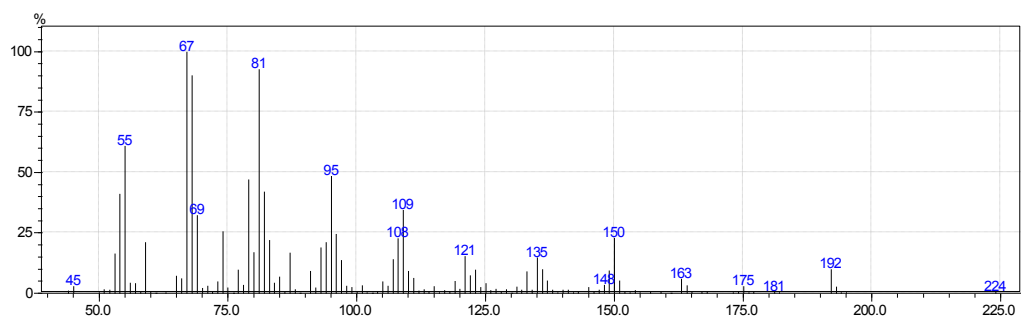
Segmentação indutiva com migração de hidrogênio:



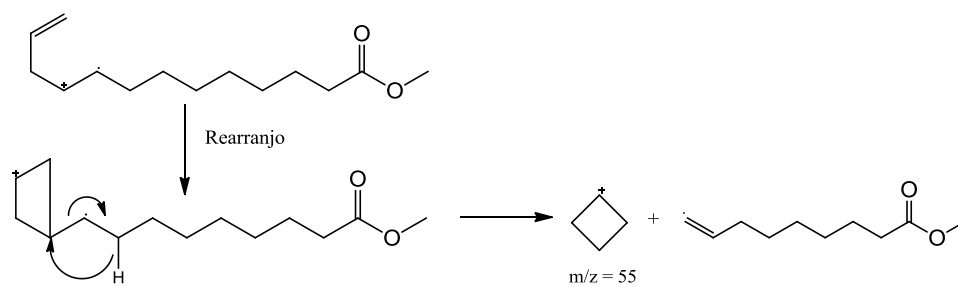
Rearranjo de McLafferty:



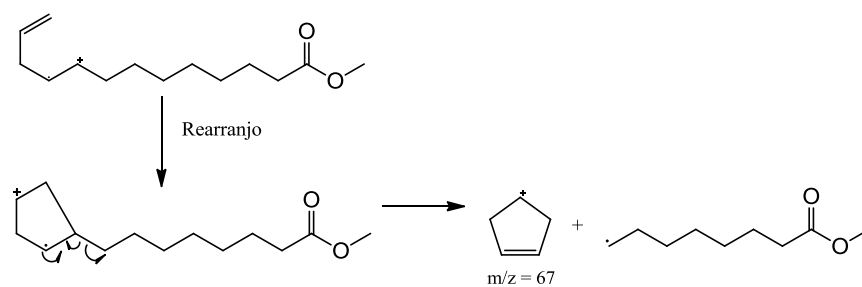
Trideca-9,12-dienoato de metila:



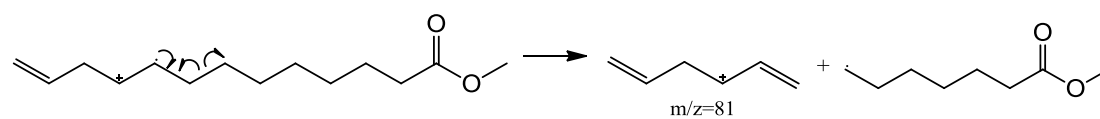
Rearranjo:



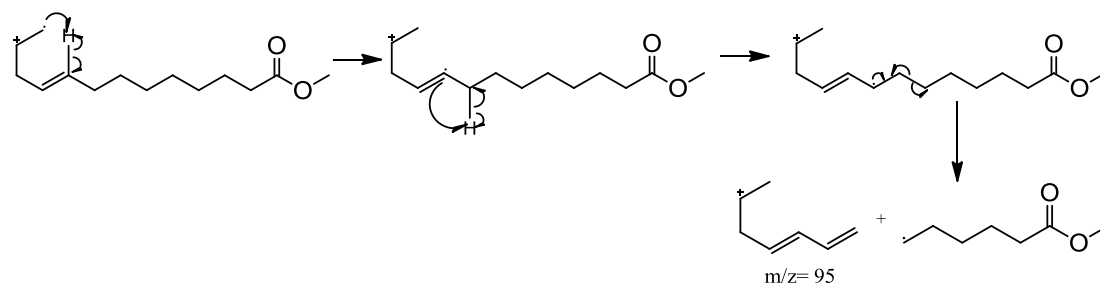
Rearranjo:



Segmentação  $\alpha$  alílica:



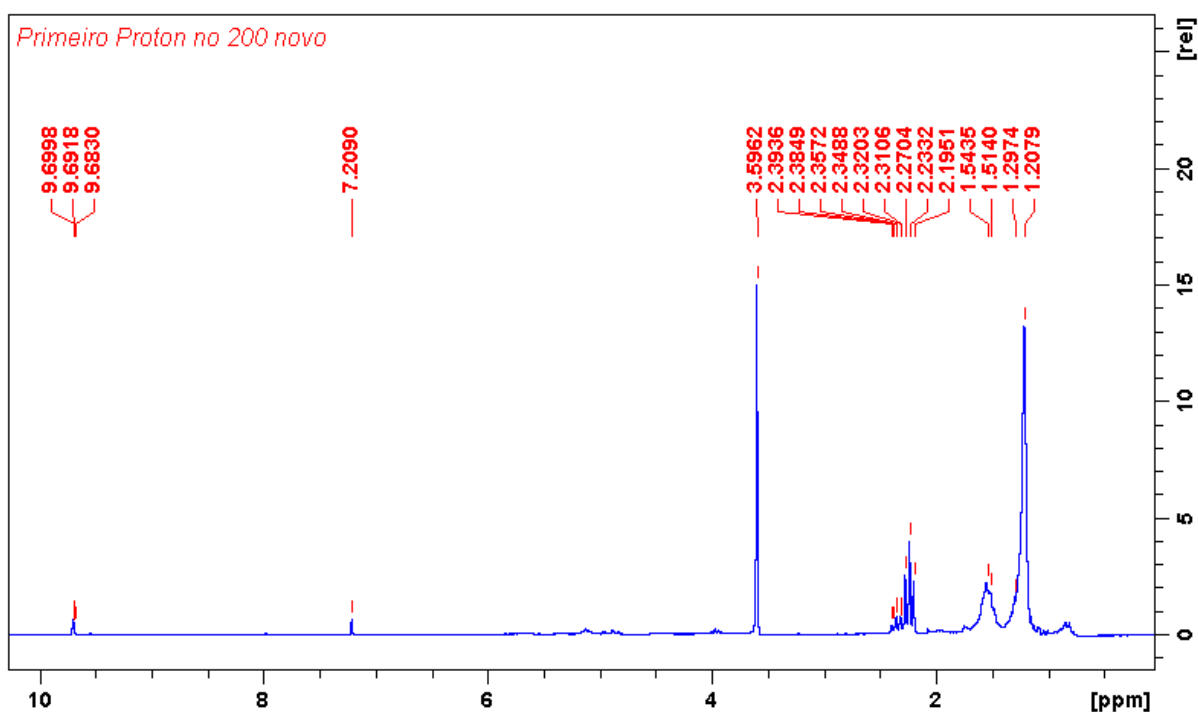
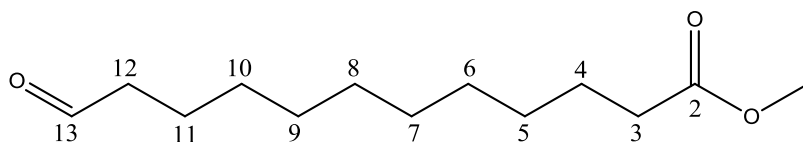
Rearranjo:



## APENDICE B – ESPECTROS DE RMN DOS PRODUTOS

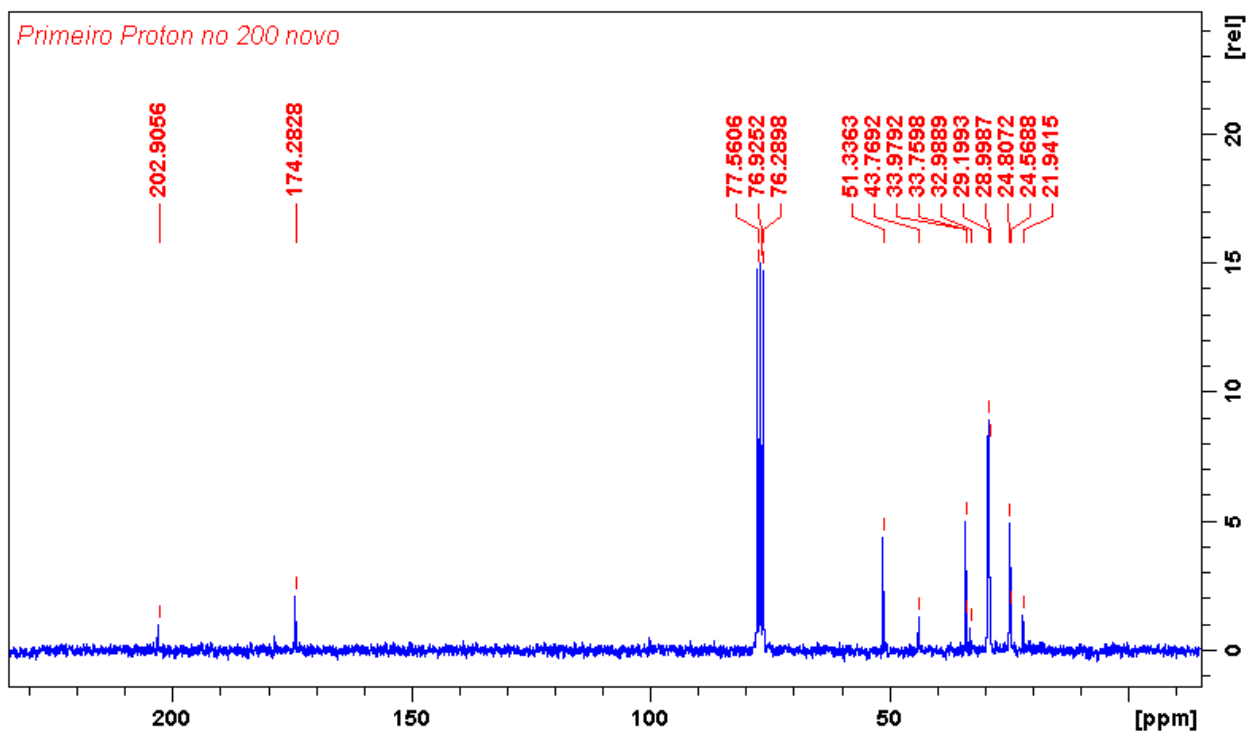
Espectros de ressonância magnética nuclear do 12-oxododecanoato de metila

