

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

CAMILLA SANTOS BOLSONI

**HIDROFORMILAÇÃO CATALISADA POR COMPLEXOS DE COBALTO E  
RÓDIO: valorização de substratos biorrenováveis**

Belo Horizonte

2023

UFMG/ICEX/DQ.1.581

D. 857

CAMILLA SANTOS BOLSONI

**HIDROFORMILAÇÃO CATALISADA POR COMPLEXOS DE COBALTO E  
RÓDIO: valorização de substratos biorrenováveis**

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: Prof<sup>o</sup> Elena Vitalievna Goussevskaia

Coorientador: Prof<sup>o</sup> Eduardo Nicolau dos Santos

Belo Horizonte

2023

Ficha Catalográfica

B693h Bolsoni, Camilla Santos.  
2023 Hidroformilação catalisada por complexos de cobalto e ródio [manuscrito] :  
D valorização de substratos biorrenováveis / Camilla Santos Bolsoni. 2023.  
77 f. : il., gráfs., tabs.

Orientadora: Elena Vitalievna Goussevskaia.  
Coorientador: Eduardo Nicolau dos Santos.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.

Bibliografia: f. 65-68.  
Anexos: f. 69-77.

1. Química inorgânica – Teses. 2. Química ambiental – Teses. 3. Catalisadores de metais de transição – Teses. 4. Terpenios – Teses. 5. Fosfina – Teses. 6. Ródio – Teses. 7. Cobalto – Teses. 8. Solventes. – Teses. 9. Aldeídos – Teses. 10. Olefinas – Teses. 11. Catálise – Teses. 12. Química fina – Teses. I. Goussevskaia, Elena Vitalievna, Orientadora. II. Santos, Eduardo Nicolau dos, Coorientador. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



**"Hidroformilação Catalisada por Complexos de Cobalto e Ródio: Valorização de Substratos Biorrenováveis"**

**Camilla Santos Bolsoni**

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Elena Vitalievna Goussevskaia - Orientadora  
UFMG

Prof. Eduardo Nicolau dos Santos - Coorientador  
UFMG

Profa. Patrícia Alejandra Robles -Azocar  
UFMG

Prof. Guilherme Ferreira de Lima  
UFMG

Belo Horizonte, 29 de novembro de 2023.



Documento assinado eletronicamente por **Elena Vitalievna Goussevskaia, Professora do Magistério Superior**, em 29/11/2023, às 16:10, 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 **Guilherme Ferreira de Lima, Professor do Magistério Superior**, em 29/11/2023, às 16:21, 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 **Eduardo Nicolau dos Santos, Professor(a)**, em 01/12/2023, às 09:42, 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 **Patrícia Alejandra Robles Azocar, Professora do Magistério Superior**, em 04/12/2023, às 12:53, 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 **2847617** e o código CRC **47CDC56B**.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus, pois sem fé nada seria.

À minha família, especialmente aos meus pais, Sônia e Carlos, por todo apoio, suporte, conselhos e incentivos durante esse tempo. Sem eles nada seria possível. Ao meu marido, Leonardo, por todo apoio e carinho. Por estar ao meu lado nos momentos mais difíceis, em todas as madrugadas em claro ao meu lado apenas para que eu pudesse escrever. À minha filha, Olívia, por me fazer mais forte a cada dia.

À minha orientadora, Elena V. Goussevskaia, por todo apoio e compreensão nos momentos mais delicados. Além de todo conhecimento transmitido. Ao meu coorientador Eduardo N. dos Santos, por todo apoio, principalmente laboratorial, e conhecimento compartilhado.

A todos os membros do Laboratório de Catálise da UFMG, em especial ao Dr. Fábio Delolo pela colaboração neste trabalho e apoio. Ao Ricardo Penido e Prof. Leonildo Ferreira, por todo apoio e conhecimento compartilhado, além da amizade construída nesse tempo. E ainda ao Lucas Passos, Dr. Jesus Villarreal, Dr. Adelson Dias e a Dra. Máira Costa.

Aos amigos de república, Vinícius Hask, Misael Rezende, Diogo Maia e agregados, pelo apoio, convivência e amizade.

Aos amigos de longa data, que mesmo distante, sempre estiveram presentes trazendo uma palavra de apoio e conforto.

Ao projeto 1000 Futuros Cientistas, pela primeira bolsa durante essa jornada, a qual fez toda diferença para a continuidade dessa jornada. E ao projeto Catalisa – ICT, pela bolsa de pesquisa concedida, possibilitando o término do mestrado.

A todas (os) envolvidos direta ou indiretamente nesse trajeto, para que pudesse ser concluído.

“Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina”.

Cora Carolina

## RESUMO

O consumo de produtos de fragrâncias vem aumentando a cada ano, principalmente devido a presença dos mesmos no cotidiano da sociedade. Produtos estes, muitas vezes, essenciais e que não deixarão de ser utilizados diariamente. E, é através do processo de hidroformilação que diversos componentes desses produtos são obtidos, principalmente aqueles que conferem aroma, como os aldeídos. Assim, a fim de desenvolver o processo em questão, foram feitos estudos da utilização de cobalto como catalisador em reações de hidroformilação de terpenos, utilizando óxido de fosfina como promotor. Outro processo estudado, foi a hidroformilação catalisada por complexos de ródio do acetato de linalol, o qual é um éster com uma dupla ligação C-C terminal e uma trissubstituída. Este processo apresenta uma alta regioseletividade, levando a formação exclusiva do aldeído linear. Como principal produto secundário forma-se ainda o dieno (dois esteroisômeros), proveniente da hidrogenação/deacetoxilação do acetato de linalol através da formação do complexo  $\pi$ -alílico de ródio como intermediário. Um estudo dos efeitos das condições reacionais foi realizado a fim de encontrar um sistema mais ativo, estável e seletivo. Para isso, variações de pressão, temperatura, razão P/Rh, natureza do ligante e do solvente foram realizadas. Dessa forma, o sistema se mostrou mais ativo e seletivo utilizando trifenilfosfina, sendo imprescindível a otimização da razão P/Rh para o aumento da seletividade do produto da hidroformilação em relação ao dieno. Ainda, a fim de substituir o solvente tolueno, foram realizados estudos com solventes verdes, como etanol e anisol. Dentre esses, o anisol se mostrou mais promissor para hidroformilação, visto sua contribuição na quimiosseletividade do aldeído, além da maior velocidade reacional. O processo desenvolvido se mostrou promissor para obtenção de aldeídos a partir de olefinas biorrenováveis, principalmente quanto a régio- e quimiosseletividade do sistema, além das propriedades organolépticas do produto serem agradáveis para uso futuro em fragrâncias.

**Palavras-chave:** quimiosseletividade; intermediário  $\pi$ -alila hidreto de ródio; solventes verdes; óxido de fosfina.



## ABSTRACT

The consumption of fragrance products is increasing every year, mainly due to their presence in society's daily life. These products are often essential and will not stop being used on a daily basis. It is through the hydroformylation process that various components of these products are obtained, especially those that impart aroma, such as aldehydes. In order to develop the process in question, studies were carried out on the use of cobalt as a catalyst in terpene hydroformylation reactions, using phosphine oxide as promoter. Another process studied was the hydroformylation catalyzed by rhodium complexes of linalool acetate, which is an ester with one double bond C-C terminal and one trisubstituted. This process presents high regioselectivity, leading to the exclusive formation of linear aldehyde. As a secondary product, diene is also formed (two stereoisomers), resulting from the hydrogenation/deacetoxylation of linalool acetate through the formation of the rhodium  $\pi$ -allyl complex as an intermediate. A study of the effects of the reaction conditions was carried out in order to find a more active, stable, and selective system. To this end, variations in pressure, temperature, P/Rh ratio, nature of the ligand, and solvent were carried out. The system proved to be more active and selective using triphenylphosphine and it is essential to optimize the P/Rh ratio for the system to increase the selectivity of the hydroformylation product in relation to the dienes. In addition, in order to replace solvent toluene, studies were carried out with green solvents such as ethanol and anisole. Among these, anisole proved to be the most promising for hydroformylation, given its contribution to aldehyde chemoselectivity, as well as greater reaction speed. The process developed proved to be promising for obtaining aldehydes from biorenewable olefins, especially in terms of the regio- chemoselectivity of the system, as well as the organoleptic properties of the product being pleasant for future use in fragrances.

**Keywords:** chemoselectivity; intermediate  $\pi$ -allyl rhodium hydride; green solvents; phosphine oxide.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Os 12 princípios da Química Verde. FONTE: O autor. ....	17
<b>Figura 2:</b> Comparação das Energias de ativações em reações não-catalisada ( $E_a$ ) e catalisada (A, B e C). FONTE: O autor. ....	19
<b>Figura 3:</b> Estimativa do faturamento líquido das indústrias químicas brasileiras (em bilhões de dólares), por segmento. FONTE: Adaptado da literatura. <sup>30</sup> .....	20
<b>Figura 4:</b> Reação de hidroformilação. ....	22
<b>Figura 5:</b> Mecanismo de hidroformilação para sistemas de cobalto não promovidos. FONTE: Adaptado da literatura. <sup>7</sup> .....	25
<b>Figura 6:</b> Reação de hidroformilação com cobalto e óxidos de fosfinas como promotores. FONTE: Delolo et al. (2021). <sup>12</sup> .....	27
<b>Figura 7:</b> Reação de esterificação reductiva com cobalto e óxidos de fosfinas como promotores. FONTE: Delolo et al. (2022). <sup>38</sup> .....	27
<b>Figura 8:</b> Reação de expansão e abertura de anéis de oxitanos utilizando cobalto como catalisador e óxidos de fosfinas como promotores. FONTE: Delolo et al. (2022). <sup>36</sup> .....	28
<b>Figura 9:</b> Reação de hidroaminometilação utilizando catalisador de cobalto e ligantes de fosforo. FONTE: Yang et al. <sup>37</sup> .....	29
<b>Figura 10:</b> Representação da interação metal-ligante. FONTE: Adaptado da literatura. <sup>7</sup> .....	30
<b>Figura 11:</b> Ângulo de cone e ângulo de mordida para ligantes de fósforo. FONTE: Adaptado da literatura. <sup>7</sup> .....	31
<b>Figura 12:</b> Terpenos testados como substratos e seus produtos esperados na hidroformilação. ....	37
<b>Figura 13:</b> Hidroformilação do estragol. FONTE: O autor. ....	39
<b>Figura 14:</b> Cromatograma da reação de hidroformilação do estragol. <sup>a</sup> FONTE: O autor. ....	40
<b>Figura 15:</b> Ciclo catalítico do ródio. FONTE: Adaptado da literatura. <sup>40</sup> .....	43
<b>Figura 16:</b> Hidroformilação do acetato de linalol ( <b>1a</b> ). Fonte: O autor. ....	47
<b>Figura 17:</b> Hidroformilação do linalol. FONTE: da Silva, 2008. <sup>44</sup> .....	48
<b>Figura 18:</b> Mecanismo de formação do produto <b>1c</b> a partir do acetato de linalol <b>1a</b> nas condições da hidroformilação Fonte: Adaptado da literatura. ....	49
<b>Figura 19:</b> Diferentes proporções de P/Rh a 80°C, conversão por 1h, na hidroformilação do acetato de linalol em tolueno na presença de PPh <sub>3</sub> . As condições são apresentadas na Tabela 2. FONTE: O autor. ....	53

<b>Figura 20:</b> Ligantes difosfinas utilizados na hidroformilação do acetato de linalol. FONTE: O autor.....	56
<b>Figura 21:</b> Hidroformilação do acetato de linalol em tolueno: efeito do ligante. As condições são apresentadas na Tabela 5. FONTE: O autor.....	57
<b>Figura 22:</b> Hidroformilação do acetato de linalol na presença de PPh <sub>3</sub> : efeito do solvente. As condições são apresentadas na Tabela 6. FONTE: O autor.....	60
<b>Figura 23:</b> Aldeído <b>1b</b> . FONTE: O autor.....	60
<b>Figura 24:</b> Dieno <b>1c</b> . FONTE: O autor.....	61

## LISTA DE TABELA

<b>Tabela 1:</b> Hidroformilação do $\beta$ -pineno e estragol a 40 atm <sup>a</sup> .....	38
<b>Tabela 2:</b> Hidroformilação do $\beta$ -pineno e estragol a 60 atm <sup>a</sup> .....	39
<b>Tabela 3:</b> Hidroformilação do acetato de linalol em solução de tolueno: efeito da natureza do ligante <sup>a</sup> .....	50
<b>Tabela 4:</b> Hidroformilação do acetato de linalol em tolueno na presença de PPh <sub>3</sub> : efeito da razão P/Rh <sup>a</sup> .....	52
<b>Tabela 5:</b> Hidroformilação do acetato de linalol em tolueno na presença de PPh <sub>3</sub> : efeito da temperatura <sup>a</sup> .....	55
<b>Tabela 6:</b> Hidroformilação do acetato de linalol em tolueno na presença de PPh <sub>3</sub> : efeito da pressão <sup>a</sup> .....	55
<b>Tabela 7:</b> Hidroformilação do acetato de linalol em tolueno: efeito da natureza de ligante <sup>a</sup> ..	57
<b>Tabela 8:</b> Hidroformilação do acetato de linalol na presença de PPh <sub>3</sub> : efeito do solvente <sup>a</sup> ..	59

## LISTA DE ABREVIATURAS

EPQ	<i>Environmental Protection Agency</i>
Ea	Energia de Ativação
ABIFINA	Associação Brasileira das Indústrias de Química Fina Biotecnologia e suas Especialidades
ABIQIM	Associação Brasileira da Indústria Química
PIB	Produto Interno Bruto
BNDES	Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social
PMe <sub>3</sub>	trimetilfosfina
$\chi$	Parâmetro de Tolman
$\delta$	Deslocamento químico
J	Constante de acoplamento
$\theta$	Ângulo de cone de Tolman
$\alpha$	Ângulos de Mordida
PPh <sub>3</sub>	trifenilfosfina
CCD	Cromatografia em Camada Delgada
DCM	Diclorometano
FID	Detector de Ionização em Chama
CG	Cromatografia a gás
CG-EM	Cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas
°C	Grau Celsius
IE	Impacto de elétrons
m/z	Massa/carga
DEPT	<i>Distortionless Enhancement of Polarisation Transfer</i>
COSY	<i>Correlation spectroscopy</i>
Atm	Atmosfera
h	Horas

C	Conversão
S	Seletividade
	<i>Heteronuclear Multiple Bond</i>
HMBC	<i>Correlation HSQC Heteronuclear Single-Quantum Correlation</i>
	<i>Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy</i>
NOESY	
RMN	Ressonância magnética nuclear
PPh <sub>3</sub>	Trifenilfosfina
P(2,4-dit buPhO) <sub>3</sub>	Tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito
η	hapticidade
Exp	Experimento
s	Simpleto
d	Dupleto
m	Multiplete
t	Triplete
td	Triplo dupleto
dt	Duplo tripleto
TOF	<i>Turnover frequency</i>

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	17
1.1	CATÁLISE	18
1.2	QUÍMICA FINA	19
1.3	PROCESSO <i>OXO</i> OU HIDROFORMILAÇÃO	21
1.4	TERPENOS: substratos bio-renováveis	22
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	24
<b>3</b>	<b>DESENVOLVIMENTO</b>	25
3.1	COBALTO NA HIDROFORMILAÇÃO	25
3.1.1	INFLUÊNCIA DOS LIGANTES	30
3.1.2	FOSFINAS E ÓXIDOS DE FOSFINAS	31
3.1.3	METODOLOGIA	33
3.1.4.1	Reagentes Comerciais	33
3.1.4.2	Testes Catalíticos	33
3.1.4.4	Instrumentação	33
3.1.4.6	Cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas	34
3.1.4.7	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear	34
3.1.4	RESULTADOS	36
3.1.5	CONCLUSÃO PARCIAL	41
3.2	RÓDIO NA HIDROFORMILAÇÃO	42
3.2.1	METODOLOGIA	44
3.2.4.1	Reagentes Comerciais	44
3.2.4.2	Testes Catalíticos	44
3.2.4.3	Tratamento de Dados	45
3.2.4.4	Instrumentação	45
3.2.4.5	Separação e caracterização de produtos	46
3.2.4.6	Cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas	46
3.2.4.7	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear	46
3.2.2	HIDROFORMILAÇÃO DO ACETATO DE LINALOL	47
3.2.3	Efeito da natureza do ligante na hidroformilação do acetato de linalol	49
3.2.4	Efeito da proporção de P/Rh na hidroformilação do acetato de linalol	50
3.2.5	Efeito da temperatura e pressão na hidroformilação do acetato de linalol	54
3.2.6	Uso de difosfinas como ligantes auxiliares na hidroformilação do acetato de linalol	56

<b>3.2.7</b>	<b>Efeito do solvente na hidroformilação do acetato de linalol.....</b>	<b>58</b>
<b>3.2.8</b>	<b>Caracterização dos produtos obtidos do acetato de linalol nas condições de hidroformilação .....</b>	<b>60</b>
<b>3.2.9</b>	<b>CONCLUSÃO PARCIAL .....</b>	<b>63</b>
<b>4</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>64</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>65</b>
	<b>ANEXO A – CROMATOGRAMAS COLUNA POLAR .....</b>	<b>69</b>
	<b>ANEXO B – CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS .....</b>	<b>70</b>



## 1 INTRODUÇÃO

Nos anos 90, por meio de um programa conhecido como “Rotas sintéticas alternativas para a prevenção de poluição” Paul Anastas e John Warner, químicos pesquisadores da *Environmental Protection Agency* (EPA), a fim de prevenir e/ou minimizar a poluição, sugeriram o desenvolvimento de tecnologias químicas ambientalmente corretas.<sup>1</sup> Assim nasceu a Química Verde, uma ciência que defende o planejamento, avanço e aplicação de processos e produtos químicos, com a minimização ou total exclusão do uso e a obtenção de substâncias perigosas. Dessa forma, dentre os desafios da Química Verde está: i) a diminuição da poluição e impactos ambientais, ii) eliminação dos processos químicos que tragam malefícios ao ambiente, utilizando processos menos agressivos e sustentáveis, iii) tornar recorrente o uso de vias sintéticas para obtenção de substâncias elevada eficácia e menor toxicidade para a saúde humana e meio ambiente, iv) diminuir a utilização de energia e v) utilizar reagentes, de preferência, em escala catalítica.<sup>2</sup> Diante disso, dentre os doze princípios da Química Verde, estão a utilização de processos catalíticos, que proporcionam uma maior seletividade, rotas sintéticas mais curtas e economia de energia.