Aldéido 1 (nome IUPAC: 12-oxododecanoato de metila), a substância foi previamente reportada por Gaide et al (2016).

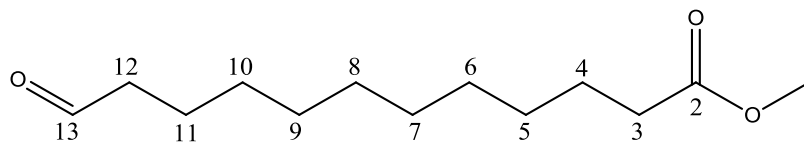


$^1\text{H NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.21 - 1.30 (m, 12 H,  $\text{C}^{(5)}\text{H}_2$  -  $\text{C}^{(10)}\text{H}_2$ ), 1.51 - 1.54 (m, 4 H,  $\text{C}^{(4)}\text{H}_2$ ;  $\text{C}^{(11)}\text{H}_2$ ), 2.20 - 2.39 (m, 4 H,  $\text{C}^{(3)}\text{H}_2$ ;  $\text{C}^{(12)}\text{H}_2$ ), 3.60 (s, 3 H,  $\text{C}^{(1)}\text{H}_3$ ), 9.69 (s, 1 H,  $\text{C}^{(13)}\text{H}$ ) ppm.

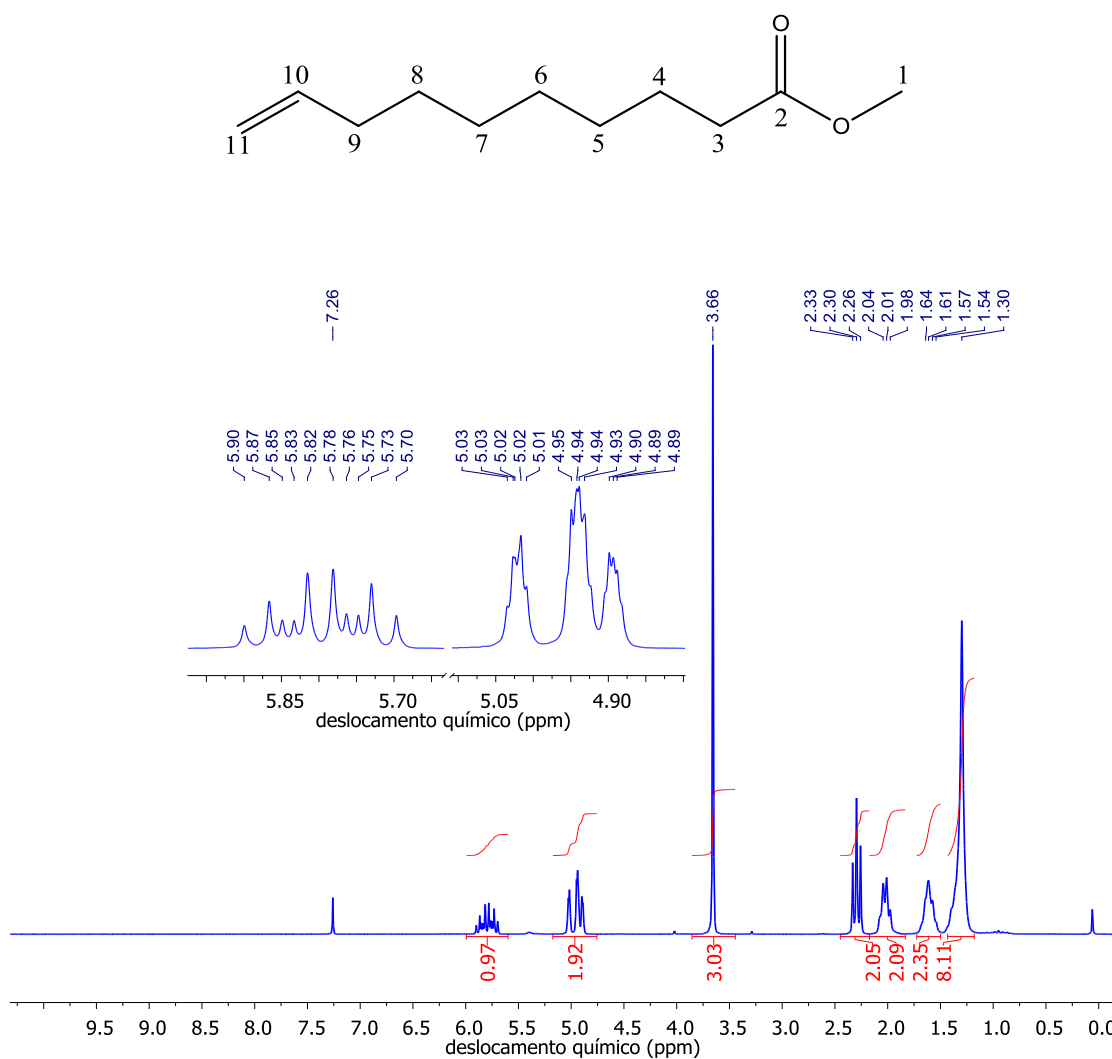




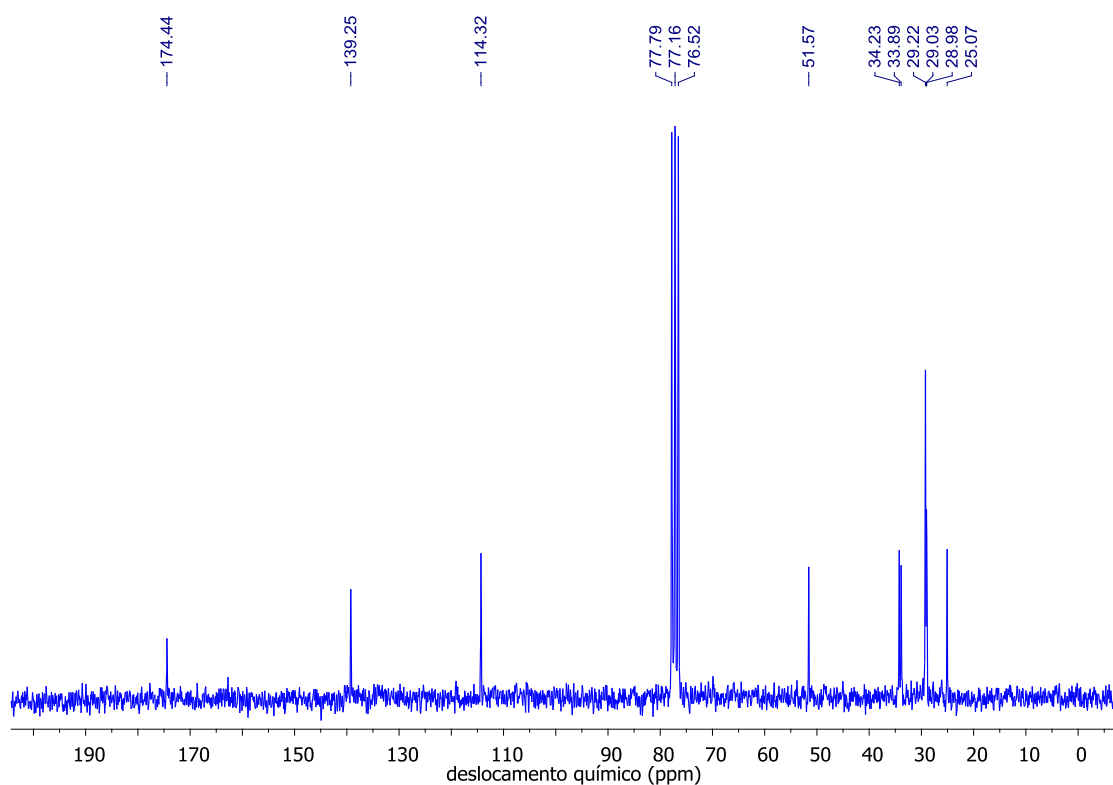
$^{13}\text{C}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  21.94 (s, 1 C,  $\text{C}^{(4)}\text{H}_2$ ), 24.80 (s, 1 C,  $\text{C}^{(11)}\text{H}_2$ ), 28.99 - 29.19 (m, 6 C,  $\text{C}^{(5)}\text{H}_2 - \text{C}^{(10)}\text{H}_2$ ), 33.98 (s, 1 C,  $\text{C}^{(3)}\text{H}_2$ ), 43.77 (s, 1 C,  $\text{C}^{(12)}\text{H}_2$ ), 51.34 (s, 1 C,  $\text{C}^{(1)}\text{H}_3$ ), 174.28 (s, 1 C,  $\text{C}^{(2)}\text{O}$ ), 202.90 (s, 1 C,  $\text{C}^{(13)}\text{O}$ ) ppm.



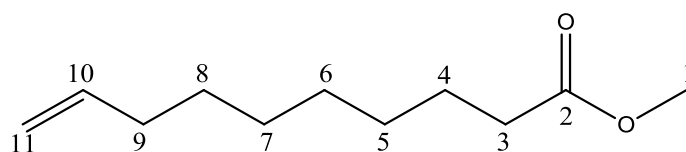
## Espectro de ressonância magnética nuclear do 9-decenoato de metila (DME)



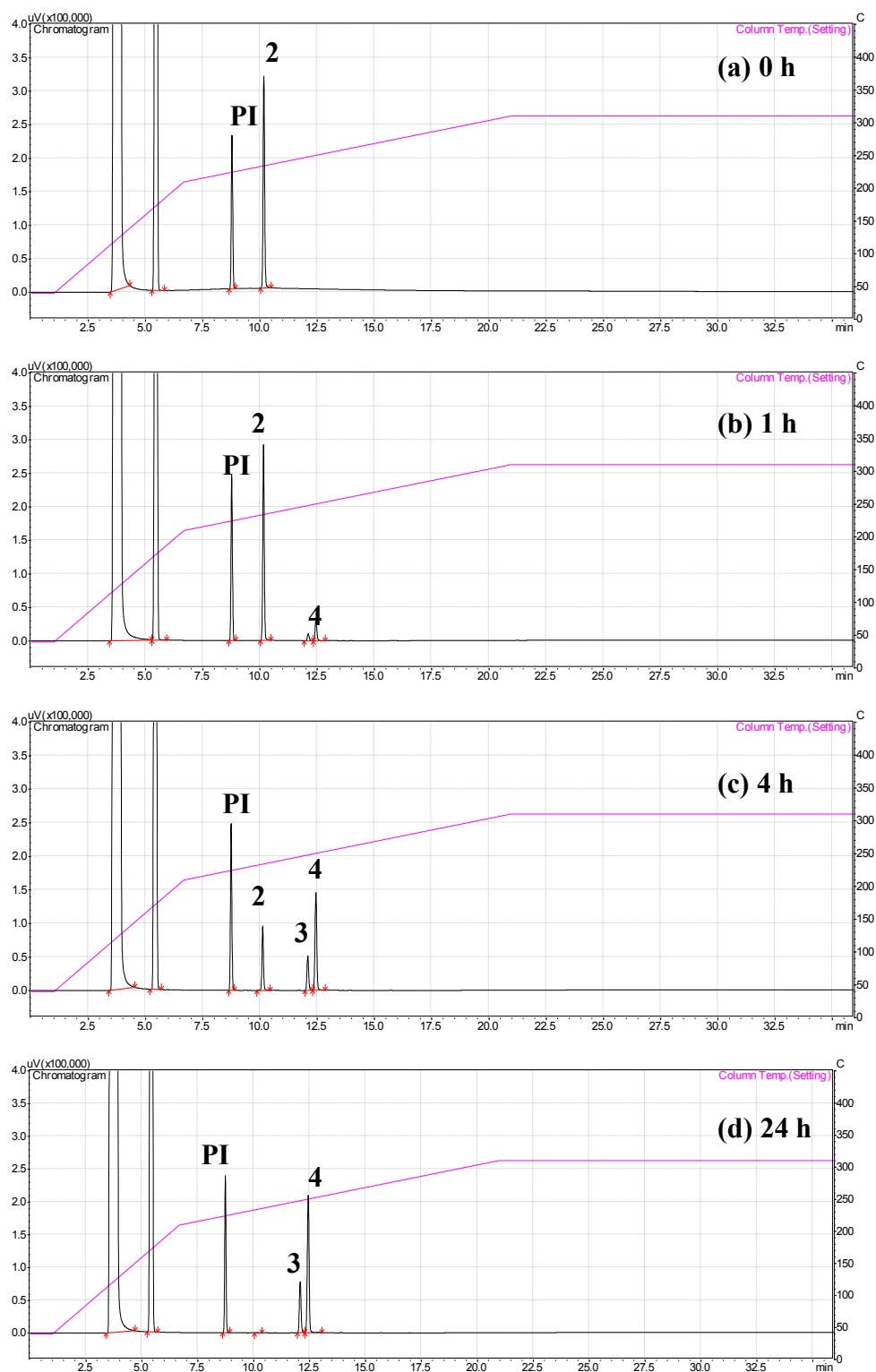
<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.30 (s, 8 H, C<sup>(5)</sup>H<sub>2</sub> - C<sup>(8)</sup>H<sub>2</sub>), 1.54 - 1.64 (t, 2 H, C<sup>(4)</sup>H<sub>2</sub>), 1.98 - 2.04 (t, 2 H, C<sup>(9)</sup>H<sub>2</sub>), 2.26 - 2.33 (t, 2 H, C<sup>(3)</sup>H<sub>2</sub>; C<sup>(12)</sup>H<sub>2</sub>), 3.66 (s, 3 H, C<sup>(1)</sup>H<sub>3</sub>), 4.89 - 5.03 (m, 2 H, C<sup>(11)</sup>H<sub>2</sub>), 5.70 - 5.90 (m, 1 H, C<sup>(10)</sup>H) ppm.



$^{13}\text{C}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  25.07 (s, 1 C,  $\text{C}^{(4)}\text{H}_2$ ), 28.98 – 29.22 (m, 4 C,  $\text{C}^{(5)}\text{H}_2$  -  $\text{C}^{(8)}\text{H}_2$ ), 33.89 - 34.23 (m, 2 C,  $\text{C}^{(3)}\text{H}_2$ ;  $\text{C}^{(9)}\text{H}_2$ ), 51.57 (s, 1 C,  $\text{C}^{(1)}\text{H}_3$ ), 114.32 (s, 1 C,  $\text{C}^{(11)}\text{H}_2$ ), 139.25 (s, 1 C,  $\text{C}^{(10)}\text{H}_3$ ), 174.44 (s, 1 C,  $\text{C}^{(2)}\text{O}$ ) ppm.