**Figura 1:** Os 12 princípios da Química Verde. FONTE: O autor.

A Química Verde no Brasil tomou posições mais significativas no meio acadêmico, industrial ou até governamental. Surgiu assim a primeira Escola de Verão em Química Verde no Instituto de Química da Universidade de São Paulo em 2007.<sup>2</sup>

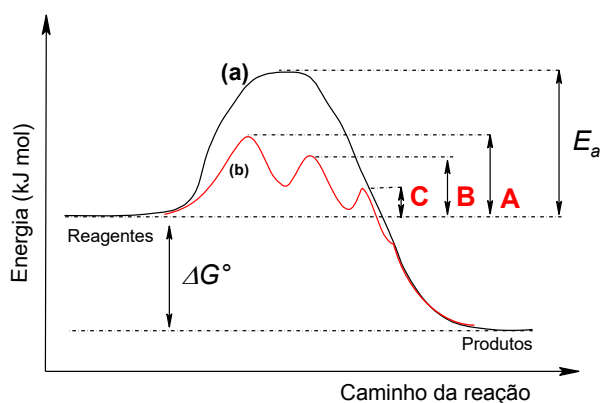
Devido a problemas ambientais eminentes, está sendo observado atualmente o aumento de número de publicações que reportam o desenvolvimento e estudos inovadores de processos que atendem aos requisitos da Química Verde. Com isso, as indústrias químicas acabaram sendo influenciadas, havendo um aumento no número de demandas, a fim de reduzir os resíduos gerados industrialmente e a poluição, possibilitando assim a aplicação da Química Verde.<sup>2</sup>

## 1.1 CATÁLISE

A catálise é um fenômeno de natureza que acabou tendo importantes aplicações na indústria química. Os catalisadores são substâncias que são capazes de aumentar a velocidade de uma reação química sem serem consumidas no processo. Teoricamente, após a formação de produtos os catalisadores não sofrem as modificações químicas promovidas por este processo o que possibilita sua reutilização e recuperação.<sup>3</sup>

A catálise está presente na natureza, como por exemplo na obtenção de oxigênio e açúcar a partir de dióxido de carbono e água, utilizando clorofila como catalisador, na fotossíntese.<sup>3</sup> Já na indústria química, a catálise desempenha um papel de extrema importância, pois em pelo menos uma etapa, na fabricação de mais de 80% dos produtos químicos, há a presença de um processo catalítico<sup>4</sup>, sendo indispensável na produção de tais produtos.

Uma reação química ocorre quando há o choque das moléculas dos reagentes, sendo que estas devem possuir energia suficiente para que sejam transformadas em produtos. Esta energia é conhecida como energia de ativação ( $E_a$ ), a qual é reduzida em função do uso do catalisador (Figura 2, “curva a” versus “curva b”), que fornece uma nova via reacional, com menor  $E_a$  e conseqüentemente uma velocidade maior.<sup>5</sup> Intermediários distintos vão sendo formados no decorrer do processo catalítico, partindo de reações com menores energias de ativação (Figura 2, curva b), devido a interação que ocorre entre o catalisador e o substrato. Portanto, reações que ocorreriam muito lentamente, acabam sendo promovidas de forma mais rápidas devido ao uso de catalisadores.<sup>6</sup>



**Figura 2:** Comparação das Energias de ativações em reações não-catalisada ( $E_a$ ) e catalisada (A, B e C). FONTE: O autor.

A catálise é dividida em catálise heterogênea e catálise homogênea. Quando se fala em catálise heterogênea, o catalisador e os reagentes estão em fases diferentes, assim o catalisador pode ser recuperado mais facilmente. Já na catálise homogênea, os reagentes e catalisadores estão em uma mesma fase. Essa em especial, possui como vantagem maior seletividade, além do seu uso intenso em indústrias de química fina para a fabricação de composto com alto valor agregado, como fragrâncias, agroquímicos e fármacos.<sup>4</sup> Em outros setores, como o de refino de petróleo, petroquímica, polímeros e de química fina, a catálise é de extrema importância, e sua aplicação vem sendo crescente. Além disso, as pesquisas na área vêm desenvolvendo materiais cada vez mais sofisticados com melhor regenerabilidade e atividade possibilitando realizar processos químicos de maneira mais eficiente. Dessa forma é notável o crescimento do mercado global de catalisadores, girando em torno de 25 bilhões de dólares em 2014, e com perspectiva de crescimento anual de 4% até 2024.<sup>4</sup>

## 1.2 QUÍMICA FINA

A química orgânica vem sofrendo grandes mudanças desde o século XX, devido à substituição da indústria carboquímica pela petroquímica, originando uma gama de empresas produtoras de fertilizantes, resinas e fibras, com custo reduzido.<sup>26</sup>

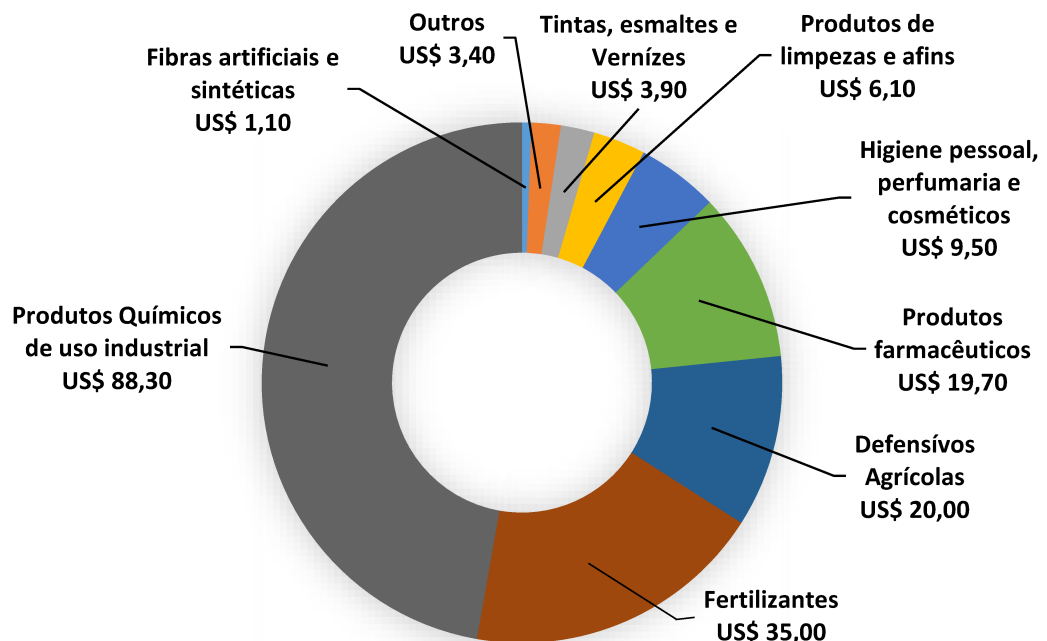
Um ramo da química muito explorado atualmente é a síntese química, em que uma substância simples e de baixo custo é transformada em outra de alto valor agregado e de maior

complexidade, podendo ser utilizada em diferentes produtos como fármacos, agroquímicos, cosméticos, na indústria alimentícia, entre outros.<sup>27</sup>

Assim, de acordo com Wongtschowski, 2002,<sup>28</sup> há uma divisão das substâncias químicas produzidas na indústria entre *commodities*, que são substâncias simples no geral e de baixo valor; *especialidades químicas*, compostos de alto valor produzidos em menor quantidade para um fim específico, e *produtos de química fina*, os quais possuem elevado valor agregado e que necessitam de maior número de etapas na produção (por exemplo, componentes de fragrâncias, cosméticos e fármacos).

Segundo a Associação Brasileira das Indústrias de Química Fina Biotecnologia e suas Especialidades (ABIFINA), o setor de química fina é composto por sete segmentos, sendo esses: medicamentos e vacina (incluindo os de uso veterinário), fármacos (princípios ativos), intermediários produzidos pela síntese química, biodiversidade (produtos advindos de todas as origens), catalisadores e aditivos, biotecnologia (derivados de processos celulares e moleculares) e defensivos agrícolas e fertilizantes.<sup>29</sup>

De acordo com a Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQIM), o faturamento líquido por seguimento, na indústria química brasileira, no ano de 2022 foi estimado em 187 bilhões de dólares, sendo, aproximadamente, 45% desse valor, ou seja, 84,2 bilhões de dólares, o faturamento líquido alcançado pela indústria de química fina brasileira, como mostra a figura 3.<sup>30</sup>



**Figura 3:** Estimativa do faturamento líquido das indústrias químicas brasileiras (em bilhões de dólares), por segmento. FONTE: Adaptado da literatura.<sup>30</sup>

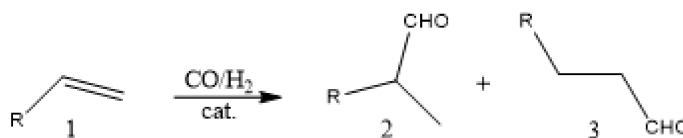
Analisando o relatório de desempenho da indústria química brasileira publicado pela ABIQIM, é possível perceber o crescimento da mesma ao longo dos anos. O faturamento líquido vem aumentando e no último ano chegou a 24,5% superior quando comparado ao ano de 2021. E ainda, analisando por seguimento, tem-se produtos químicos, inclusive os farmoquímicos e farmacêuticos, com a 3ª maior participação no PIB industrial, mantendo essa colocação desde 2015. Já o setor de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos, se mantém em 5º lugar desde 2020.<sup>29</sup>

Contudo, com a maior demanda de produtos químicos, a indústria acaba tendo alto índice de importação resultando no déficit na balança comercial de US\$ 50,2 bilhões em 2022, sendo que em 2013 e 2014 esse valor foi de US\$ 32 bilhões. Isso ocorre devido ao baixo investimento na área e pressão pela importação, o que é lamentável visto que diversos setores utilizam de insumos vindos da indústria química, devido a isso, fala-se que a mesma é a base da sustentabilidade do desenvolvimento industrial.<sup>29</sup>

Através de um estudo encomendado pelo Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES), foi possível constatar que 21 segmentos possuem capacidade de confecção de produtos competitivos internacionalmente, os quais em sua maioria pertencem ao setor de química fina.<sup>29</sup>

### 1.3 PROCESSO *OXO* OU HIDROFORMILAÇÃO

Em 1938, na Alemanha, Otto Roelen, que trabalhava na empresa Rührchemie AG, descobre acidentalmente, enquanto estudava um catalisador heterogêneo de cobalto, tório e óxido de magnésio, que alcenos foram convertidos em aldeídos ou álcoois, havendo a adição de mais um átomo de carbono.<sup>7</sup> Porém, apenas uma década mais tarde descobriu-se que na verdade a reação não havia sido catalisada pelo cobalto suportado e sim por complexo  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  formado in situ. O processo *oxo*, como foi nomeado, ou hidroformilação, consiste em uma reação catalisada por um metal de transição, de incorporação de monóxido de carbono e hidrogênio (gás de síntese) na dupla ligação C-C da olefina (1) originando aldeídos ramificados (2) e/ou lineares (3) (Figura 4).



**Figura 4:** Reação de hidroformilação.

No decorrer dos anos, esse processo vem sendo estudado e aprimorado. Com isso, é possível que a obtenção de álcoois através de hidrogenação de aldeídos resultantes da hidroformilação seja feita em apenas uma etapa no processo “*one-pot*”<sup>8</sup>. Atualmente, mais de 10 milhões de toneladas de produtos são gerados do processo de hidroformilação, o que torna a hidroformilação um dos processos catalíticos homogêneos mais utilizados na indústria.<sup>9</sup> Dessa forma, os aldeídos são considerados intermediários de extrema importância para diversos setores da química, incluindo o setor de química fina.<sup>9</sup> Além disso, a hidroformilação possui vantagens, como economia atômica de 100% que se caracteriza por ser uma tecnologia limpa e ambientalmente correta.<sup>8</sup>

#### 1.4 TERPENOS: substratos bio-renováveis

Uma importante fonte de produtos medicinais, a milênios, são de origem natural. Esses podem ser derivados de microrganismos, plantas, fungos e organismos marinhos, sendo utilizados em diversos setores, como fármacos, na medicina e biologia. Como exemplo de medicamento desenvolvido a partir de produtos naturais, podemos citar penicilina e morfina, que são usadas até hoje. Sendo assim, as fontes naturais são consideradas extremamente importantes para o desenvolvimento de novos fármacos, cosméticos, dentre outros produtos.<sup>31</sup>

Além disso, a utilização desses produtos em perfumaria e na indústria de alimentos, para dar sabor a estes, é crescente. Aromas e sabores compreendem misturas complexas, mas também produtos químicos simples, os quais são conhecidos como terpenos. Terpenos são moléculas orgânicas, produzidas como metabólitos secundários, sendo formados a partir de reações enzimáticas de metabólitos primários.<sup>32</sup>

Outras propriedades que devem ser citadas, são as ações bioativas dos terpenos, como anti-inflamatória, antifúngica, antibacteriana, antioxidante, anti-agregante, anticoagulante, antitumoral, antiespasmódica e analgésica.<sup>33</sup>

Os terpenos ou terpenóides são alcenos naturais, quimicamente falando, que consistem basicamente de unidades de isopreno (C<sub>5</sub>), os quais se combinam de forma cabeça-cauda por meio de biossíntese. As estruturas constituem-se por múltiplos de unidades de isopreno (C<sub>5</sub>)<sub>n</sub>,

sendo classificados como: hemiterpenos (C5), monoterpenos (C10), sesquiterpenos (C15), diterpenos (C20), sesterpenos (C25), triterpenos (C30) e tetraterpenos (C40).<sup>33</sup>

Podemos citar os monoterpenos, como uma fonte de biomassa alternativa para a produção de biocombustíveis, polímeros, visto que estes são encontrados em maiores quantidades e com baixo custo. Atualmente, monoterpenos comerciais são produzidos como resíduos de silvicultura e indústria agrícola e ainda como produtos, sendo todos esses considerados matérias-primas biorrenováveis com grande potencial na produção de produtos químicos.<sup>34</sup>

Diversos terpenos têm seu uso proibido em cosméticos e perfumes atualmente. Devido a sua capacidade de causar alergias, como por exemplo a dermatite de contato. Assim, a hidroformilação pode ajudar a minimizar ou inibir essas propriedades nocivas, e ainda possibilitar a melhora do odor facilmente perceptível, além de maiores aplicações utilizadas nas indústrias em fármacos, cosméticos, flavorizantes em química fina, entre outros setores.<sup>8</sup>

## 2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho, consiste na utilização de complexos de cobalto e ródio como catalisadores na valorização de terpenos por meio hidroformilação. Realizando o emprego de óxido de fosfinas como promotores, quando utilizado complexos de cobalto, além do estudo das condições reacionais no desempenho do sistema catalítico. Ao utilizar complexos de ródio, estudou-se melhores condições reacionais para realização da hidroformilação do acetato de linalol. Substrato esse, com poucos relatos encontrados na literatura a respeito do seu uso.

Dentre os parâmetros reacionais variados estão: a pressão parcial e total dos gases ( $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ ), natureza e concentração dos ligantes, temperatura, e ainda a natureza dos solventes. Com objetivo de desenvolver um processo ecologicamente menos agressiva foram estudadas as alternativas ao tolueno, o solvente relativamente tóxico comumente utilizado nas reações de hidroformilação.