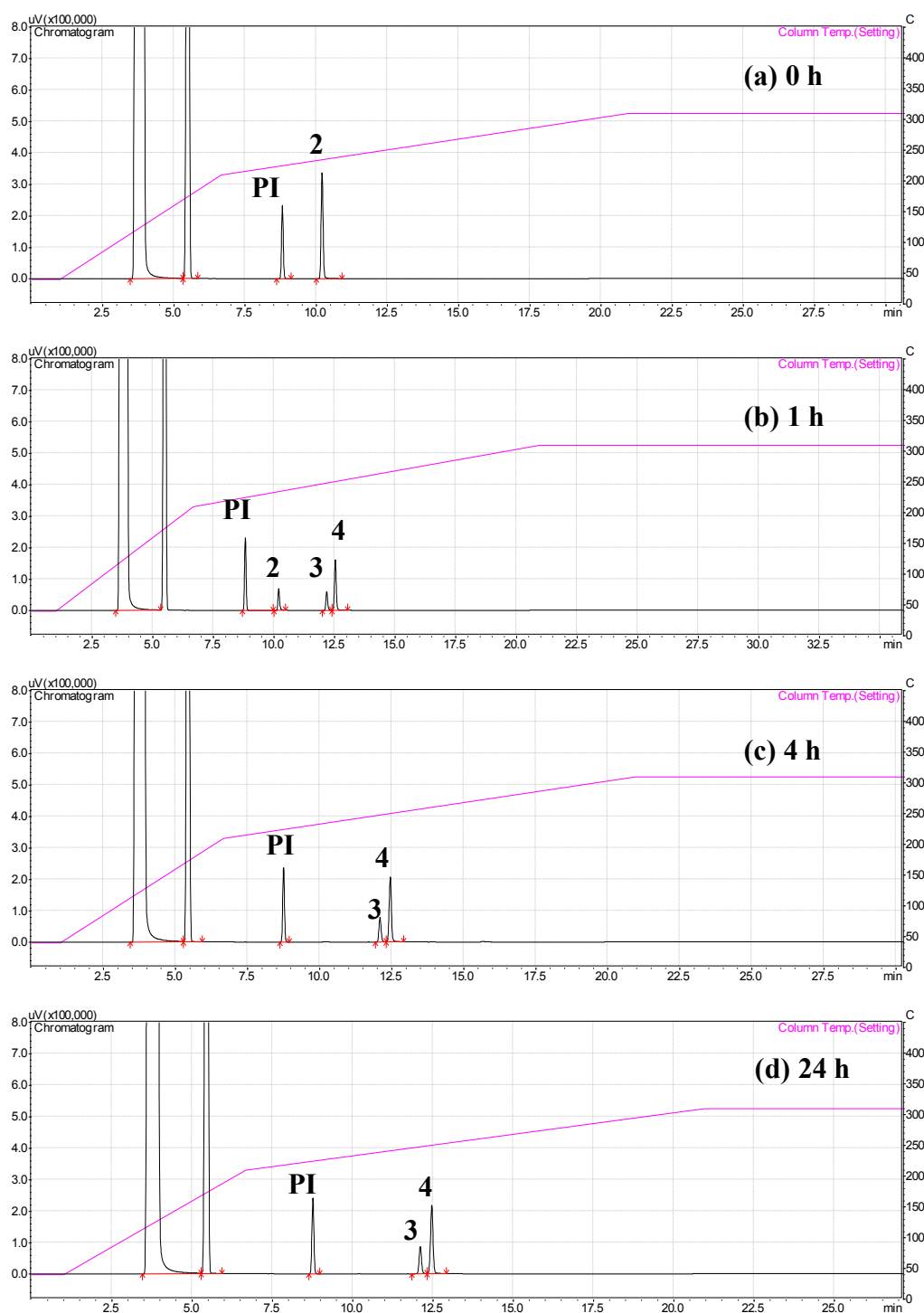


## APENDICE C - CROMATOGRAMAS



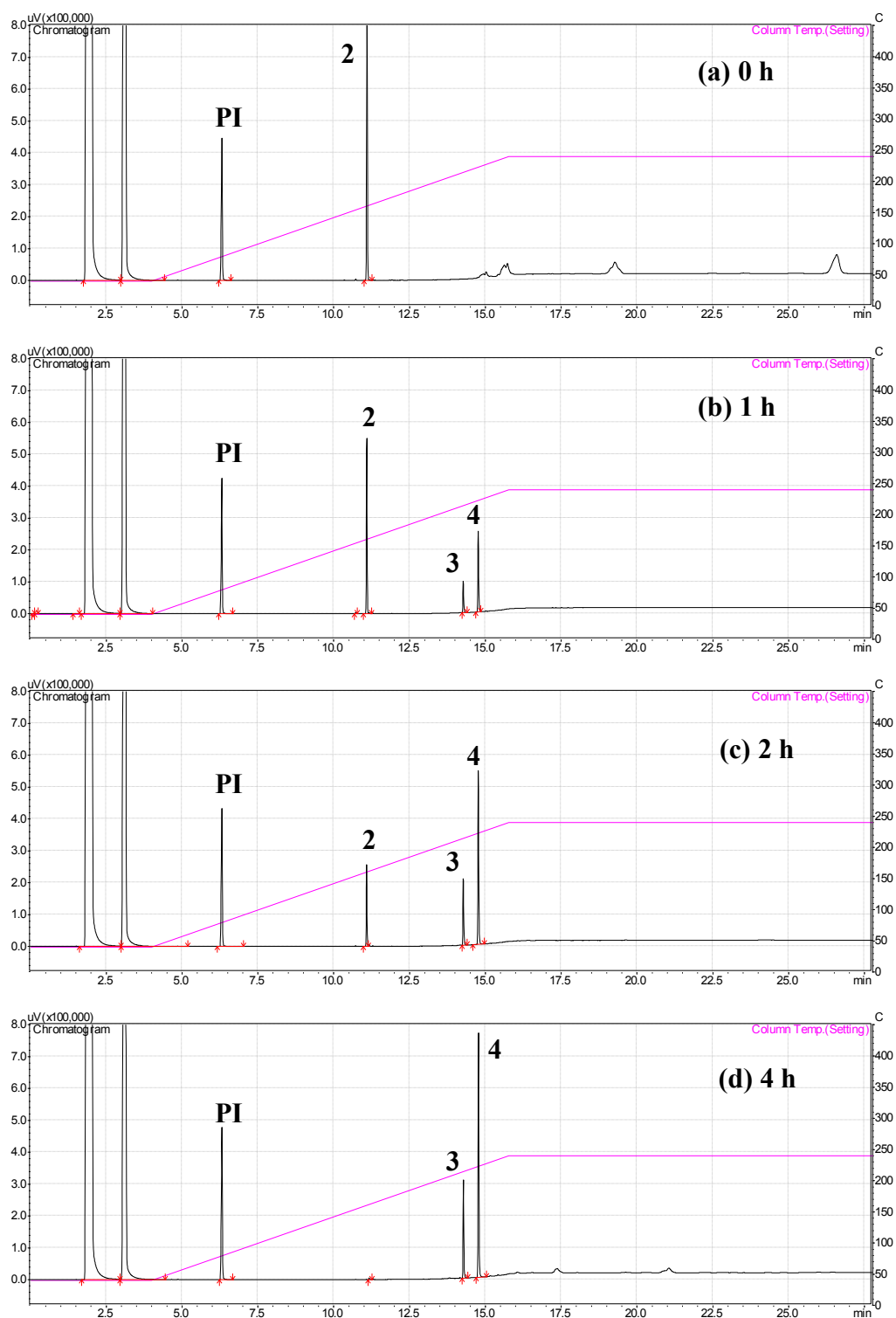
**Figura C1:** Cromatogramas da reação de hidroformilação do 10-undecenoato de metila (UME) com o ligante  $\text{PPh}_3$  a  $60^\circ\text{C}$ , em diferentes tempos de reação: (a) 0 hora, (b) 1 hora, (c) 4 horas e (d) 24 horas.

Legenda: PI: dodecano, 2: UME, 3: aldeído r, 4: aldeído l.



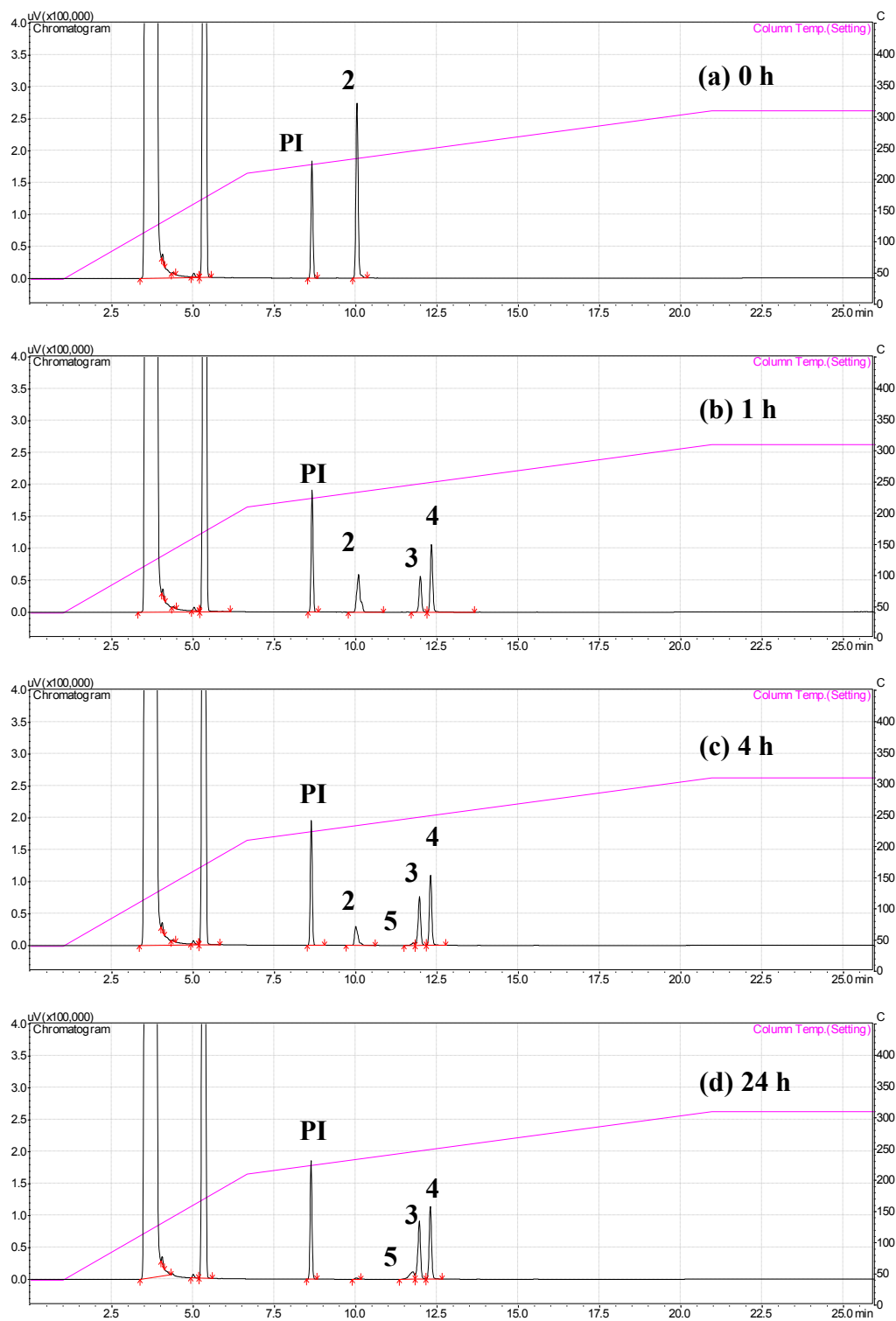
**Figura C2:** Cromatogramas da hidroformilação do 10-undecenoato de metila (UME), com o ligante  $\text{PPh}_3$  a  $70^\circ\text{C}$ , em diferentes tempos de reação: (a) 0 hora, (b) 1 hora, (c) 4 horas e (d) 24 horas.

Legenda: PI: dodecano, 2: UME, 3: aldeído r, 4: aldeído l.