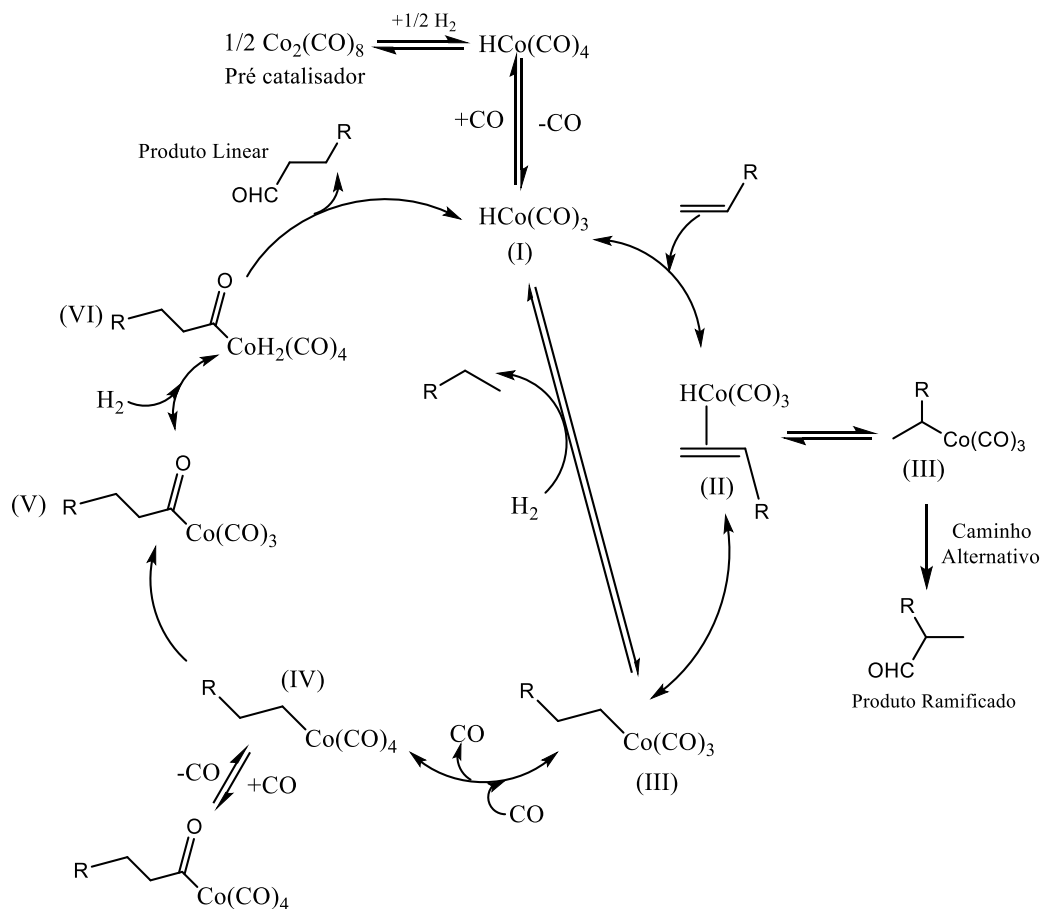


### 3 DESENVOLVIMENTO

#### 3.1 COBALTO NA HIDROFORMILAÇÃO

Inicialmente, catalisadores de Co ( $\text{HCo}(\text{CO})_4$ ) não modificados com ligantes auxiliares eram empregados nas reações de hidroformilação, porém necessitavam de altas pressões e temperaturas para que tivessem melhor desempenho.<sup>7</sup>

O ciclo catalítico (Figura 5) se inicia com a formação da espécie I (catalisador), após o pré-catalisador ser submetido às condições de hidroformilação, seguida da coordenação da olefina, formando a espécie (II). A etapa III é fundamental no processo, pois a inserção do hidrogênio ditará a regioseletividade, possibilitando a obtenção do produto linear ou ramificado. A continuação se dá pela associação de CO (IV), seguido da inserção do mesmo, na ligação Co-C, formando o complexo Co-acil (V). E por último, há a adição oxidativa de  $\text{H}_2$  (VI), e eliminação reductiva do produto hidroformilado, posteriormente.



**Figura 5:** Mecanismo de hidroformilação para sistemas de cobalto não promovidos. FONTE:

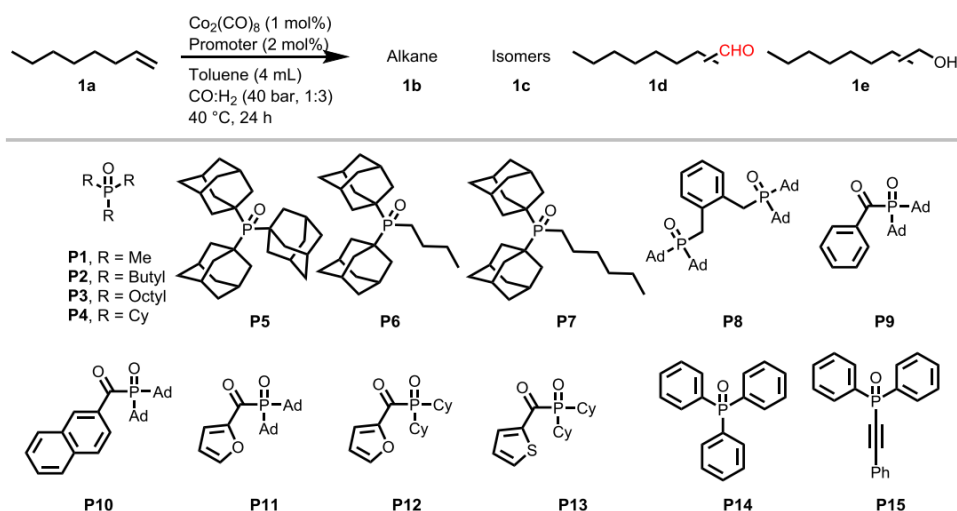
Adaptado da literatura.<sup>7</sup>

Ligantes como fosfinas começaram a ser empregados permitindo que as reações ocorressem em condições mais brandas. Todavia, a isomerização de olefinas e a hidrogenação da ligação dupla, bem como redução do aldeído a álcool eram típicas reações paralelas indesejadas quando empregados catalisadores de Co.<sup>8</sup> Então, com a utilização de catalisadores de Rh (ródio) com ligantes fosfinas ou fosfitos, os quais alteram as propriedades estéricas e eletrônicas do centro metálico, possibilitou que as reações acontecessem em condições brandas.<sup>11</sup> Entretanto, a principal desvantagem de processos promovidos por este metal está justamente relacionada ao seu alto preço, visto que o Co custa 0,01% o preço do Rh.<sup>12</sup>

Recentemente, Hood et al. (2023) relata em seus estudos a atividade catalítica de catalisadores catiônicos de cobalto (II) bifosfinas hidridocarbonil ( $[\text{HCo}(\text{CO})_x(\text{bisphosphine})](\text{BF}_4)$ , sendo  $x = 1-3$ ). Esses se mostraram altamente ativos, tanto quanto os catalisadores de ródio, e mais do que catalisadores de Co neutro, tradicionalmente utilizados. A espécie utilizada mostrou-se mais estável em relação às reações de degradação de fosfinas induzidas por Co ou decomposição do mesmo na sua forma metálica.<sup>13</sup>

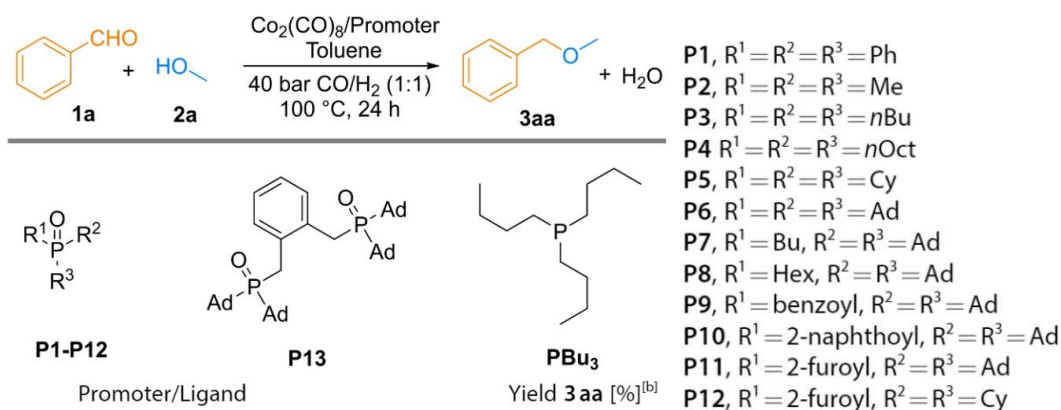
Estudos teóricos evidenciam a atividade catalítica de complexos de Co(II) com ligantes de fosfinas. Como relata Guo et al. (2020), em um estudo de comparação entre espécies de Co(I) e Co(II). No qual, por meio de cálculos de teoria de densidade funcional, demonstrou que espécies de Co(II) são capazes de promover reações por um caminho de menor energia de ativação, devido a diferentes etapas elementares. E ainda, os cálculos sugerem que com a adição de trimetilfosfina ( $\text{PMe}_3$ ), há aceleração da ativação do pré-catalisador.<sup>14</sup>

Delolo et al. (2021), relatam pela primeira vez a ação desses promotores a base de óxidos de fosfina na hidroformilação catalisada por Co (Figura 06). Possibilitando, que reações com óxido de trifenilfosfina utilizando o precursor catalítico  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , ocorressem em condições de pressão e temperaturas mais brandas<sup>12</sup>.



**Figura 6:** Reação de hidroformilação com cobalto e óxidos de fosfinas como promotores. FONTE: Delolo et al. (2021).<sup>12</sup>

Em estudos recentes, Delolo et al. (2022) relata o uso de catalisador de cobalto na esterificação redutiva, utilizando óxidos de fosfinas como promotores, para obtenção de éteres não-simétricos a partir de diversos aldeídos aromáticos e álcoois (primários, secundários e terciários), compostos de uma gama de grupos funcionais, em condições brandas (Figura 07). Ainda, essa metodologia mostrou-se tolerante a grupos funcionais, podendo ser aplicada a álcoois naturais.<sup>38</sup>

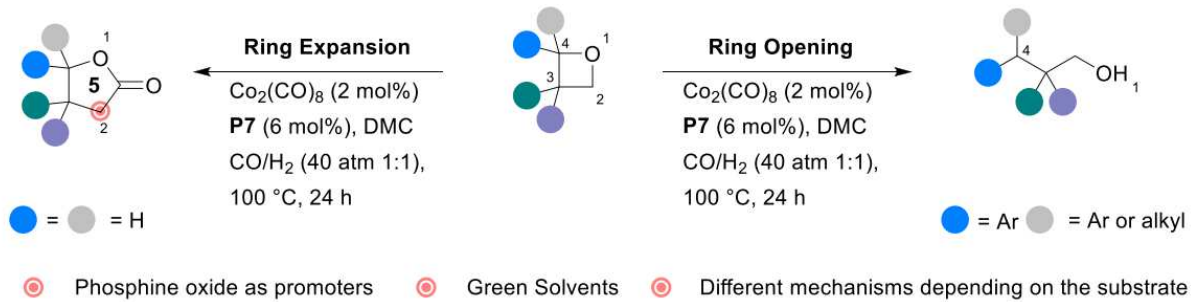


**Figura 07:**

**Figura 7:** Reação de esterificação redutiva com cobalto e óxidos de fosfinas como promotores. FONTE: Delolo et al. (2022).<sup>38</sup>

Em outro trabalho, Delolo et al. (2022) utiliza também o catalisador de cobalto com óxidos de fosfina como promotor e gás de síntese, sendo essa combinação crucial para o funcionamento do sistema para a formação e estabilização da espécie de cobalto cataliticamente

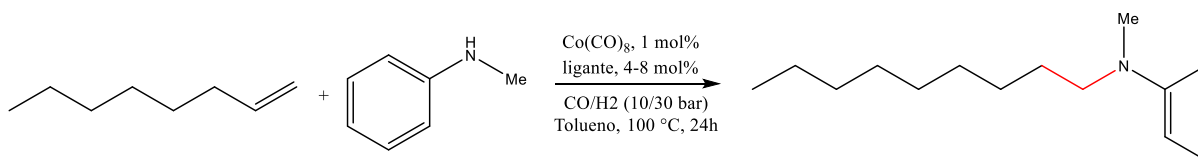
ativa. Porém, agora esse sistema é aplicado na expansão e abertura de anéis de oxitanos (éteres cíclicos de 4 membros), como mostra a figura 08.<sup>36</sup>



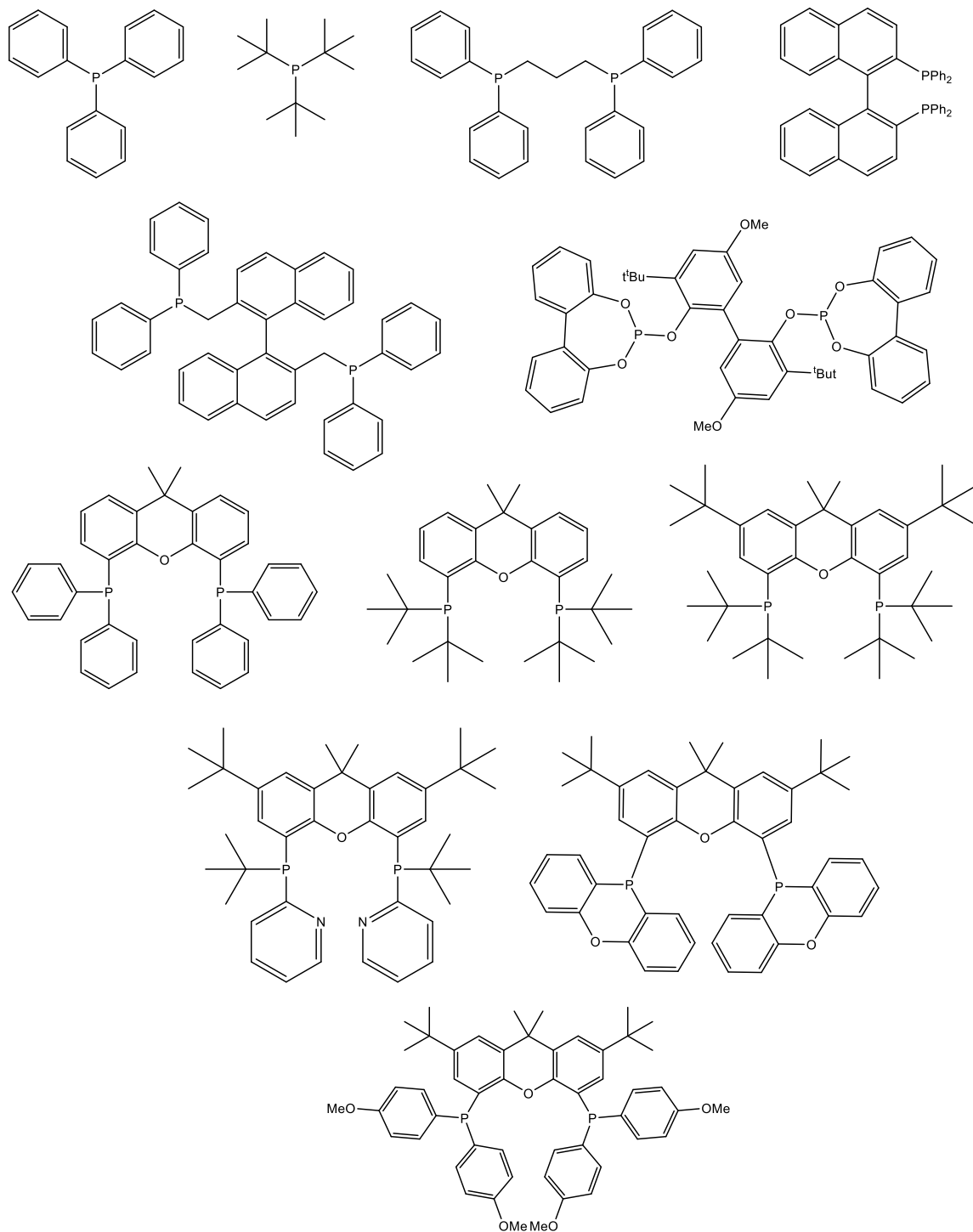
**Figura 8:** Reação de expansão e abertura de anéis de oxitanos utilizando cobalto como catalisador e óxidos de fosfinas como promotores. FONTE: Delolo et al. (2022).<sup>36</sup>

Já Yang et al. (2022), apresenta um novo catalisador de cobalto (Co-tert-BuPy-Xantphos), o qual se mostrou eficiente em reações de hidroformilação-aminação reductiva de olefinas (essa reação é também conhecida como hidroaminometilação), especificamente alcenos alifáticos com aminas aromáticas em condições brandas (Figura 09). Sendo um sistema mais seletivo do que o utilizado tradicionalmente e melhor do que catalisadores conhecidos de ródio.<sup>37</sup>

Dessa forma, é notório a importância da continuidade e investimento em estudos do emprego de catalisadores a base de Co(II) na hidroformilação. Sendo este, promissor e ótima alternativa para substituição de catalisadores a base de Rh. Visto que, além do alto valor do Rh, chegando em 2023 a custar mais de US\$ 260 mil dólares por kg,<sup>15</sup> há alta demanda pelo mercado do mesmo, principalmente devido ao seu uso pela indústria automotiva. Tornando-se um metal cada vez mais escasso, visto que os maiores produtores são apenas a África do Sul, com 80% da produção e Rússia.<sup>15</sup>



### LIGANTES



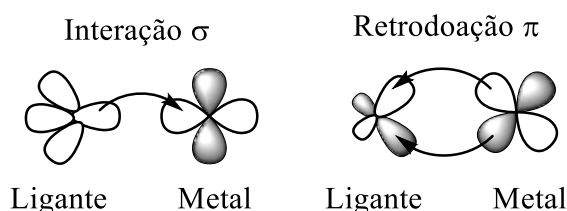
**Figura 9:** Reação de hidroaminometilação utilizando catalisador de cobalto e ligantes de fósforo. FONTE: Yang et al. <sup>37</sup>

### 3.1.1 INFLUÊNCIA DOS LIGANTES

Outro fator importante a ser considerado, além dos metais utilizados, é a influência dos ligantes orgânicos. Esses desempenham um papel fundamental no sistema catalítico, alterando as propriedades dos metais usados. Além disso, podem atuar na discriminação direta da quimiosseletividade, regioseletividade e quando de interesse na estereosseletividade da reação catalítica.<sup>9</sup>

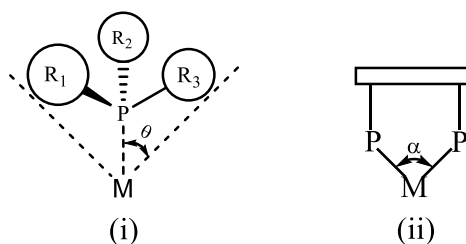
Os ligantes promovem alterações nas propriedades eletrônicas e estéricas do centro metálico. A estabilidade da ligação metal-ligante é extremamente importante e esta é influenciada diretamente pelo caráter  $\sigma$ -doador e  $\pi$ -receptor do ligante.<sup>16</sup> Outra propriedade que interfere na estabilidade do complexo é o efeito *trans*, que consiste na influência da força da ligação de um ligante por outro em ligação oposta, ou seja, na posição *trans* ao ligante que exerce este efeito, o qual é mais evidente em ligantes  $\pi$ -ácidos, logo, com maior capacidade retrodoadora.

Essa capacidade é caracterizada pela interação entre metal-ligante, a qual poderá ser do tipo  $\sigma$ , quando houver doação de densidade eletrônica do ligante para o metal e do tipo  $\pi$  quando essa ocorre do metal para os orbitais vazios do ligantes, havendo superposição com os orbitais d preenchidos do metal, ocorrendo assim a retrodoação<sup>7</sup> (Figura 10).



**Figura 10:** Representação da interação metal-ligante. FONTE: Adaptado da literatura.<sup>7</sup>

Afim de definir o quão  $\pi$ -ácidos e  $\sigma$ -básicos são os ligantes, realizou-se estudos por meio das medidas de estiramento da ligação C-O coordenado ao metal. Inicialmente, foram realizadas modificações em complexos do tipo  $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$ , em que L foi substituído e então mediu-se o a frequência de estiramento de C-O. Com isso, observou-se que alguns ligantes aumentaram o valor do estiramento da ligação metal-CO, o que acarreta no desfavorecimento da retrodoação. Então, Tolman definiu o parâmetro eletrônico,  $\chi$  (chi), por meio do espectro vibracional do complexo de Ni (níquel), o qual é proporcional ao comprimento de onda do estiramento.<sup>7</sup>



**Figura 11:** Ângulo de cone e ângulo de mordida para ligantes de fósforo. FONTE: Adaptado da literatura.<sup>7</sup>

Outro aspecto importante para melhor compreensão do efeito dos ligantes, são as propriedades estéricas. Tal efeito diz respeito ao volume do ligante, ou seja, quanto de espaço o mesmo irá ocupar ao se coordenar ao centro metálico. Para entender essa influência, o complexo  $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{P}]$  foi utilizado para avaliação da monofosfina através de medição do ângulo de cone de Tolman ( $\theta$ ), o qual consiste no ângulo de cone formado com o metal no vértice e o raio van der Waals dos átomos mais externos no perímetro do cone (Figura 11, (i)). Porém, esse conceito é limitado para a caracterização de fosfinas monodentadas. Para fosfinas bidentadas são realizadas medidas de ângulos de mordida ( $\alpha$ ) (Figura 7, (ii)).<sup>36</sup>

### 3.1.2 FOSFINAS E ÓXIDOS DE FOSFINAS

As fosfinas possuem fórmula geral  $\text{P}(\text{R})_3$ , em que R pode ser um grupo fenila, alquila, dentre outros. Atualmente, essas são utilizadas em grande parte dos processos industriais como ligantes auxiliares<sup>16</sup>.

De acordo com o grupo R, as propriedades estéricas e eletrônicas das fosfinas podem variar, influenciando na sua capacidade de retrodoação, a qual ocorre pelo orbital  $\sigma^*$  da  $\text{PR}_3$ . Esse é estabilizado a medida que o orbital atômico para ligação P-R se torna estável, ou seja, de menor energia, devido à maior eletronegatividade de R. Assim a ordem do caráter  $\pi$ -ácido é:  $\text{PMe}_3 \sim \text{P}(\text{NR}_2)_3 < \text{PAr}_3 < \text{P}(\text{OR})_3 < \text{PCl}_3 < \text{CO} \sim \text{PF}_3$ <sup>17</sup>.

Quando empregadas em sistemas catalíticos baseados no Co, as  $\text{PR}_3$  geralmente promovem a diminuição da velocidade de hidroformilação, mesmo fornecendo uma maior estabilidade térmica ao catalisador<sup>17</sup>.

A trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ), foi o primeiro ligante usado na modificação de catalisadores da hidroformilação e atualmente segue sendo mais utilizado industrialmente devido a seu preço acessível, além de sua estabilidade ao ar<sup>16</sup>. Porém, comparado com outros ligantes, esse se

mostra menos ativo e com baixa (régio) seletividade. Além disso, estudos mostraram que a  $\text{PPh}_3$  em catalisadores de Co beneficiaram o deslocamento da reação para o lado dos reagentes<sup>17</sup>.

Visto isso, como alternativa para substituição das fosfinas, o emprego de óxidos de fosfinas, os quais são ligantes do tipo  $\text{P(O)R}_3$ , vem sendo estudado. Esses, são considerados inativos no ciclo catalítico, por não promoverem a estabilização do catalizador. Porém, a verdade, é que essa desestabilização só ocorre caso o ligante seja oxidado, como é o caso que pode ocorrer com as fosfinas. E ainda, os óxidos de fosfina não interferem no catalisador, mas sim promovem a inserção de CO em complexos metal aquil, quando aplicados em reações utilizando catalisadores de cobalto<sup>18</sup>.

Além disso, os óxidos de fosfinas, se mostraram eficientes quando empregados em catalisadores de Rh na hidroformilação de olefinas superiores<sup>19</sup>. Complexos de Rh com óxidos de fosfina como ligantes foram utilizados na hidroformilação de derivados de vinil arenos<sup>20</sup>. Uma outra variedade dos ligantes estudada são os bidentados contendo óxido de fosfina, do tipo  $\text{P(O)-N}$ ,  $\text{P(O)-P}$  e  $\text{P(O)-O}$ , os quais são promotores do processo *oxo* em sistemas baseados em complexos de Rh, sendo mais seletivos para aldeídos ramificados<sup>21,22</sup>.

Delolo et al. (2021) investigaram o efeito dos óxidos de fosfinas em catalisadores de Co e observaram um drástico aumento da atividade catalítica e melhor regioseletividade para aldeídos lineares, similar ao ocorrido no sistema Rh/ $\text{PPh}_3$ .<sup>23</sup> Além disso foi observada uma drástica redução no tempo de ativação do pré-catalisador, devido à presença de  $\text{P(O)PPh}_3$ , promotor na formação da espécie ativa.

É notável a diferença de atuação entre a fosfina e os óxidos de fosfinas. Pois estes últimos promovem a formação da espécie cataliticamente ativa. Sendo coordenado ao metal por meio do oxigênio (O), que possui uma ligação forte com fósforo (P) devido ao compartilhamento de elétrons livre do P com o oxigênio formando uma ligação  $\sigma$  e consequentemente, ocorre uma retrodoação do O para P, formando uma ligação  $\pi$  entre ambos. Já as  $\text{PR}_3$  se coordenam ao metal melhorando seu desempenho ou tornando-o mais seletivo. Assim, vê-se que os óxidos de fosfinas não são bons doadores  $\sigma$ , contudo são ótimos receptores  $\pi$ <sup>24-25</sup>. Visto isso, a melhoria de desempenho do sistema catalítico e estabilidade dos catalisadores, ainda é importante.



### 3.1.3 METODOLOGIA

Nesse tópico objetiva-se expor as técnicas e instrumentos utilizados para que os dados apresentados possam ser reproduzidos sem percalços.

#### 3.1.4.1 Reagentes Comerciais

Foram utilizados: Terpenos como substrato, *p*-xileno (99%) como padrão interno e octacarbonil dicobalto ( $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ) como catalisador e como solvente foi utilizado tolueno (99,5%, Strem chemicals). Todos adquiridos comercialmente e sem tratamento prévio.

#### 3.1.4.2 Testes Catalíticos

Os experimentos foram realizados em frascos de vidro de 4 mL, contendo barra de agitação magnética, nos quais foram adicionados sequencialmente  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  (1 mol%), promotor (4 mol%), solvente (1 mL) e substrato (0,5 mmol). Após a adição dos componentes, o frasco foi fechado com septo/PTFE de borracha vermelha e tampa de fenólica. Todo procedimento foi realizado dentro da *glove box*. Os frascos foram retirados da mesma somente após serem lacrados. Então, os septos dos mesmos foram perfurados com agulha seringa e colocados em uma placa de metal. Assim, com os frascos na placa de metal, ambos foram colocados dentro do reator, que estava conectado a uma liga de vácuo e argônio, em atmosfera inerte. O reator foi fechado e pressurizado (40 a 80 bar) com CO e H<sub>2</sub> em proporções especificadas, e mantido em temperatura (80 a 120 °C) por 24h, sob agitação magnética.

Ao fim do processo, o reator foi resfriado até atingir temperatura ambiente e despressurizado. Em cada frasco, foi adicionado *p*-xileno (100 µL) como padrão interno e os produtos analisados por cromatografia gasosa.

#### 3.1.4.4 Instrumentação

##### Balança analítica

Para pesagens dos reagentes, foi utilizada balanças analíticas SHIMADZU AUW220D e Mettler Toledo AB54, sendo ambas calibradas.

### **Cromatografia a gás**

As alíquotas retiradas foram submetidas a análise para acompanhamento cinético das reações por cromatografia a gás. O equipamento utilizado é da marca SHIMADZU QP2010 – PLUS com coluna capilar apolar RTx<sup>®</sup> - 5MS (30 m x 0,25 mm, 0,25 µm) e detector de ionização em chama (FID), sendo suas programações:

- Temperatura inicial: 50 °C em isoterma por 3 minutos.
- Rampa de aquecimento: 10 °C por minuto.
- Temperatura final: 310 °C em isoterma por 5 minutos.
- Rampa de aquecimento: 30 °C por minuto.
- Temperatura final: 310 °C em isoterma por 3 minutos.
- Temperatura do injetor: 310 °C.
- Temperatura do detector: 310 °C.
- Pressão Total: 66 KPa
- Split: 50, gás de arraste – H<sub>2</sub>.

#### **3.1.4.6 Cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas**

As reações foram submetidas a análise em um equipamento SHIMADZU QP2010 – PLUS operando no método de ionização por impacto elétrons (IE) à 70 eV, com coluna capilar apolar Rtx<sup>®</sup>-5MS (30 m x 0,25 mm, 0,25 µm) e o programa utilizado sendo igual ao da análise por CG, diferenciando-se apenas o gás de arraste, que neste caso é hélio.

### **Rotaevaporador**

Utilizou-se o rotaevaporador da marca Yamato modelo RE200 com banho de água BM100 e sistema de refrigeração Ethik, para extração dos solventes.

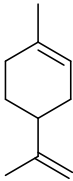
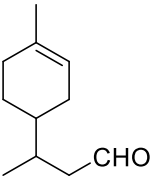
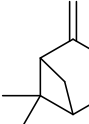
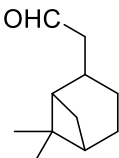
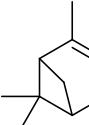
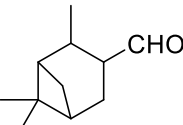

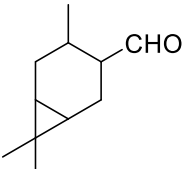
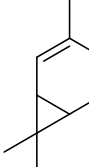
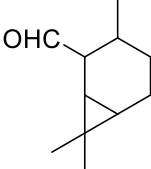
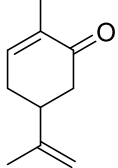
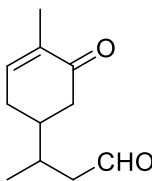
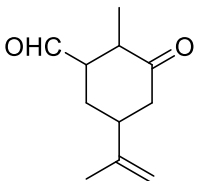
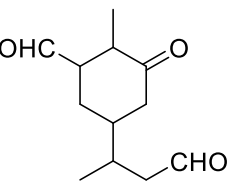
#### **3.1.4.7 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear**

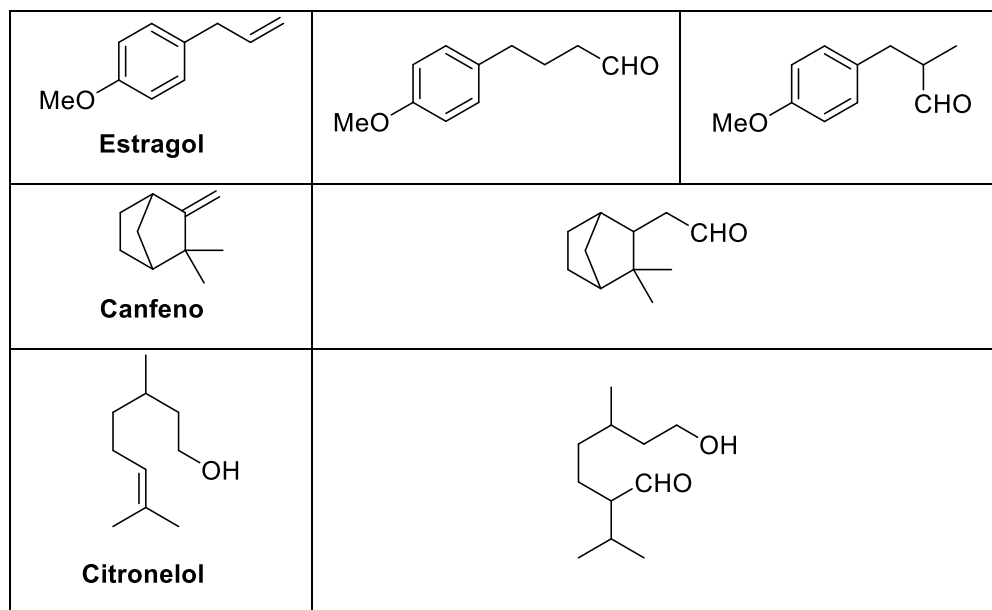
As análises de ressonância magnética nuclear foram realizadas em um espectrômetro BRUCKER DRX-400 Avance ou BRUCKER DRX-200 MHz, pertencentes ao Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear – LAREMAR, Departamento de Química/UFMG.

Foram realizadas análises unidimensionais  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , e DEPT, e bidimensionais COSY, NOESY, HSQC e HMBC. Para a realização dos experimentos foi utilizado  $\text{CDCl}_3$  como solvente deuterado.

### 3.1.4 RESULTADOS

A fim de dar continuidade e aprofundamento nos estudos de hidroformilação com cobalto como catalisador, iniciamos os testes utilizando diversos terpenos como substrato, tais como, limoneno,  $\beta$ -pineno,  $\alpha$ -pineno, 3-careno, 2-careno, estragol, carvona, canfeno e citranelol (Figura 12).

Substratos	Produtos Esperados		
 <p data-bbox="424 801 550 831"><b>Limoneno</b></p>			
 <p data-bbox="435 1003 549 1032"><b><math>\beta</math>-Pineno</b></p>			
 <p data-bbox="435 1200 549 1229"><b><math>\alpha</math>-Pineno</b></p>			
 <p data-bbox="435 1440 549 1469"><b>3-Careno</b></p>			
 <p data-bbox="435 1691 549 1720"><b>2-Careno</b></p>			
 <p data-bbox="424 1953 533 1982"><b>Carvona</b></p>			



**Figura 12:** Terpenos testados como substratos e seus produtos esperados na hidroformilação.

Em todos os experimentos foram utilizados 1 mol% de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  (catalisador), 4 mol% de ligante, nesse caso foi utilizado óxido de trifenilfosfina ( $\text{OPPh}_3$ ), 0,5 mmol do substrato, 1 mL de tolueno como solvente, e 40 bar de gás de síntese ( $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ ), o qual teve sua composição variada.

Visto isso, inicialmente realizou-se experimentos com limoneno,  $\beta$ -pineno,  $\alpha$ -pineno, 3-careno, 2-careno, estragol, carvona, canfeno e citronelol, a uma temperatura de  $80^\circ\text{C}$  e pressão de 40 atm em proporções de 1/3 de monóxido de carbono e hidrogênio, por 24 horas. Em todas as reações não foi possível observar a formação de produtos derivados da hidroformilação. Apenas na reação utilizando  $\beta$ -pineno foi possível observar a isomerização do mesmo em  $\alpha$ -pineno em 80%.