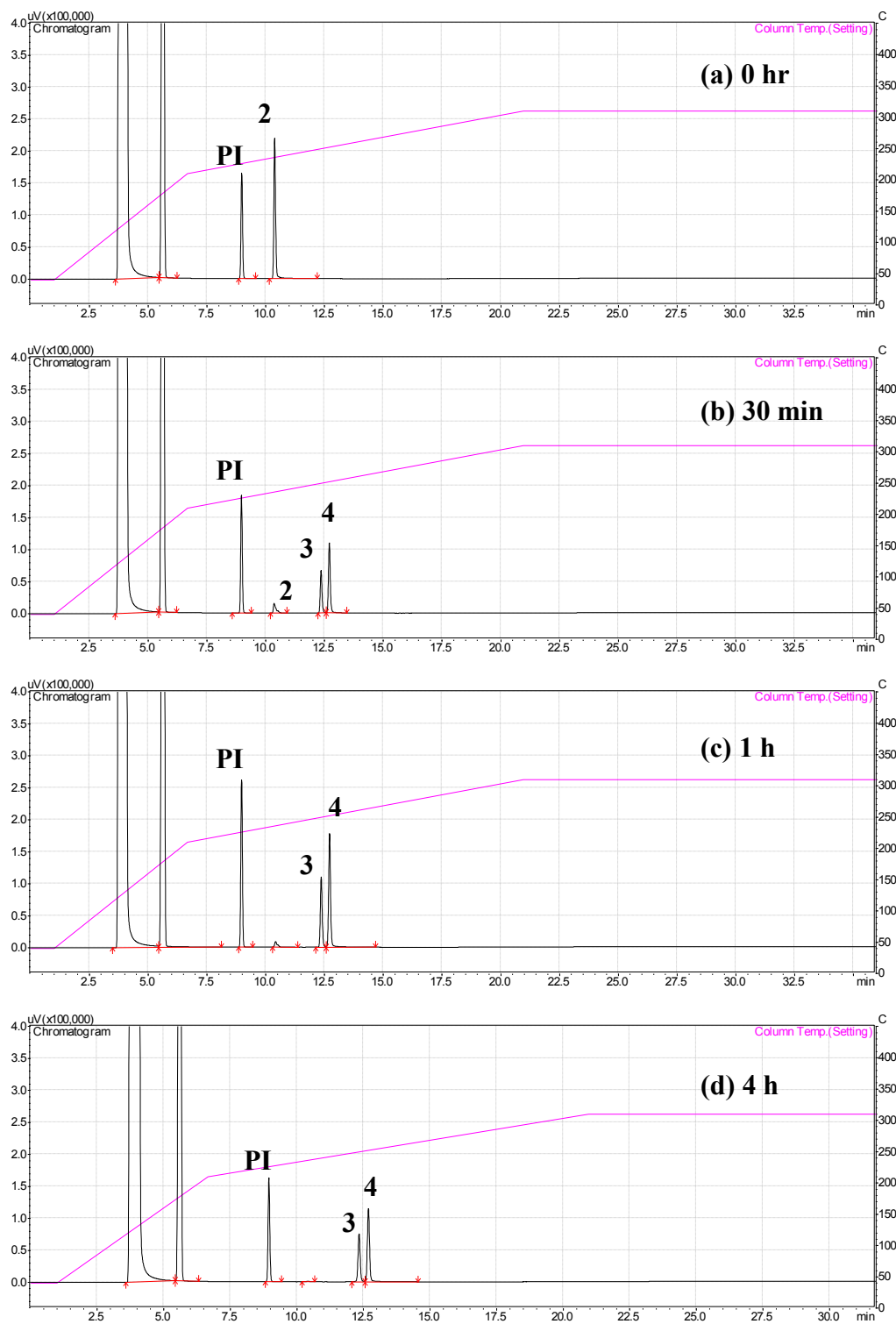
**Figura C3:** Cromatogramas da hidroformilação do 10-undecenoato de metila (UME), com o ligante  $\text{PPh}_3$  a  $80^\circ\text{C}$ , em diferentes tempos de reação: (a) 0 hora, (b) 1 hora, (c) 2 horas e (d) 4 horas.

Legenda: PI: dodecano, 2: UME, 3: aldeído r, 4: aldeído l.



**Figura C4:** Cromatogramas da hidroformilação do 10-undecenoato de metila (UME), sem ligante auxiliar a 70° C, em diferentes tempos de reação: (a) 0 hora, (b) 1 hora, (c) 4 horas e (d) 24 horas.

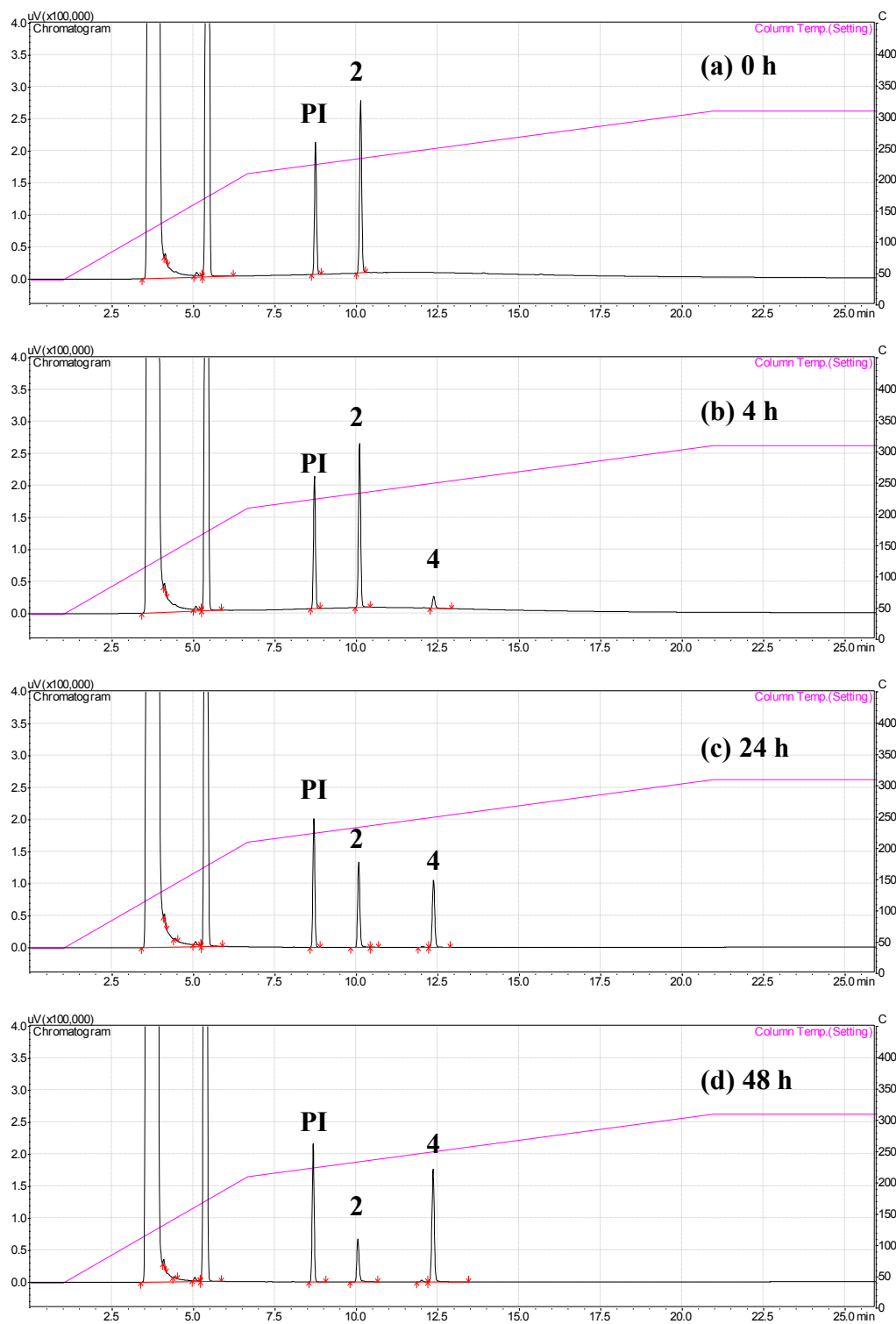
Legenda: PI: dodecano, 2: UME, 3: aldeído r, 4: aldeído l, 5: aldeído r2.



**Figura C5:** Cromatogramas da hidroformilação do 10-undecenoato de metila (UME), com o ligante TBPP a 70° C, em diferentes tempos de reação: (a) 0 hora, (b) 30 minutos, (c) 1 hora e (d) 4 horas.

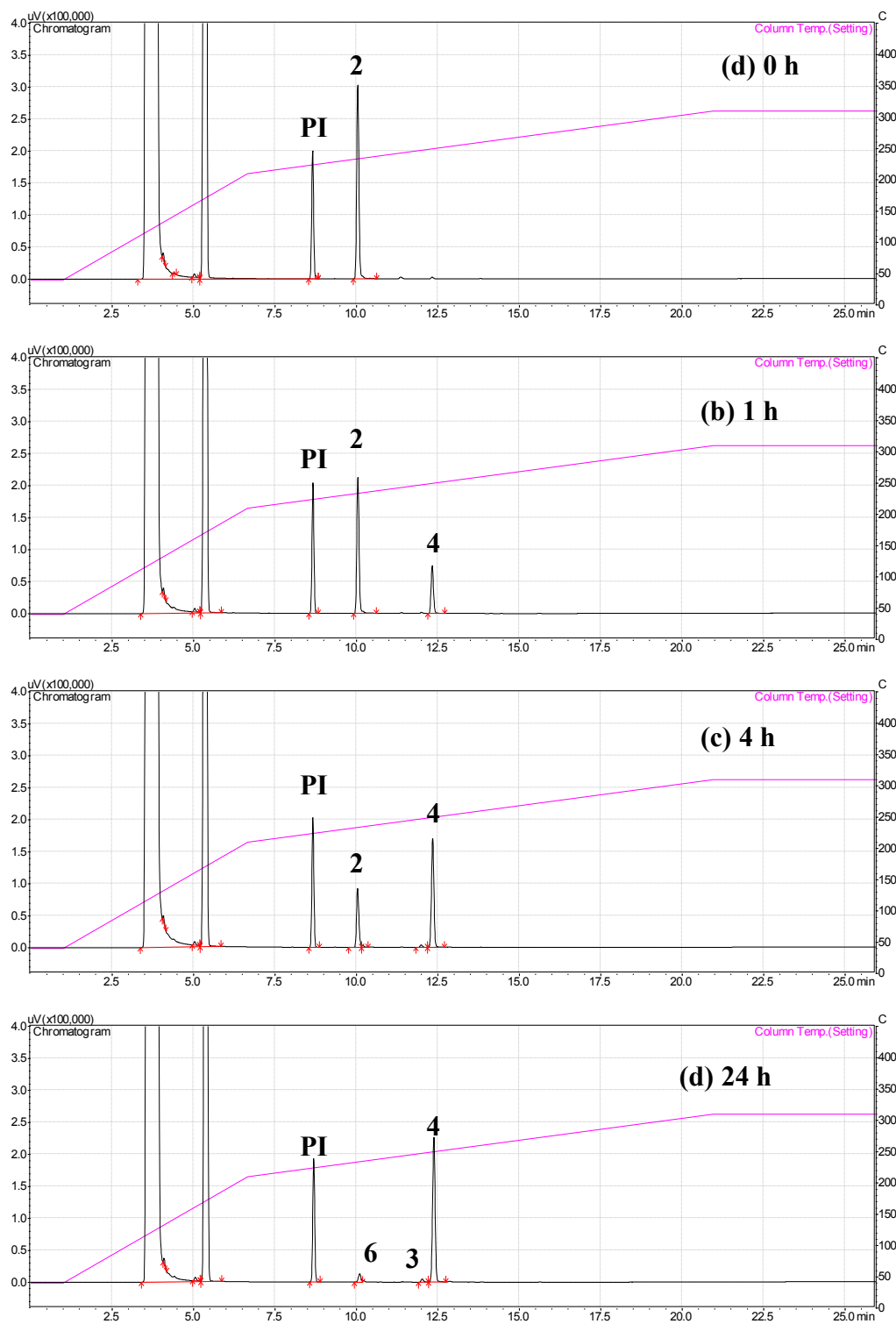
Legenda: PI: dodecano, 2: UME, 3: aldeído r, 4: aldeído l.





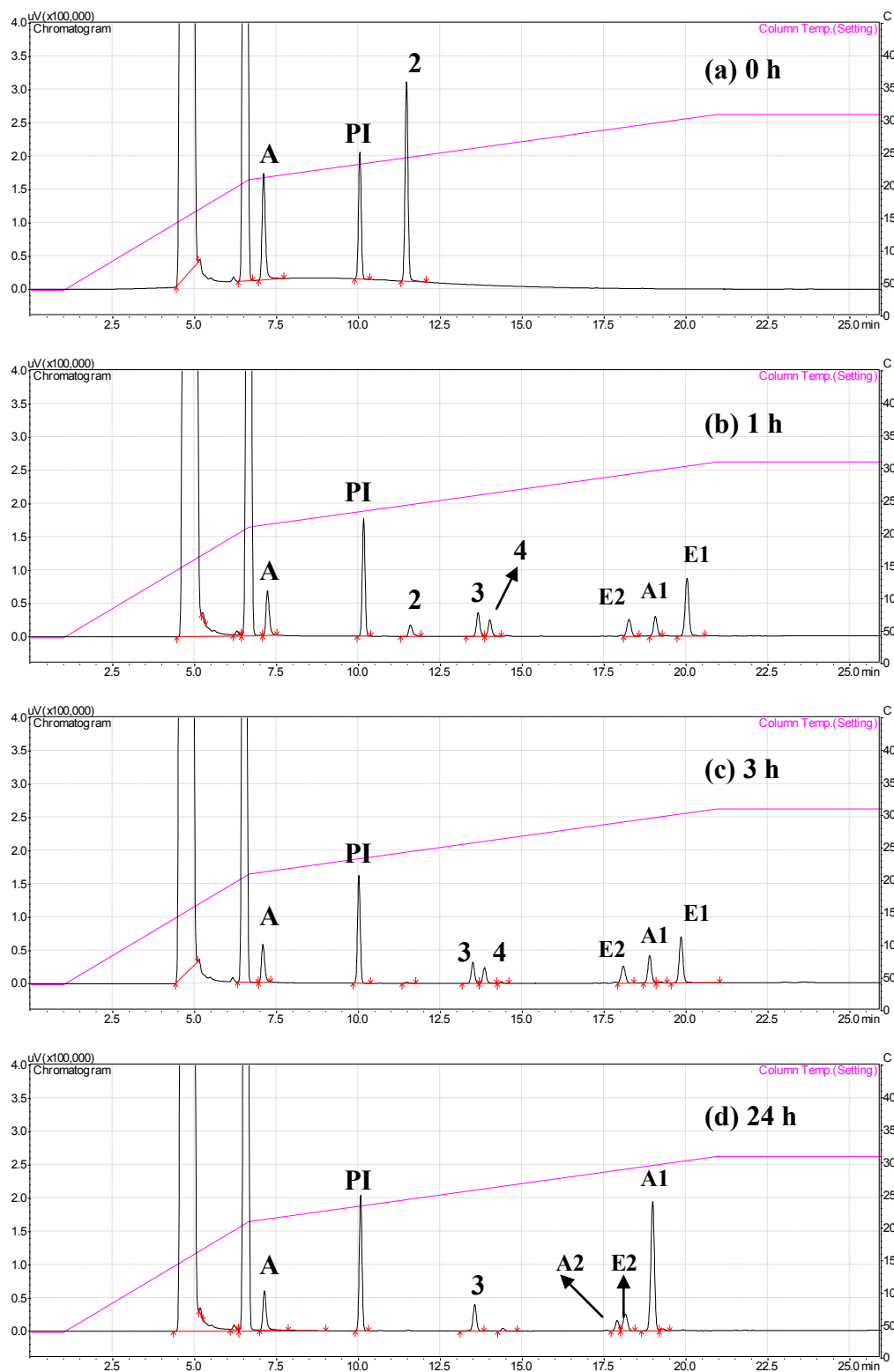
**Figura C5:** Cromatogramas da hidroformilação do 10-undecenoato de metila (UME), com o ligante Xantphos a 70° C, em diferentes tempos de reação: (a) 0 hora, (b) 4 horas, (c) 24 horas e (d) 48 horas.

Legenda: PI: dodecano, 2: UME, 3: aldeído r, 4: aldeído l.

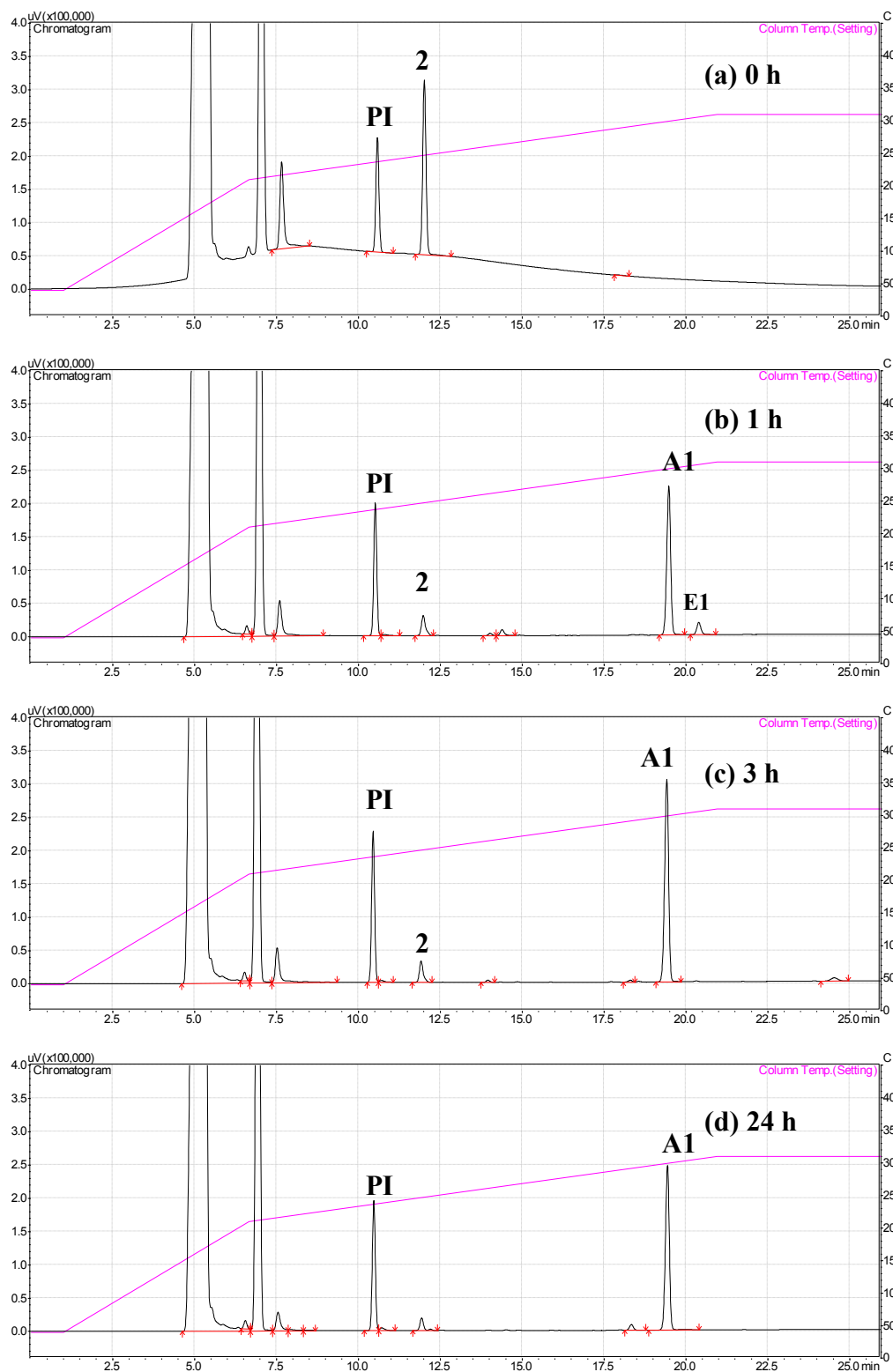


**Figura C6:** Cromatogramas da hidroformilação do 10-undecenoato de metila (UME), com o ligante Xantphos a 100° C, em diferentes tempos de reação: (a) 0 hora, (b) 1 hora, (c) 4 horas e (d) 24 horas.