Para tentar solucionar o problema, já que a reação de hidroformilação, desejada, não estava ocorrendo, começou-se a variar alguns parâmetros reacionais. Realizou-se o experimento com  $\beta$ -pineno, o submetendo a uma temperatura de  $120^\circ\text{C}$ , visto que o mesmo possui sua dupla ligação C-C terminal, que no sistema atual tende a isomerizar em temperaturas amenas, então com o aumento da temperatura há fornecimento de maior energia, necessária para que a dupla ligação C-C possa ser hidroformilada. Porém, novamente, não foi obtido produtos derivados de hidroformilação, apenas a isomerização em  $\alpha$ -pineno, de 20%, foi observada. O mesmo foi feito com estragol, visto que é um substrato normalmente de fácil hidroformilação, por possuir uma dupla ligação C-C terminal, em cadeia alifática, e  $120^\circ\text{C}$  pode

ser considerada uma temperatura alta para esse substrato, visto que o mesmo já foi hidroformilado a 80 °C<sup>23</sup>, e ainda sim, não foram obtidos produtos derivados dessa reação.

Ainda utilizando temperatura elevada, foram realizados testes com citrionelol. Como o mesmo possui uma dupla ligação C-C trissubstituída, sendo mais impedida estericamente, o aumento da temperatura possibilitaria a hidroformilação do mesmo. E ainda, o mesmo foi feito com linalol, 2-carenos, 3-careno e óxido de limoneno, e em nenhum dos experimentos com os substratos citados obteve-se sucesso quanto a formação de produtos.

O último parâmetro variado foi a proporção dos componentes no gás de síntese. Efetuou-se testes com  $\beta$ -pineno e estragol, a 100 °C e proporção de CO/H<sub>2</sub> de 1/1, totalizando 40 atm. Como ocorrido anteriormente, não houve a hidroformilação do  $\beta$ -pineno, apenas isomerização do mesmo em  $\alpha$ -pineno, obtendo-se 70% deste (Exp. 1, Tabela 01). Já com estragol, foi possível observar traços de aldeídos e produtos da hidrogenação do substrato, porém em quantidades muito baixas, com a seguinte distribuição: aldeído linear – 13%, aldeído ramificado - 5%, propilanol – 75% (Exp. 2, Tabela 01).

**Tabela 1:** Hidroformilação do  $\beta$ -pineno e estragol a 40 atm<sup>a</sup>.

Exp.	Substrato	P (atm)	Aldeído		Propilanol (%)	$\alpha$ -pineno (%)
			Linear (%)	Ramificado (%)		
1	$\beta$ -pineno	40	0	0	0	70
2	Estragol	40	13	5	75	0

<sup>a</sup> Condições reacionais: substratos – 0,5 M (5 mmol), Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> – 1mol%, OPPh<sub>3</sub> – 4mol%, fase gasosa – 40 atm (CO/H<sub>2</sub> = 1/1), temperatura 100 °C, tolueno – 1 mL.

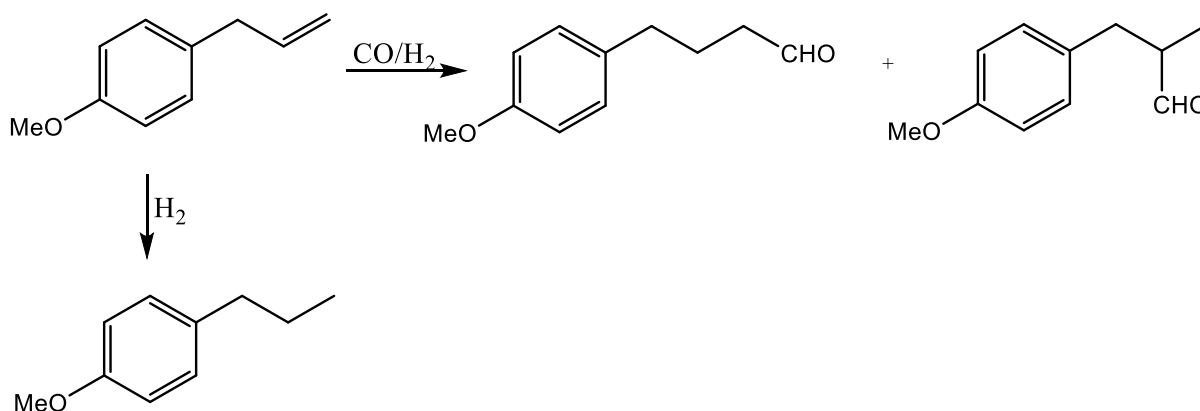
Ainda na variação de pressão, efetuou-se testes com proporções 1/1 de CO/H<sub>2</sub>, porém com pressão total de 60 atm, com  $\beta$ -pineno e estragol. Obtendo-se apenas  $\alpha$ -pineno, em 70%, quando utilizado  $\beta$ -pineno como substrato (Exp. 1, Tabela 02). Já com estragol, foram obtidos a seguinte distribuição de produtos, aldeído linear – 15%, aldeído ramificado - 5%, propilanol – 70% (Exp. 2, Tabela 02).

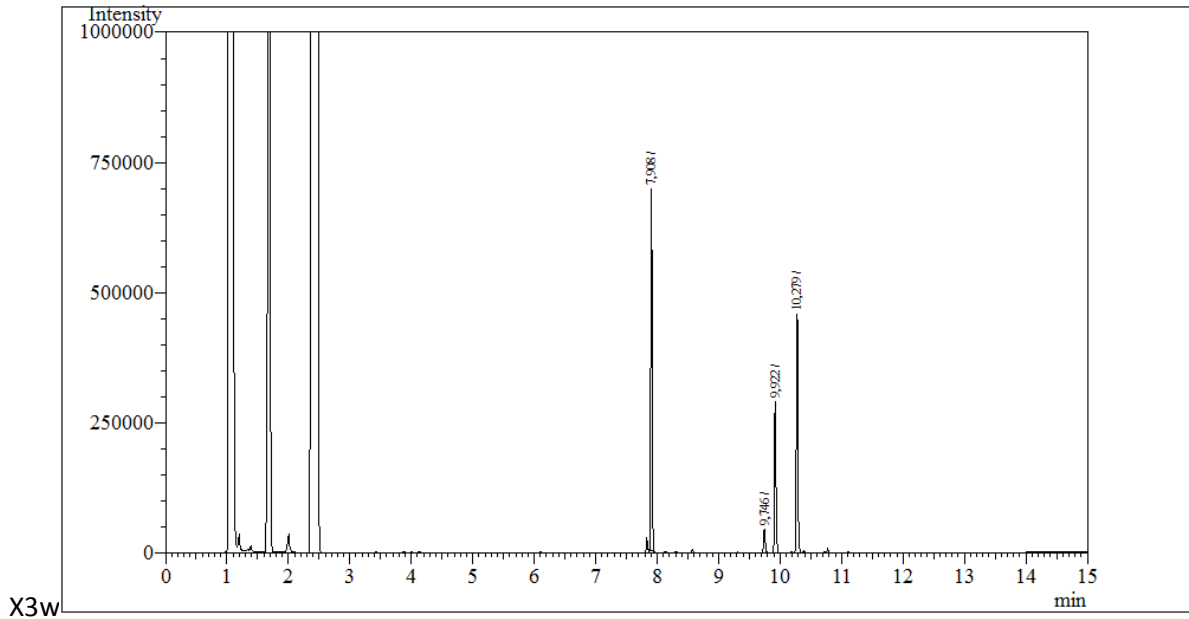
**Tabela 2:** Hidroformilação do  $\beta$ -pineno e estragol a 60 atm<sup>a</sup>.

Exp.	Substrato	P (atm)	Aldeído		Propilanol	$\alpha$ -pineno
			Linear (%)	Ramificado (%)		
1	$\beta$ -pineno	60	0	0	0	70
2	Estragol	60	15	5	70	0

<sup>a</sup> Condições reacionais: substratos – 0,5 M (5 mmol),  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  – 1mol%,  $\text{OPPh}_3$  – 4mol%, fase gasosa – 60 atm ( $\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1$ ), temperatura 100 °C, tolueno – 1 mL.

Por fim, realizou-se experimento com estragol a 100 °C, utilizando 80 atm de  $\text{CO}/\text{H}_2$ , em proporção 1/1. E nessas condições o estragol foi completamente convertido em produtos de hidroformilação, aldeído linear e ramificado, e propilanol, o produto de hidrogenação do substrato (Figura 13), O cromatograma da mistura obtida no final da reação está apresentado na Figura 14. Foi observada a seguinte distribuição de produtos: aldeído linear – 33%, aldeído ramificado - 19 %, propilanol – 42%.

**Figura 13:** Hidroformilação do estragol. FONTE: O autor.



**Figura 14:** Cromatograma da reação de hidroformilação do estragol.<sup>a</sup> FONTE: O autor.

Tempo de retenção: 7.9 min - propilanol; 9.92 min - aldeído ramificado; 10.2 min - aldeído linear. Estragol possui tempo de retenção 7.8 min (não observado no final da reação).

Vale ressaltar que foram reproduzidos experimentos utilizando 1-octeno como substrato, nas mesmas condições relatadas por Delolo (2022), obtendo-se os aldeídos linear e ramificado correspondentes, que comprova o funcionamento do sistema catalítico para 1-octeno.

Analisando os resultados das reações realizadas, pode-se concluir que o não funcionamento do sistema possivelmente ocorre pois, pode haver a decomposição da espécie ativa ( $\text{HCo}(\text{CO})_4$ ) em cobalto metálico nas condições severas utilizadas. Além disso, deve ser considerado que a grande maioria dos substratos são pouco reativos e demandam o aumento de temperatura para serem hidroformiladas.



### 3.1.5 CONCLUSÃO PARCIAL

Neste trabalho diversos substratos terpênicos de origem natural, tais como limoneno,  $\beta$ -pineno,  $\alpha$ -pineno, 3-careno, 2-careno, estragol, carvona, canfeno e citronelol, foram submetidos a condições reacionais de hidroformilação. Como precursor catalítico utilizou-se  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  e como promotor óxido de trifenilfosfina ( $\text{OPPh}_3$ ) e como solvente tolueno.

Os testes foram efetuados em diversas condições reacionais, a fim de verificar a atividade do sistema catalítico nas reações com terpenos. Constatou-se a não funcionalidade do sistema de hidroformilação com o precursor catalítico  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  para todas as olefinas utilizadas em condições reacionais de 40 atm de  $\text{CO}/\text{H}_2$  (1/3) e 80 °C. O único produto obtido foi proveniente da isomerização do  $\beta$ -pineno a  $\alpha$ -pineno. Após isso, aumentou-se a temperatura para 100-120 °C, e ainda assim, não se observou a atividade do sistema na hidroformilação destas olefinas. Tais resultados se mantiveram ao utilizar uma temperatura de 100 °C e proporções de gás de síntese 1/1, totalizando 40 atm, e 1/1 e 3/1 de  $\text{CO}/\text{H}_2$  totalizando 60 atm.

Por fim, ao testar uma pressão elevada (80 atm) de uma equimolar mistura de  $\text{CO}/\text{H}_2$  (1/1), foi detectada a formação de produtos provenientes da hidroformilação do estragol. Infelizmente, não foi possível dar prosseguimento a pesquisa devido a ocorrência de um acidente na sala de reações especiais, na qual eram realizadas as reações de hidroformilação.

### 3.2 RÓDIO NA HIDROFORMILAÇÃO

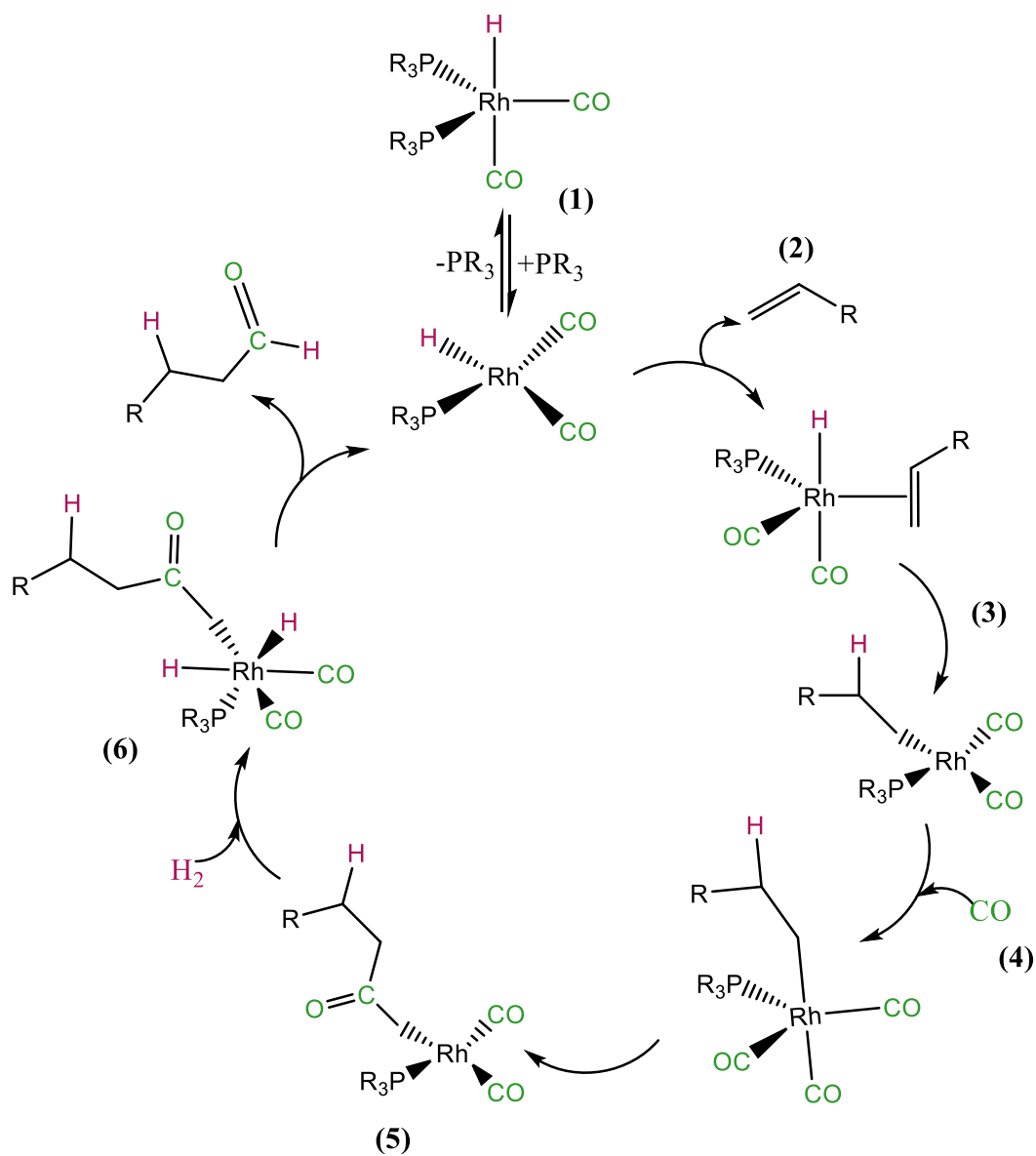
Como dito anteriormente, na descoberta da hidroformilação utilizava-se complexos metálicos de cobalto,  $[\text{CoH}(\text{CO})_4]$ , porém era necessária aplicação de condições reacionais drásticas, como altas temperaturas e pressões. Na intenção de melhorar essas condições, começou-se a utilizar novos centros metálicos, e o ródio se mostrou promissor e logo começou a ser empregado.<sup>9</sup>

Assim, na década de 1970, as primeiras fábricas começaram a operar utilizando ródio como catalisador e ainda ligantes fosforados, em baixas pressões e temperaturas. Esses processos “*oxo*” em baixas pressões ainda são utilizados em várias empresas. Visto que a maior vantagem da utilização do ródio como catalisador é a redução da pressão e temperatura de reação.<sup>7</sup>

Os ligantes, além da natureza do substrato e catalisador, influenciam na atividade e seletividade durante a hidroformilação. Assim, devido aos caracteres estéricos e eletrônicos desses ligantes, as espécies ativas podem ter as suas características e composições alteradas. Dessa forma, por meio da alteração dos ligantes, é possível obter melhor desempenho do sistema para obter os resultados desejados, e ainda diminuir as chances de ocorrência de reações paralelas indesejadas, como polimerização, hidrogenação, isomerização e condensação aldólica.<sup>41</sup>

A eficiência do ródio, se deve a formação de intermediários e a sua capacidade na realização das etapas de continuidade do ciclo catalítico. Outro ponto, que influencia na sua eficiência é a acidez do centro metálico, que colabora na associação do substrato e eliminação redutiva do metal-acil, as quais normalmente são consideradas etapas limitantes na hidroformilação.<sup>9</sup>

Portanto, o mecanismo de reação da hidroformilação ocorre da seguinte forma: (1) formação do intermediário de 16 elétrons após a perda de um ligante da espécie ativa; (2) coordenação do substrato; (3) inserção do hidrogênio, etapa, na qual a regioseletividade do produto é definida, podendo o mesmo ser linear ou ramificado; (4) coordenação do CO; (5) formação do complexo metal-acil devido a inserção de CO na ligação Rh-C; (6) adição oxidativa de  $\text{H}_2$  seguida de eliminação redutiva gerando o produto hidroformilado (Figura 15).



**Figura 15:** Ciclo catalítico do ródio. FONTE: Adaptado da literatura.<sup>40</sup>

### 3.2.1 METODOLOGIA

Nesse tópico objetiva-se expor as técnicas e instrumentos utilizados para que os dados apresentados possam ser reproduzidos sem percalços.