Legenda: PI: dodecano, 2: UME, 3: aldeído r, 4: aldeído l, 6: isômero do UME.

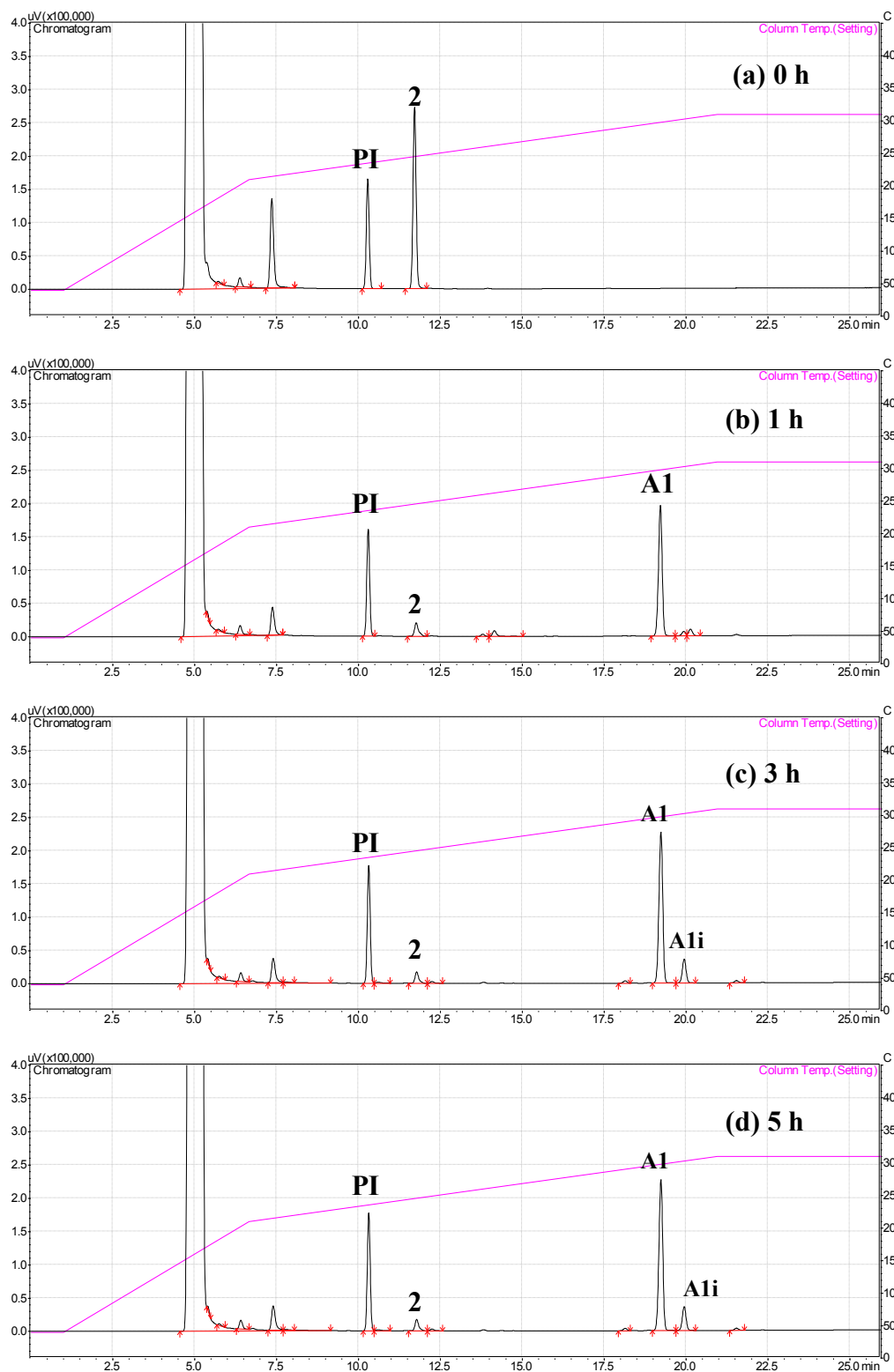


**Figura C7:** Cromatogramas da hidroaminometilação do 10-undecenoato de metila (UME) com a 4-metilpiperidina em diferentes tempos de reação: (a) 0 hora, (b) 1 hora, (c) 3 horas e (d) 24 horas. Condições reacionais: ligante PPh<sub>3</sub>, 120° C, solvente: tolueno. Legenda: PI: dodecano, 2: UME, 3: aldeído r, 4: aldeído l, A1: amina linear, A2: amina ramificada, E1: enamina linear e E2: enamina ramificada.



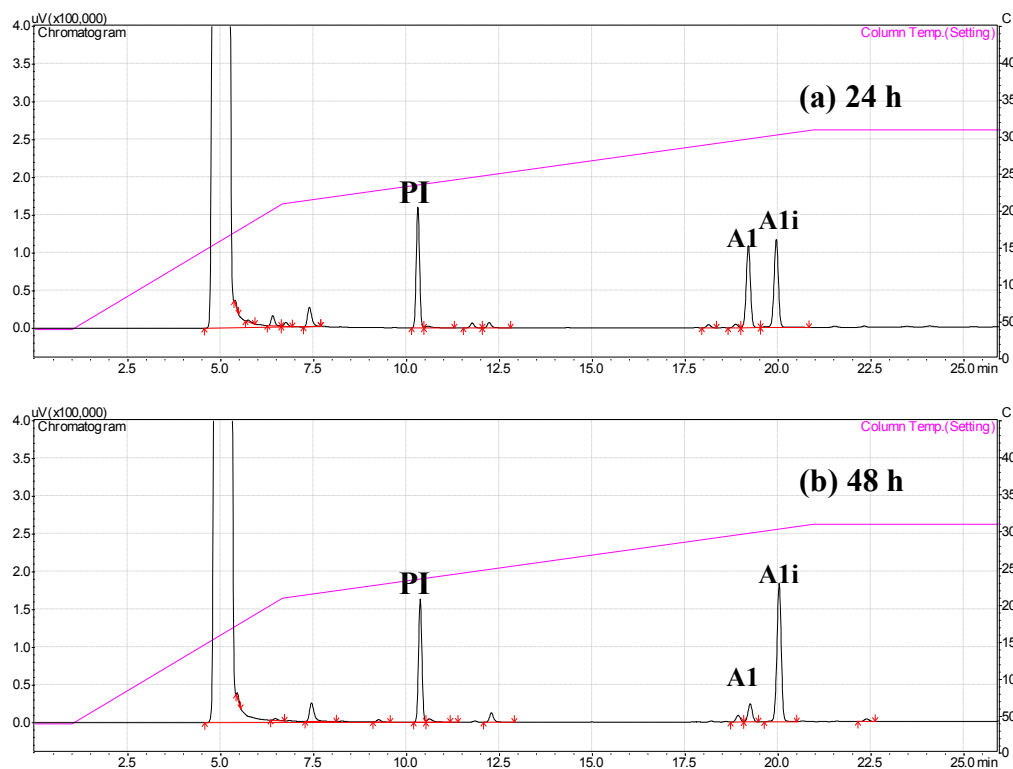
**Figura C8:** Cromatogramas da hidroaminometilação do 10-undecenoato de metila (UME) com a 4-metilpiperidina em diferentes tempos de reação: (a) 0 hora, (b) 1 hora, (c) 3 horas e (d) 24 horas. Condições reacionais: ligante Xantphos, 140° C, solvente: tolueno: metanol 1:1.

Legenda: PI: dodecano, 2: UME, 3: aldeído r, 4: aldeído l, A1: amina linear, A2: amina ramificada, E1: enamina linear e E2: enamina ramificada.