#### 3.2.4.1 Reagentes Comerciais

Foram utilizados: acetato de linalol (97%) como substrato, *p*-xileno (99%) como padrão interno, ([Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>]), (Sigma-Aldrich, 98%), trifenilfosfina (PPh<sub>3</sub>, 99%), tris(2,4-diterc-butilfenil)fosfito ((2,4-ditbuPhO)<sub>3</sub>P, 98%), 1,2-bis(difenilfosfino)etano (DPPE), 1,3-bis(difenilfosfino)propano (DPPP) e 4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilxanteno (Xantphos), como ligantes auxiliares de fósforo, todos sem tratamento prévio e adquiridos comercialmente da Sigma-Aldrich.

Como solventes foram utilizados: tolueno (99,5%, Sigma-Aldrich), etanol (95%, Neon), anisol (99,7%, Sigma-Aldrich). Todos foram adquiridos comercialmente e sem tratamento prévio.

#### 3.2.4.2 Testes Catalíticos

Com auxílio de uma linha de vácuo e argônio, todos os experimentos foram realizados em atmosfera inerte. Utilizou-se um reator de aço inox 316 com capacidade de 100 mL para realização das reações, os quais são equipados com um amostrador para retirada de alíquotas e acompanhamento por cromatografia gasosa.

Para realização dos experimentos, foi preparada, em um Schlenk, uma solução contendo substrato (0,20 mol L<sup>-1</sup>), padrão interno (0,10 mol L<sup>-1</sup>) e solvente (20 mL). Posteriormente, transferiu-se essa solução para um reator contendo o catalisador ([Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>]), o ligante em proporção definida (P/Rh 0 a 200) e uma barra magnética. Em seguida, o reator foi pressurizado com gás de síntese em proporções definidas submetido a aquecimento (40 à 100°C) e agitação constante (600 rpm).

Durante todo o tempo de reação foram retiradas alíquotas periódicas para posterior análise por cromatografia a gás.

Ao fim do processo, o reator foi resfriado até atingir temperatura ambiente e despressurizado.

### 3.2.4.3 Tratamento de Dados

Para realização do cálculo de conversão e seletividade utilizou-se as áreas dos picos referentes a cada composto obtida nos cromatogramas, corrigidas pela área do padrão interno, como mostra equação:

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{S_i - \left(\frac{P_i \times S_t}{P_t}\right)}{S_i} \times 100$$

$$\text{Seletividade (\%)} = \frac{X_t}{S_i \frac{P_t}{P_i} - S_t} \times 100$$

Em que  $S_i$  e  $P_i$  são áreas do substrato e do padrão, respectivamente, na alíquota retirada antes do início da reação (no tempo zero);  $S_t$ ,  $P_t$  e  $X_t$  são áreas do substrato, do padrão e do produto X, respectivamente, na alíquota que está sendo analisada retirada durante a reação (no tempo t).

### 3.2.4.4 Instrumentação

#### Balança analítica

Para pesagens dos reagentes, foi utilizada balanças analíticas SHIMADZU AUW220D e Mettler Toledo AB54, sendo ambas calibradas.

#### Cromatografia a gás

As alíquotas retiradas foram submetidas a análise para acompanhamento cinético das reações por cromatografia a gás. O equipamento utilizado é da marca SHIMADZU QP2010 – PLUS com coluna capilar apolar RTx<sup>®</sup> - 5MS (30 m x 0,25 mm, 0,25  $\mu$ m) e detector de ionização em chama (FID), sendo suas programações: (COLOCAR DO MEU MÉTODO)

- Temperatura inicial: 50 °C em isoterma por 3 minutos.
- Rampa de aquecimento: 10 °C por minuto.
- Temperatura final: 310 °C em isoterma por 10 minutos.
- Rampa de aquecimento: 30 °C por minuto.
- Temperatura final: 310 °C em isoterma por 3 minutos.
- Temperatura do injetor: 310 °C.

- Temperatura do detector: 310 °C.
- Pressão Total: 66 kPa
- Split: 50, gás de arraste – H<sub>2</sub>.

### **Rotaevaporador**

Utilizou-se o rotaevaporador da marca Yamato modelo RE200 com banho de água BM100 e sistema de refrigeração Ethik, para extração dos solventes.

### **3.2.4.5 Separação e caracterização de produtos**

A fim de caracterizar os produtos, foi utilizada a técnica de cromatografia em coluna (40-50cm) com sílica gel como fase estacionária e misturas de solventes como fase móvel (8:2 hexano/acetato de etila), para separação dos mesmos nas reações.

Para a caracterização, utilizou-se cromatografia a gás acoplada ao espectro de massas (CG-EM) e ressonância magnética nuclear (RMN).

### **3.2.4.6 Cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas**

As reações foram submetidas a análise em um equipamento SHIMADZU QP2010 – PLUS operando no método de ionização por impacto elétrons (IE) à 70 eV, com coluna capilar apolar Rtx®-5MS (30 m x 0,25 mm, 0,25 µm) e o programa utilizado sendo igual ao da análise por CG, diferenciando-se apenas o gás de arraste, que neste caso é hélio.

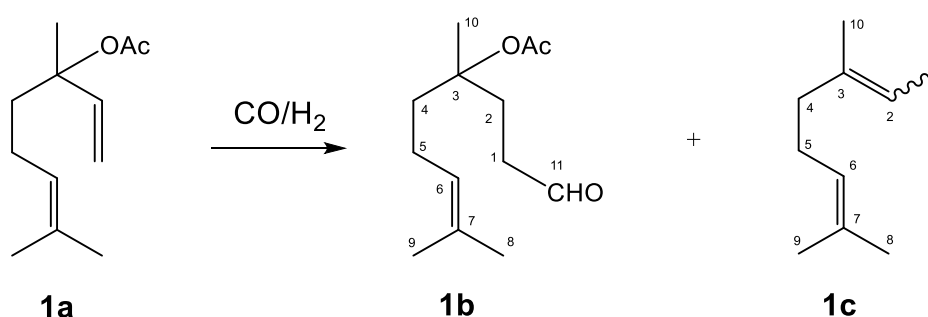
### **3.2.4.7 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear**

As análises de ressonância magnética nuclear foram realizadas em um espectrômetro BRUCKER DRX-400 Avance ou BRUCKER DRX-200 MHz, pertencentes ao Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear – LAREMAR, Departamento de Química/UFMG.

Foram realizadas análises unidimensionais <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, e DEPT, e bidimensionais COSY, NOESY, HSQC e HMBC. Para a realização dos experimentos foi utilizado CDCl<sub>3</sub> como solvente deuterado.

### 3.2.2 HIDROFORMILAÇÃO DO ACETATO DE LINALOL

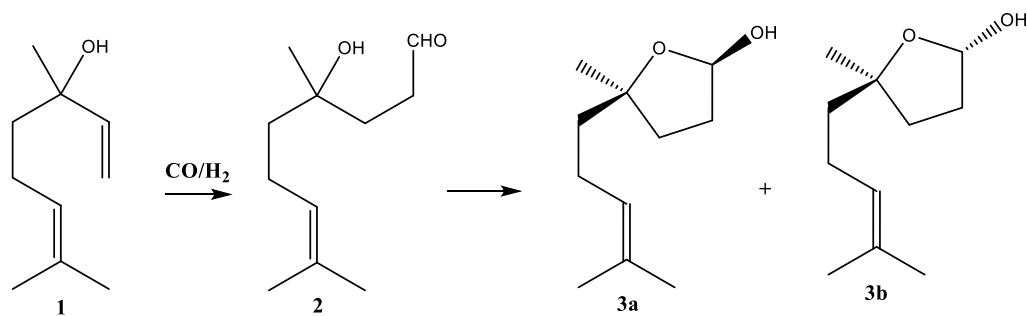
O acetato de linalol (**1a**, Figura 16) é um éster de origem natural, o qual contém uma dupla ligação C-C terminal e uma trissubstituída. É um fitoquímico encontrado em muitas flores e plantas de especiarias, como a sálvia esclareia (*S. sclarea*) e no óleo de lavanda (*Lavanda angustifolia*). Sendo utilizado como componente de fragrâncias em diversos shampoos, sabonetes e outros produtos de higiene, e também pode ser encontrado em produtos de limpeza.<sup>42,43</sup>



**Figura 16:** Hidroformilação do acetato de linalol (**1a**). Fonte: O autor.

Embora haja diversos estudos da hidroformilação de terpenos abundantes semelhante ao acetato de linalol, encontrou-se apenas uma investigação do mesmo nesse tipo de reação. Segundo Alper e Zhou, 1993, foi possível a realização da hidroformilação do acetato de linalol utilizando um complexo de ródio *zwitterionic* ( $[\text{Rh}(\text{cod})(\eta^6\text{-PhBPH}_3)]$ ), em solução de cloreto de metileno, a 80 °C e 40 atm de gás de síntese, por 12 horas reacionais, sendo obtido o aldeído linear, com um rendimento isolado de 29%.

Porém, a hidroformilação do linalol (**1**, Figura 17), molécula similar, foi investigada em diversos estudos. De acordo com da Silva, 2008, a hidroformilação do linalol resulta na formação de hemiacetal (dois isômeros **3a** e **3b**) formados devido a espontânea e imediata ciclização *in situ* do aldeído via interação intramolecular da hidroxila com grupo CHO. O próprio aldeído não foi detectado em soluções reacionais (Figura 17).<sup>44</sup> Ou seja, não foi possível obter a partir do linalol um produto que contém o grupo aldeído, o qual é importante para conferir a molécula as propriedades organolépticas interessantes para indústria de fragrâncias e flavorizantes.



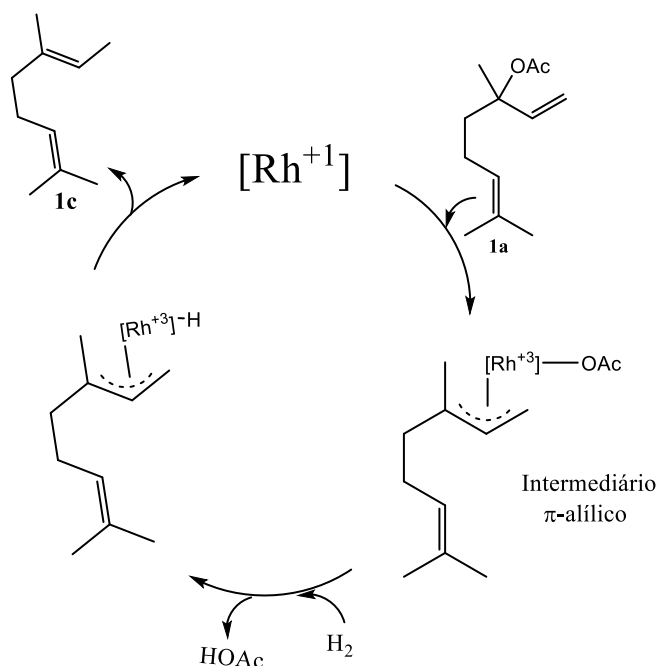
**Figura 17:** Hidroformilação do linalol. FONTE: da Silva, 2008.<sup>44</sup>

Nesse trabalho, realizou-se a hidroformilação do acetato de linalol objetivando preservar no produto final o grupo aldeído (**1a**, Figura 16). [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>] foi utilizado como precursor catalítico. Nas condições da hidroformilação, o acetato de linalol foi consumido resultando em três produtos principais, dois deles com tempos de retenção muito próximos, sugerindo que são isômeros (**1c**, Figura 16). Os produtos principais **1b** foram isolados por meio de coluna cromatográfica da solução reacional utilizando sílica gel 60 em mistura de hexano/acetato de etila e identificados por meio de CG acoplada com espectrômetro de massas e espectroscopia de RMN. A estrutura destes produtos está apresentada na Figura 16.

O produto **1b** é proveniente da reação de hidroformilação da dupla ligação C-C terminal do substrato. A reação resulta apenas no aldeído linear, ou seja, a reação é altamente regioseletiva, provavelmente, devido à presença do grupo acetato na posição alílica que impede estericamente a formação do aldeído ramificado.

Dois isômeros do dieno **1c** (*cis* e *trans*) foram isolados da solução reacional por meio de coluna cromatográfica como mistura. Através do espectro de massas e espectros de RMN foi possível esclarecer sua estrutura. Considerando sua estrutura, foi possível sugerir o mecanismo da formação do produto **1c** a partir do acetato de linalol **1a** (Figura 18). Formalmente, **1c** é um resultado da adição de molécula de hidrogênio a molécula de **1a** com liberação da molécula de HOAc. Provavelmente, esta reação ocorre através da adição oxidativa do substrato **1a** ao ródio formando como intermediário complexo  $\pi$ -alílico de ródio. Em seguida, ocorre a interação com hidrogênio com formação do hidreto de ródio e liberação de uma molécula de ácido acético. Formalmente, nesta etapa ocorre a heterólise da ligação H-H em H<sub>2</sub>, troca do ligante OAc<sup>-</sup> no ródio por ligante H<sup>-</sup> e a interação de H<sup>+</sup> com OAc<sup>-</sup> formando HOAc sem alteração do estado de oxidação do ródio. Finalmente, uma eliminação redutiva do produto **1c** resulta na recuperação do catalisador de Rh finalizando assim o ciclo catalítico.





**Figura 18:** Mecanismo de formação do produto **1c** a partir do acetato de linalol **1a** nas condições da hidroformilação Fonte: Adaptado da literatura.

### 3.2.3 Efeito da natureza do ligante na hidroformilação do acetato de linalol

A fim de analisar o efeito da natureza do ligante, realizou-se reações de hidroformilação do acetato de linalol utilizando tolueno como solvente na presença de seguintes ligantes auxiliares:  $PPh_3$ , tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfita ( $P(O-2,4-tBu-C_6H_3)_3$ ) e 4,5-Bis(difenilfosfina)-9,9-dimetilxanteno (Xantphos).

Analisando o resultado das reações, observou-se que a conversão do substrato não ocorre na ausência de ligantes auxiliares (Exp. 1, Tabela 3). Isso mostra a necessidade em utilizar ligantes auxiliares para o funcionamento do sistema, visto a inatividade do substrato perante ao Rh.

Já na presença dos ligantes,  $PPh_3$ , ( $P(O-2,4-tBu-C_6H_3)_3$ ) e Xantphos, obteve-se conversão igual a 100% do substrato e ainda seletividade de aproximadamente 50% para o aldeído **1b** e os outros 50% de seletividade para o dieno **1c** (Exp. 2, 3 e 4, Tabela 3). Porém, a velocidade de reações foi diferente em sistemas diferentes. Utilizando Xantphos e  $PPh_3$ , foi possível atingir 100% de conversão em 24h reacionais. Com  $P(O-2,4-tBu-C_6H_3)_3$ , a mesma conversão (100%), foi atingida com apenas 1h de reação (Exp.3, Tabela 3).

**Tabela 3:** Hidroformilação do acetato de linalol em solução de tolueno: efeito da natureza do ligante<sup>a</sup>.

Exp	Ligante	Tempo (h)	C (%)	Seletividade		
				1c <i>trans</i>	1c <i>cis</i>	1b
1	-	24	0	0	0	0
2	PPh <sub>3</sub>	2	24	32	27	41
		24	100	22	21	57
3	P(O-2,4-tBu-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1	100	26	21	54
4	Xantphos	4	14	27	20	53
		24	100	26	21	53

<sup>a</sup> Condições reacionais: acetato de linalol – 0,20 M (4 mmol), [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>] – 0,5 mM (10 μmol), P/Rh = 5, fase gasosa – 40 atm (CO/H<sub>2</sub> = 1/1), temperatura 80 °C, tolueno – 20 mL. Conversão (C) e seletividade (S) foram calculadas baseando-se no substrato convertido com utilização do padrão interno (*p*-xileno).

Tal acontecimento se deve, pois o P(O-2,4-tBu-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub> possui uma capacidade  $\pi$ -aceptora maior, favorecendo a coordenação da olefina e ainda o mesmo possui maior ângulo de cone, o que possibilita a coordenação de apenas uma molécula do ligante ao metal, formando uma espécie cataliticamente mais ativa ([RhH(CO)<sub>3</sub>L]).<sup>40</sup>

Visto que o (P(O-2,4-tBu-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) é volumoso, ocupando maior espaço ao se coordena ao Rh, há menor possibilidade de ocorrer a coordenação de duas espécies do mesmo ao metal, devido ao impedimento espacial, dessa forma caso isso aconteça, as duas moléculas estarão na posição *trans*, sendo assim uma espécie cataliticamente inativa.<sup>35</sup> Para formação da espécie ativa, elas necessitariam de estar na configuração *cis*, porém o Rh não possui espaço para que isso aconteça.<sup>16</sup> Outro ponto a ser levado em conta é o caráter ácido desse ligante, o qual ajuda na dissociação do CO, deixando mais sítios ativos livres, o que possibilita a coordenação do substrato.

Deve ser ressaltado que no sistema Rh/ P(O-2,4-tBu-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, mesmo variando a concentração de P(O-2,4-tBu-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, a seletividade dos produtos obtidos mantiveram-se em proporções iguais, ou seja, aproximadamente 50% do aldeído **1b** e 50% do dieno **1c**. Com isso, selecionou-se ligante PPh<sub>3</sub> para realização de próximas etapas de estudos.

### 3.2.4 Efeito da proporção de P/Rh na hidroformilação do acetato de linalol

Na tabela 4 são apresentados os resultados da hidroformilação do acetato de linalol, utilizando o precursor catalítico [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>] e trifenilfosfina (PPh<sub>3</sub>) como ligante em

diferentes concentrações, a fim de verificar qual seu efeito nesse processo. É notório a necessidade da presença do mesmo no meio reacional, pois com sua ausência não há formação de produtos (Exp. 1, Tabela 4), além da concentração de espécie ativa presente no meio depender da razão P/Rh, sendo necessária à sua otimização.

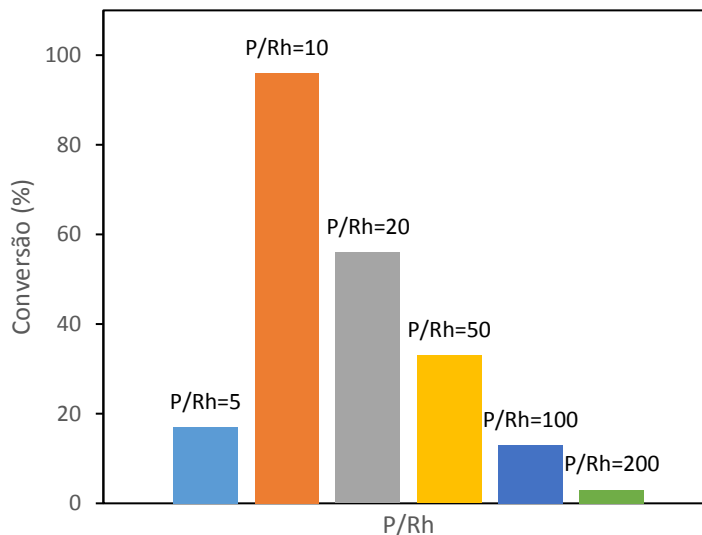
Analisando a Tabela 4, é possível perceber que quando P/Rh foi aumentado de 5 e 10 houve um aumento na velocidade de reação. Com P/Rh = 5, em 2 horas obtém-se uma conversão de 24% (Exp. 2, Tabela 4), enquanto com P/Rh = 10 e P/Rh = 20 a conversão do substrato foi completo (Exp. 3 e 4 respectivamente, Tabela 4). A seletividade para o desejado produto, aldeído **1b**, drasticamente melhorou (de 41 até 75%) com aumento da razão P/Rh de 5 para 10. O aumento da razão de P/Rh acima de 20 (até 200) não resultou no aumento significativo da seletividade para o produto **1b** (72-75%). Ou seja, o aumento da razão de P/Rh resultou no aumento da velocidade de hidroformilação do acetato de linalol, quando o esperado era a desaceleração da mesma. Porém, tal fato só ocorre com a elevação de P/Rh para 50, 100 e 200, visto mais lenta a conversão do substrato, apesar da seletividade dos produtos se manterem (Exp. 5, 6 e 7, Tabela 4). O efeito similar foi observado na hidroformilação do linalol nas mesmas proporções de P/Rh.<sup>44</sup> Geralmente na hidroformilação de olefinas em sistemas com ródio, quanto maior a concentração de fosfinas, maior a competição entre o ligante e o substrato pelos sítios ativos de coordenação do catalisador, conseqüentemente há uma queda na velocidade de reação.<sup>47</sup> Já os estudos de hidroformilação do isopreno, um dieno conjugado, mostram a ocorrência do efeito inverso. Foi observado o aumento da velocidade de reação em elevadas proporções P/Rh.<sup>46</sup>

**Tabela 4:** Hidroformilação do acetato de linalol em tolueno na presença de PPh<sub>3</sub>: efeito da razão P/Rh<sup>a</sup>.

Exp.	P/Rh	C (%)	TOF (h <sup>-1</sup> )	Seletividade (%)		
				1c <i>trans</i>	1c <i>cis</i>	1b
1	0	0	-	0	0	0
2	5	24	48	32	27	41
3	10	100	420	15	13	72
4	20	98	220	14	13	73
5	50	63	126	13	13	74
6	100	32	66	14	12	74
7	200	21	42	13	12	75

<sup>a</sup> Condições reacionais: acetato de linalol – 0,20 M (4 mmol), [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>], – 0,5 mM (10 μmol), PPh<sub>3</sub>, fase gasosa – 40 atm (CO/H<sub>2</sub> = 1/1), tolueno – 20 mL, temperatura 80 °C, tempo de reação 2h. Conversão (C) e seletividade (S) foram calculadas baseando se no substrato convertido com utilização do padrão interno (*p*-xileno).<sup>b</sup> TOF – *Initial turnover frequency* (mol do substrato convertido por mol de Rh por hora) medido em conversões baixas (≤ ca. 30-60%).

Para exemplificar melhor esse efeito, as curvas cinéticas das reações são mostradas na Figura 19, sendo todas as reações realizadas a 80 °C. Através do gráfico, é possível observar com mais clareza a cinética de reações. Por exemplo, mesmo sendo obtido 100% de conversão do substrato nos exp. 3 e 4 (Tabela 4), em 2h reacionais, com P/Rh = 10 tem-se uma reação mais rápida. Fato confirmando ao se observar os valores de TOF (*turnover frequency*) (Tabela 4). Nota-se também, que, apenas na reação com P/Rh = 200, a curva cinética possui o período de indução, o qual foi aproximadamente 0,75 h. Nas demais reações não é possível notar o mesmo, ao contrário do ocorrido nos estudos com linalol. Segundo da Silva, 2008, em reações com elevadas proporções P/Rh possuem um período de indução maior, com exceção da razão P/Rh = 200, a qual não se observa período de indução. E a medida que a razão P/Rh diminui, o período de indução também é reduzido.<sup>44</sup>



**Figura 19:** Diferentes proporções de P/Rh a 80°C, conversão por 1h, na hidroformilação do acetato de linalol em tolueno na presença de PPh<sub>3</sub>. As condições são apresentadas na Tabela 2. FONTE: O autor.

Esta diferença no comportamento de dois substratos aparentemente similares, o linalol e o acetato de linalol, pode ser explicada pelo fato que no caso do acetato de linalol não há formação de quelatos entre o substrato e o Rh como acontece com o linalol através de coordenação simultânea da hidroxila e da dupla ligação C-C no mesmo átomo de ródio, visto a presença do grupo acetato. Com isso, a coordenação da dupla ligação C-C terminal ao ródio na posição perpendicular (necessária para ocorrência da migração do hidreto) é favorecida.

A melhoria na seletividade para aldeído **1b** observada nas concentrações mais altas de PPh<sub>3</sub> pode ser explicada levando em consideração o mecanismo proposto para formação do produto indesejado, dieno **1c** (Figura 18). O dieno **1c** se forma a partir do **1a** via formação do complexo  $\pi$ -alílico de ródio como intermediário. Entretanto, sabe-se que complexos  $\pi$ -alílicos de ródio são bastante resistentes frente à inserção do CO necessária para iniciar o caminho de hidroformilação.<sup>46,54,55</sup> O aumento da concentração do ligante de fosforo resulta no aumento de competição pelos sítios de coordenação no átomo metálico. Esta situação favorece a transformação do complexo de  $\pi$ -alílico de ródio, no qual o substrato ocupa dois sítios de coordenação, em complexo  $\sigma$ -alquil de ródio (Figura 15), no qual o substrato ocupa somente um sítio de coordenação. Comparando com complexo  $\pi$ -alílico, o complexo  $\sigma$ -alquil de ródio é muito mais propenso a inserção de CO. Então, nas concentrações elevadas do ligante de fósforo, a formação do dieno **1c** se torna menos favorecido resultando no aumento da

seletividade para produto da hidroformilação, o aldeído **1b**. Porém, ao utilizar as concentrações muito elevadas de trifenilfosfina a reação se torna mais lenta, pois, três moléculas da mesma podem se coordenar ao ródio, formando a espécie cataliticamente inativa  $\text{RhH}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})$ .

Dessa forma, a proporção de P/Rh igual a 10 foi selecionada para realizar próximas etapas do estudo.

### 3.2.5 Efeito da temperatura e pressão na hidroformilação do acetato de linalol

Dentre as variações dos parâmetros analisados está a temperatura. Uma variável que influencia diretamente na velocidade de conversão do substrato e ainda na seletividade dos produtos. Visto que, para obter a energia de ativação necessária para a formação de cada produto, é preciso energia térmica.

Na Tabela 5, estão apresentados os resultados experimentais das reações com variações de temperatura entre 40-80 °C. Analisando os dados, é possível perceber a influência direta da temperatura, visto que a 60-80 °C a velocidade é maior, e a 40 °C a reação é extremamente lenta, atingindo apenas 8% de conversão em 24 horas (Exp. 2 e 3 *versus* Exp. 1, Tabela 5).

Quanto a seletividade dos produtos, vê-se que a temperatura tem grande influência. A medida que há um aumento da mesma, a seletividade para produto desejado **1b** aumenta. A temperatura de 40 °C, a seletividade para formação de **1b** foi apenas 15% e a conversão do substrato somente de 8% em 24 h (Exp. 1, Tabela 5). Já a 60 e 80 °C, a reação foi mais rápida e a seletividade para aldeído **1b** aumentou para 57 e 72%, respectivamente (Exp. 2 e 3, Tabela 5).

**Tabela 5:** Hidroformilação do acetato de linalol em tolueno na presença de PPh<sub>3</sub>: efeito da temperatura<sup>a</sup>.

Exp	T (°C)	Tempo (h)	C (%)	TOF (h <sup>-1</sup> )	Seletividade (%)		
					1c <i>trans</i>	1c <i>cis</i>	1b
1	40	6	0	1	0	0	0
		24	8		50	35	15
2	60	4	80	128	43	30	27
		6	100		24	19	57
3	80	0,5	53	420	16	15	69
		2	100		15	13	72

<sup>a</sup> Condições reacionais: acetato de linalol – 0,20 M (4 mmol), [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>], – 0,5 mM (10 μmol), PPh<sub>3</sub> (P/Rh=10), fase gasosa – 40 atm (CO/H<sub>2</sub> = 1/1), tolueno – 20 mL. Conversão (C) e seletividade (S) foram baseando se no substrato convertido com utilização do padrão interno (*p*-xileno).<sup>b</sup> TOF – *Initial turnover frequency* (mol do substrato convertido por mol de Rh por hora) medido em conversões baixas (≤ ca. 50%).

Ainda tentando melhorar a seletividade do produto de interesse (**1b**) na hidroformilação, o estudo da influência da pressão no sistema foi realizado. Diferentes proporções dos gases, monóxido de carbono e hidrogênio, foram utilizadas: 1/1, 3/1 e 1/3 (Exp. 1, 2 e 3, Tabela 6).

**Tabela 6:** Hidroformilação do acetato de linalol em tolueno na presença de PPh<sub>3</sub>: efeito da pressão<sup>a</sup>.

Exp	Pressão (atm)		Tempo (h)	C (%)	TOF (h <sup>-1</sup> )	Seletividade (%)		
	CO	H <sub>2</sub>				1c <i>trans</i>	1c <i>cis</i>	1b
1	20	20	0,5	53	420	16	15	69
			2	100		15	13	72
2	30	10	4	45	45	30	24	46
			6	100		28	21	51
3	10	30	0,5	37	300	29	23	48
			2	100		26	21	53

<sup>a</sup> Condições reacionais: acetato de linalol – 0,20 M (4 mmol), [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>], – 0,5 mM (10 μmol), ligante – PPh<sub>3</sub>, P/Rh=10, temperatura 80°C, tolueno – 20 mL. Conversão (C) e seletividade (S) foram calculadas baseando se na substrato convertido com utilização do padrão interno (*p*-xileno).<sup>b</sup> TOF – *Initial turnover frequency* (mol do substrato convertido por mol de Rh por hora) medido em conversões baixas (≤ ca. 30-60%).

Analisando os experimentos da Tabela 6, conclui-se que nos ao utilizar proporções dos componentes de gás de síntese, CO e H<sub>2</sub>, 1/3 ou 3/1 não há uma interferência na seletividade

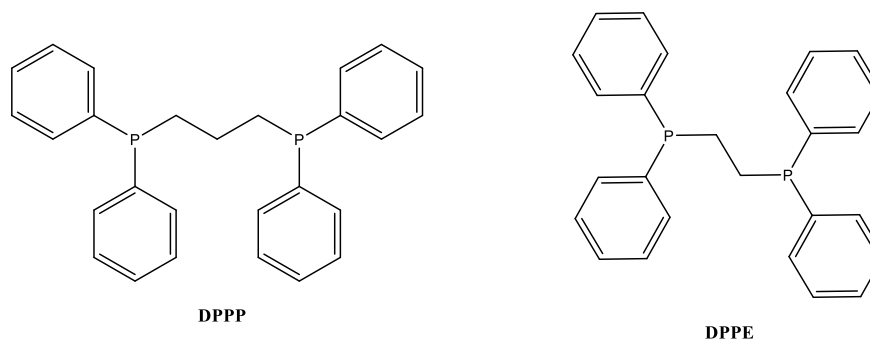
do produto, **1b**, de interesse. Sendo sua seletividade de aproximadamente 50% para **1b**, bem como a seletividade para **1c** (Exp. 2 e 3, Tabela 6).

A variação da velocidade de reação, pode, ainda, ser confirmada observando os valores de TOF apresentados na Tabela 6. Os experimentos 2 e 3, diferenciam-se quanto a velocidade de reação, visto que com apenas 30 minutos se obtêm 37% de conversão do substrato, no experimento 3, e no 2, apenas com 4 horas reacionais foi possível converter 45% do substrato. Tal fato pode ocorrer devido a presença de maior quantidade de hidrogênio (Exp. 3, Tabela 6), o qual, possivelmente, teve participação nas etapas determinantes da velocidade reacional (valor de ordem da reação positivo). O que não ocorre quando há aumento da pressão parcial de CO, a qual possui efeito reverso, ou seja, desacelera a reação, pois compete com o substrato por sítios de coordenação no átomo de ródio (valor de ordem da reação negativo).<sup>49</sup> A comparação entre experimento 1 e experimento 3 comprovam estas conclusões. Além disso, a reação com proporções iguais de CO e H<sub>2</sub> tem-se maior seletividade, 72%, para o produto **1b**, aldeído de interesse (Exp. 1, Tabela 6).

Sendo então, a pressão de 40 atm, com proporções 1/1 de componentes de gás de síntese foi escolhida como a melhor condição reacional para hidroformilação do acetato de linalol.

### 3.2.6 Uso de difosfinas como ligantes auxiliares na hidroformilação do acetato de linalol

Além dos estudos realizados com ligantes monodentados de fosforo na hidroformilação do acetato de linalol, realizou-se também teste com difosfinas como ligantes. Os resultados das reações com 1,2-bis(difenilfosfino)etano (DPPE) e bis(difenilfosfino)propano (DPPP) estão apresentados na Tabela 7. As estruturas de ligantes estão apresentadas na Figura 20.



**Figura 20:** Ligantes difosfinas utilizados na hidroformilação do acetato de linalol. FONTE: O autor.

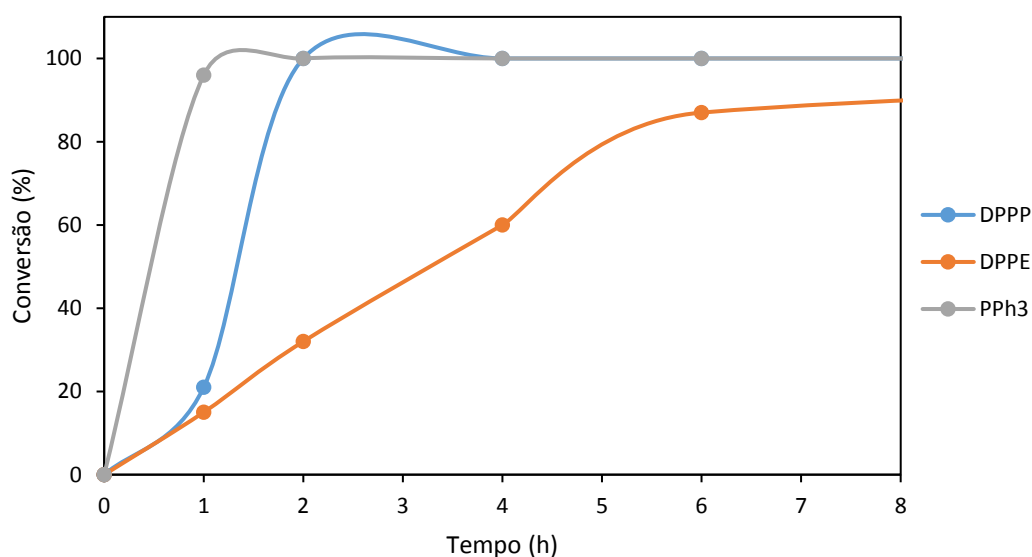


**Tabela 7:** Hidroformilação do acetato de linalol em tolueno: efeito da natureza de ligante<sup>a</sup>.

Exp	Ligante	P/Rh	Tempo (h)	C (%)	Seletividade		
					1c <i>trans</i>	1c <i>cis</i>	1b
1	PPh <sub>3</sub>	10	1	95	16	15	69
			2	100	15	13	72
2	DPPP	5	1	20	17	17	66
			2	100	26	22	52
3	DPPE	5	2	32	23	20	57
			24	100	20	18	62

<sup>a</sup> Condições reacionais: acetato de linalol – 0,20 M (4 mmol), [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>], – 0,5 mM (10 μmol), temperatura 80 °C, fase gasosa - 40 atm (CO/H<sub>2</sub> = 1/1), tolueno – 20 mL. Conversão (C) e seletividade (S) foram calculadas baseando se no substrato convertido com utilização do padrão interno (*p*-xileno).