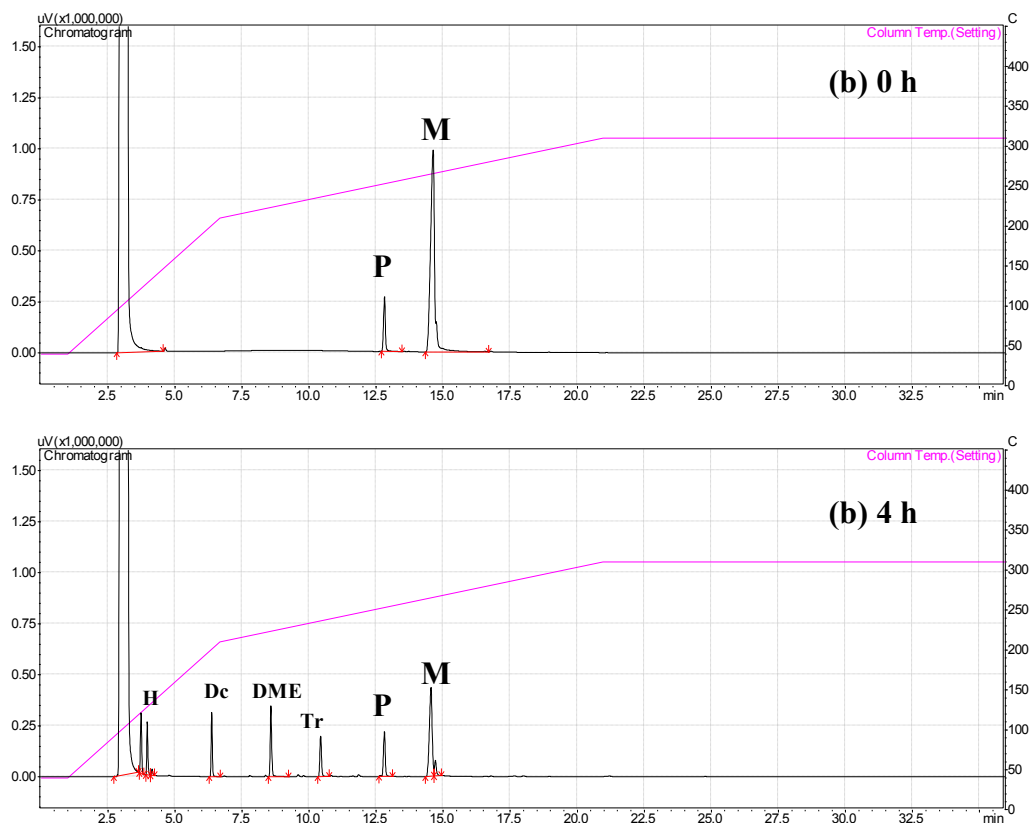


**Figura C9:** Cromatogramas da hidroaminometilação do 10-undecenoato de metila (UME) com a 4-metilpiperidina em diferentes tempos de reação: (a) 0 hora, (b) 1 hora, (c) 3 horas e (d) 5 horas. Condições reacionais: ligante Xantphos, 140°C, solvente: etanol.

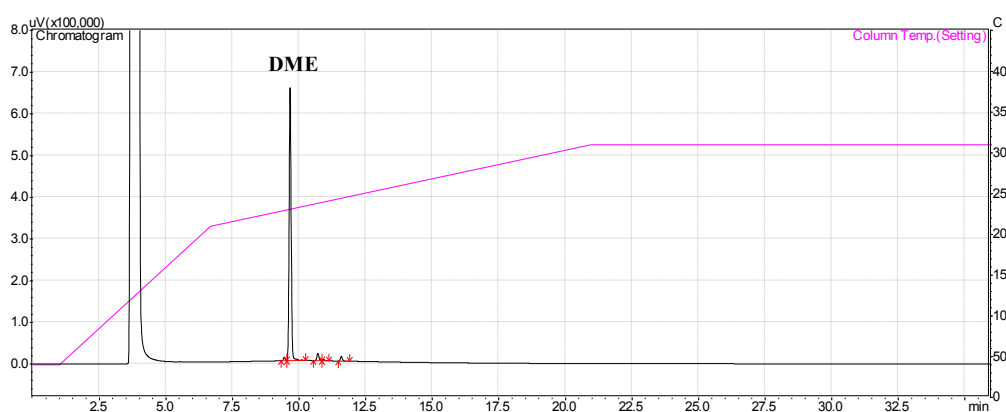
Legenda: PI: dodecano, 2: UME, A1: amina linear, A1i: produto não caracterizado (possível derivado da amina A1).



**Figura C10:** Cromatogramas da hidroaminometilação do 10-undecenoato de metila (UME) com a 4-metilpiperidina em diferentes tempos de reação: (a) 24 horas e (b) 48 horas. Condições reacionais: ligante Xantphos, 140°C, solvente: etanol. Legenda: PI: dodecano, 2: UME, 3: aldeído r, 4: aldeído l, A1: amina linear, A1i: produto não caracterizado (possível derivado da amina A1).



**Figura C11:** Cromatogramas da etenólise do biodiesel de soja em diferentes tempos de reação: (a) 0 hora e (b) 4 horas. Condições reacionais: catalisador de Grubbs I (0,05 mol%), biodiesel de soja (15,0 mL), tolueno (5,0 mL), eteno (15 bar), temperatura 50°C. Legenda: M: ésteres metílicos (linoleato de metila, oleato de metila e estearato de metila), P: palmitato de metila, Tr: trideca-9,12-dienoato de metila, DME: 9-decenoato de metila, Dc: 1-deceno, H: 1-hepteno.



**Figura C12:** Cromatograma da fração rica em 9-decenoato de metila (pureza=94%). Legenda: DME: 9-decenoato de metila.

APENDICE D – TABELAS DOS EXPERIMENTOS

**Tabela D1:** Resultados dos experimentos de hidroformilação do UME

Entrada	Ligante	Temperatura / °C	Tempo / h	Conversão / %	Distribuição de Produtos / %	
					Aldeído <i>r</i>	Aldeído <i>l</i>
4	---	70	0,5	44	29	71
			1	57	30	70
			2	68	35	65
			3	75	38	62
			4	84	40 <sup>a</sup>	57
			24	99	42 <sup>b</sup>	47
5	TBPP	70	0,5	91	37	73
			1	97	37	63
			2	98	38	62
			4	>99	39	61
2	PPh <sub>3</sub>	70	1	40	28	72
			2	77	27	73
			3	98	27	73
			4	>99	27	73
3	PPh <sub>3</sub>	80	1	78	26	74
			2	99	26	74
			3	>99	27	73
			4	>99	26	74
1	PPh <sub>3</sub>	60	1	16	26	74
			4	73	25	75
			24	>99	26	74
6	Xantphos	70	1	0	0	0
			2	1	0	100
			4	4	0	100
			24	47	2	98
			48	74	2	98
7	Xantphos	100	1	30	2	98
			2	48	2	98
			4	69	2	98
			24	94	2	98
			48	96	2	98

Condições: UME ( $1,0 \times 10^{-2}$  mol), tolueno (20 mL),  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$  ( $5,0 \times 10^{-6}$  mol), PPh<sub>3</sub> e TBPP ( $5,0 \times 10^{-5}$  mol), Xantphos ( $2,5 \times 10^{-5}$  mol), P/Rh=5, 40 bar (CO:H<sub>2</sub> = 1:1). <sup>a</sup> Formou-se 3% do aldeído ramificado proveniente do isômero do UME com ligação dupla interna. <sup>b</sup> Formou-se 11% do aldeído ramificado proveniente do isômero do UME com ligação dupla interna.



**Tabela D2:** Resultados da hidroaminometilação do UME com a 4-metilpiperidina no sistema Rh/PPh<sub>3</sub>

Entrada	Quantidade de [Rh(COD)(OMe)] <sub>2</sub> /10 <sup>-6</sup> mol	Temperatura	Tempo / h	Conversão / %	Seletividade dos produtos / %						
					Aldeídos		Enaminas		Aminas		Outros
					r	l	E1	E2	A1	A2	
8	5,0	80	1	98	17	15	52	14	1	0	0
			2	99	17	13	36	14	18	0	2
			3	>99	15	12	51	18	3	0	1
			24	>99	13	0	0	9	71	5	2
9	5,0	120	1	92	16	11	44	14	14	0	0
			2	99	17	13	36	14	18	0	2
			3	99	15	11	37	15	20	0	1
			24	>99	13	0	0	9	71	5	2
10	2,5	120	1	98	16	10	48	16	9	0	1
			2	98	15	11	42	18	12	0	2
			24	>99	13	0	0	11	68	6	2

Condições: UME (1,0x10<sup>-2</sup> mol), 4-metil piperidina (1,2x10<sup>-2</sup> mol), ligante PPh<sub>3</sub>, P/Rh=5, 40 bar (CO:H<sub>2</sub> 1:3), solvente tolueno (20 mL).

**Tabela D3:** Resultados da hidroaminometilação do UME com a 4-metilpiperidina no sistema Rh/Xantphos

Entrada	Solvente	Tempo / h	Conversão / %	Seletividade dos produtos / %						
				Enamina		Aminas		Derivados		Outros
				E1	E2	A1	A2	A1i	A2i	
15 <sup>a</sup>	Tolueno:	1	90	27	0	56	0	0	0	17
	Metanol	3	92	2	0	92	0	0	0	6
	1:1	5	92	0	0	94	1	0	0	5
		24	>99	0	0	87	3	0	0	10
13	Tolueno:	1	88	8	0	86	0	0	0	5
	Metanol	3	90	0	0	96	2	0	0	2
	1:1	5	90	0	0	96	2	0	0	2
		24	>99	0	0	89	3	0	0	8
14	Etanol	1	90	5	0	86	0	3	0	6
		3	92	0	1	87	1	10	0	1
		5	93	0	0	84	1	13	0	2
		24	97	0	0	43	2	49	2	4
		48	>99	0	0	10	0	78	4	8

Condições: UME ( $1,0 \times 10^{-2}$  mol), 4-metil piperidina ( $1,2 \times 10^{-2}$  mol), ligante Xantphos ( $2,5 \times 10^{-5}$  mol),  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$  ( $1,0 \times 10^{-5}$  mol), P/Rh=5, 40 bar (CO:H<sub>2</sub> 1:3), temperatura 140°C, solvente (20 mL). <sup>a</sup> $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$  ( $5,0 \times 10^{-6}$  mol).