Analisando os resultados obtidos, percebe-se que com as difosfinas as reações são mais lentas, comparadas com a reações utilizando PPh<sub>3</sub>, nas mesmas condições (P/Rh = 10, pressão 40 atm e temperatura de 80 °C ) como mostra o gráfico da Figura 21. Tal fato pode ter ocorrido, pois as difosfinas são ligantes bidentados, os quais ocupam dois sítios de coordenação do ródio, formando um quelato. Dessa forma há maior impedimento espacial, dificultando a coordenação do substrato.

**Figura 21:** Hidroformilação do acetato de linalol em tolueno: efeito do ligante. As condições são apresentadas na Tabela 5. FONTE: O autor.

Visto que foram usadas razões molares baixas dos ligantes DPPE e DPPP, os resultados obtidos eram esperados.

Observando a Tabela 7, vê-se que nas reações com DPPE e DPPP obteve-se menor seletividade para o aldeído comparando com a reação de PPh<sub>3</sub>. Na reação com DPPP (Exp. 2, Tabela 7), a seletividade para produto **1c** foi de 50%, assim como para o produto **1b**. Já na reação com DPPE (Exp. 3, Tabela 7), a seletividade para produto **1c** foi de 38% e para o produto **1b** de 62%. Isso pode estar ocorrendo pois, ao se ligar ao ródio, a DPPE forma um quelato com anel de cinco membros, o qual é mais estável e com menor possibilidade de abertura. Dessa forma a tendência de formação do intermediário  $\pi$ -alila é desfavorecida. Já a DPPP, forma um quelato com anel de 6 membros menos estável. Assim, pode ocorrer a quebra da ligação P-Rh, e conseqüentemente a abertura do anel, formando um complexo monodentado, favorecendo a formação do intermediário  $\pi$ -alila.

Ainda assim, a reação com PPh<sub>3</sub> é melhor, visto que a seletividade para o produto **1b** é maior, 72% (Exp.1, Tabela 7).

### 3.2.7 Efeito do solvente na hidroformilação do acetato de linalol

Tendo em vista os conceitos de química verde, o ideal seria que as reações de hidroformilação ocorressem sem o uso de solventes, diminuindo assim a quantidade de materiais utilizados.

Atualmente, estudos vêm sendo feitos a fim de expandir o uso de outros solventes na hidroformilação.<sup>50</sup> Com isso, e ainda com a preocupação com questões ambientais e de toxicidade, realizou-se estudos com solventes mais sustentáveis, em relação aos utilizados convencionalmente.

Para os devidos teste, utilizou-se etanol e anisol, como solventes alternativos. O etanol pode ser obtido de fontes de biomassa renováveis, a partir da cana-de-açúcar, milho e até mesmo mandioca, utilizado cada vez mais na hidroformilação, com a intenção de uma síntese mais limpa. Já o anisol, é muito recomendado como solvente verde, sendo comparado ao etanol e água, pois tem baixo custo, pouco tóxico e ainda biodegradável.<sup>51</sup>

As reações com esses solventes foram realizadas com concentrações iguais de ródio e de ligantes com razão P/Rh = 10. Observando os resultados na Tabela 8, percebe-se que quanto o anisol quanto o etanol são ótimas alternativas para se utilizar no lugar do tolueno, mesmo que

as reações sejam mais lentas (Exp. 2 e 3 *versus* Exp.1, Tabela 8). Vê-se ainda, que as reações e em ambos solventes ocorreram com seletividades para os produtos semelhantes, de aproximadamente 72% para o produto **1b** e 28% para produto **1c**. Entretanto, a reação em etanol é mais lenta, demorando 24 horas para atingir total conversão do substrato.

**Tabela 8:** Hidroformilação do acetato de linalol na presença de PPh<sub>3</sub>: efeito do solvente<sup>a</sup>.

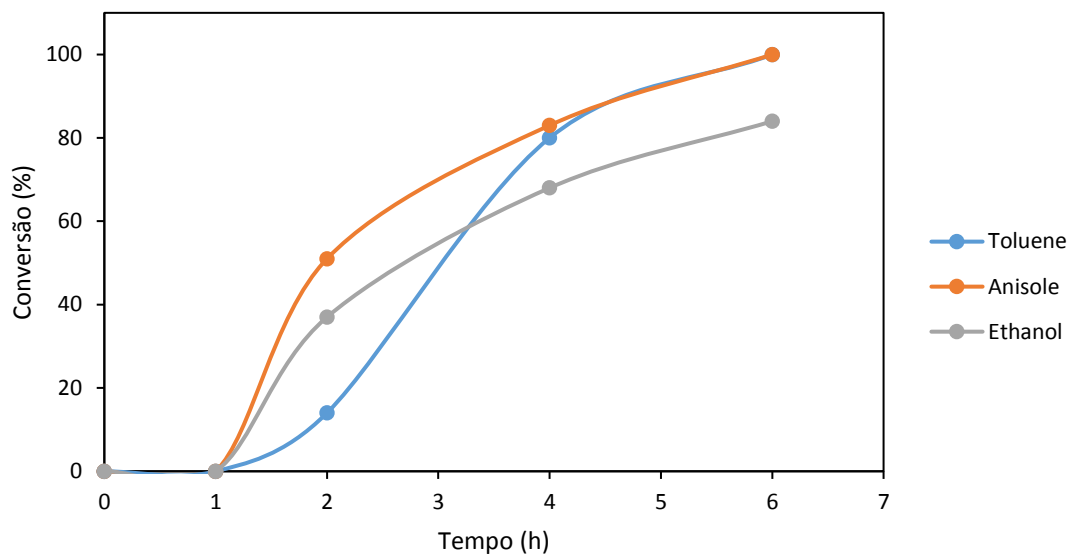
Exp	Solvente	Tempo	C (%)	TOF (h <sup>-1</sup> )	Seletividade		
					<b>1c trans</b>	<b>1c cis</b>	<b>1b</b>
<b>1</b>	Tolueno	4	80	128	29	23	48
		6	100		24	19	57
<b>2</b>	Anisol	4	83	111	14	15	71
		6	100		14	14	72
<b>3</b>	Etanol	4	68	91	10	19	71
		6	84		10	18	72
		24	100		10	19	71

<sup>a</sup> Condições reacionais: acetato de linalol – 0,20 M (4 mmol), [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>], – 0,5 mM (10 μmol), ligante – PPh<sub>3</sub>, P/Rh=10; temperatura 60 °C, fase gasosa - 40 atm (CO/H<sub>2</sub> = 1/1). Conversão (C) e seletividade (S) foram calculadas baseando se no substrato convertido com utilização do padrão interno (*p*-xileno). <sup>b</sup> TOF – *Initial turnover frequency* (mol do substrato convertido por mol de Rh por hora) medido em conversões baixas (≤ ca. 30-60%). O período de indução for descontado do tempo da reação: 1 hora nas experiências 2 e 3 e 1,5 hora na experiência 1 (Figura 22).

Através do gráfico da Figura 22, é possível constatar, por meio das curvas cinéticas, que realmente a reação com etanol tem menor velocidade, mesmo que inicialmente ela seja mais rápida, até as 4 horas de reação, após há uma queda que a torna mais lenta que a reação com tolueno, e mais lenta que a reação com anisol desde o início. Contudo, não foi detectada formação de acetais provenientes do aldeído **1b** e etanol, possivelmente, devido as condições brandas de temperaturas. Já que a tendência da formação desses acetais ocorre quando se utiliza temperaturas acima de 100 °C, processo esse chamado de acetalização. Foi relatado, que o mesmo acontece na hidroformilação do óxido de limoneno<sup>52</sup> e β-cariofileno<sup>53</sup> em soluções de etanol.

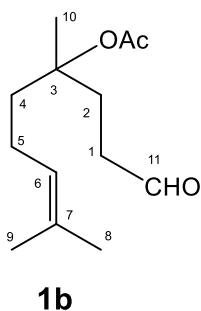
Mesmo que mais lenta, reações utilizando etanol ainda podem ser vantajosas. Pois a aplicação desse solvente é uma alternativa para a formação, preferencialmente do aldeído, visto a seletividade obtida e estabilidade, no meio biorrenovável, não tóxico e barato.

A reação com anisole apresentou maior período de indução, porém aconteceu com maior velocidade, analisando as curvas cinéticas do gráfico da figura 17. Tal resultado, possivelmente, é decorrente da coordenação do anisole ao metal, Rh, o que afeta tanto a seletividade, quanto na atividade do sistema. Há relatos a coordenação do anisole ao centro metálico ocorra na forma  $\eta^6$  em complexos de ródio. Sendo esse um complexo lábil, favorecendo a dinâmica de troca de ligantes no centro metálico.<sup>54</sup>



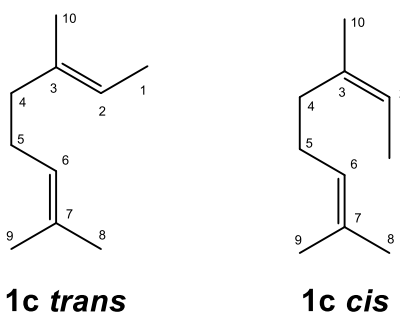
**Figura 22:** Hidroformilação do acetato de linalol na presença de  $\text{PPh}_3$ ; efeito do solvente. As condições são apresentadas na Tabela 6. FONTE: O autor.

### 3.2.8 Caracterização dos produtos obtidos do acetato de linalol nas condições de hidroformilação



**Figura 23:** Aldeído **1b**. FONTE: O autor.

O produto **1b** foi obtido a partir do procedimento descrito na seção **3.2.4.2** e **3.2.4.5** descritos acima. **4,8-dimetil-1-oxonon-7-en-4-il acetato (1b): CG-EM (IE, 70 eV):** m/z (%) 166 (4)  $[M-OAc]^+$ , 151 (13), 133 (8), 123 (47), 122 (133), 115 (1), 109 (75), 107 (238), 101 (10), 95 (39), 85 (9), 81 (66), 70 (22), 69 (258), 67 (109), 57 (14), 55 (71), 45 (20); **RMN de  $^1H$  (400 MHz,  $CDCl_3$ )**  $\delta$  9,76 (t,  $J = 1,8$  Hz, 1H,  $C^{11}HO$ ), 5,08 (t,  $J = 1,7$  Hz, 1H;  $C^6H$ ), 2,48 (td,  $J = 7,6; 1,7$  Hz, 2H), 2,23 (dt,  $J = 15,1; 7,7$  Hz, 1H), 1,85-2,05 (m, 4H), 1,97 (s, 3H,  $OCOCH_3$ ), 1,70 – 1,80 (m, 1H), 1,67 (s, 3H,  $C^9H_3$ ), 1,60 (s, 3H,  $C^8H_3$ ), 1,43 ppm (s, 3H,  $C^{10}H_3$ ); **RMN de  $^{13}C$  (101 MHz,  $CDCl_3$ )**  $\delta$  201,66 ( $C^{11}$ ); 170,15 ( $OCOCH_3$ ); 131,90 ( $C^7$ ); 123,58 ( $C^6$ ); 83,35 ( $C^3$ ); 38,69 e 38,15 ( $C^2$  e  $C^4$ ); 30,74 ( $C^1$ ); 25,64 ( $C^8$ ); 23,53 ( $C^{10}$ ); 22,38 ( $C^5$ ); 22,16 ( $OCOCH_3$ ); 17,55 ppm ( $C^9$ ).



**Figura 24:** Dieno **1c**. FONTE: O autor.

O produto **2** foi obtido a partir do procedimento descrito na seção **3.2.4.2** e **3.2.4.5** descritos acima. **2,6-dimetilocta-2,6-dieno:** (composto inédito; isolado como uma mistura de dois isômeros *cis* e *trans*); isômero *cis* (maior tempo de retenção na CG): **CG-EM (IE, 70 eV):** m/z (%) 138 (7), 123 (106), 121 (3), 109 (8), 105 (6), 97 (2), 95 (360), 91 (26), 82 (19), 81 (36), 69 (1274), 65 (34), 57 (5), 53 (148), 51 (42), 44 (4); **RMN de  $^1H$  (400 MHz,  $CDCl_3$ )**  $\delta$  5,20 – 5,22 (qd,  $J = 6,8, 1,5$  Hz 1H,  $C^2H$ ), 5,08 – 5,14 (m, 1H;  $C^6H$ ), 1,96 – 2,09 (m, 4H,  $C^4H_2, C^5H_2$ ), 1,68 (s, 3H,  $C^9H_3$ ), 1,60 (s, 3H,  $C^8H_3$ ), 1,61 (d,  $J = 5,6$  Hz, 3H,  $C^1H_3$ ), 1,56 ppm (s, 3H,  $C^{10}H_3$ ); **RMN de  $^{13}C$  (101 MHz,  $CDCl_3$ )**  $\delta$  136,0 ( $C^3$ ); 131,6 ( $C^7$ ); 124,4 ( $C^6$ ); 119,0 ( $C^2$ ), 31,5 ( $C^4$ ); 26,5 ( $C^5$ ); 26,0 ( $C^8$ ); 23,5 ( $C^{10}$ ); 17,7 ( $C^9$ ); 13,0 ppm ( $C^1$ ). Isômero *trans* (menor tempo de retenção na CG): **CG-EM (IE, 70 eV):** m/z (%) 138 (5), 123 (95), 121 (2), 109 (6), 105 (5), 97 (2), 95 (276), 91 (21), 82 (13), 81 (33), 69 (931), 65 (25), 57 (4), 53 (109), 51 (31), 44 (4); **RMN de**

**<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ 5,20 – 5,22 (qd, J= 6.8, 1.5 Hz 1H, C<sup>2</sup>H), 5,08 – 5,14 (m, 1H; C<sup>6</sup>H), 1,96 – 2,09 (m, 4H, C<sup>4</sup>H<sub>2</sub>, C<sup>5</sup>H<sub>2</sub>), 1,68 (s, 3H, C<sup>9</sup>H<sub>3</sub>), 1,60 (s, 3H, C<sup>8</sup>H<sub>3</sub>), 1,61 (d, J= 5.6 Hz, 3H, C<sup>1</sup>H<sub>3</sub>), 1,56 ppm (s, 3H, C<sup>10</sup>H<sub>3</sub>); **RMN de <sup>13</sup>C (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ 135,8 (C<sup>3</sup>); 131,4 (C<sup>7</sup>); 124,6 (C<sup>6</sup>); 118,0 (C<sup>2</sup>), 39,8 (C<sup>4</sup>); 27,0 (C<sup>5</sup>); 26,0 (C<sup>8</sup>); 17,8 (C<sup>9</sup>); 15,8 (C<sup>1</sup>); 13,2 ppm (C<sup>10</sup>).

### 3.2.9 CONCLUSÃO PARCIAL

A hidroformilação do acetato de linalol, um éster de origem natural, com uma dupla ligação C-C terminal e outra trissubstituída, foi realizada utilizando  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  como precursor catalítico e vários ligantes auxiliares de fósforo. Os produtos provenientes desse processo foram isolados por meio de coluna cromatográfica, utilizando sílica gel. Foi obtido apenas aldeído linear **1b**, refletindo uma alta regiosseletividade do processo devido a presença do grupo acetato na posição alílica, o qual impede estericamente a formação do aldeído ramificado. Há também a formação do produto secundário **1c** (detectado na forma de dois esteroisômeros) proveniente da hidrogenação do substrato acompanhado de perda de uma molécula de ácido acético através do mecanismo que envolve a formação de complexo  $\pi$ -alílico de ródio como intermediário.

Foi demonstrado que a formação do dieno **1c** pode ser essencialmente suprimido pelo uso do ligante  $\text{PPh}_3$  nas concentrações elevadas, possibilitando assim a obtenção do aldeído **1b** com alta seletividade. O efeito positivo do excesso de  $\text{PPh}_3$  na seletividade da hidroformilação do acetato do linalol pode ser explicado pelo favorecimento do rearranjo do complexo  $\pi$ -alílico (no qual o substrato ocupa dois sítios de coordenação) no complexo  $\sigma$ -alquil de ródio (no qual o substrato ocupa somente um sítio de coordenação). Comparando com complexo  $\pi$ -alílico, o complexo  $\sigma$ -alquil de ródio é muito mais propenso a inserção de CO e conseqüentemente a formação do produto da hidroformilação.

Dentre os solventes verdes testados como alternativas mais “verdes” ao tolueno, um solvente convencionalmente utilizado na hidroformilação, o anisol se mostrou mais promissor. A reação em anisol apresentou a velocidade e a seletividade para o produto desejado bem similares à reação realizada em tolueno.

## 4 CONCLUSÕES

A hidroformilação de várias olefinas de origem natural foi realizada utilizando dois metais diferentes como precursor catalítico: o ródio e o cobalto, uma alternativa  $10^3$  vezes mais barata do que o ródio.

No sistema com  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  promovido por óxido de trifenilfosfina, foram testadas diversas olefinas terpênicas como substrato, porém apenas com estragol foi possível observar a formação de aldeído de interesse.

O complexo de ródio  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  foi utilizado como precursor catalítico na hidroformilação do acetato de linalol se mostrando ativo para formação do aldeído de interesse na presença de diversos ligantes auxiliares, como tris(2,4,6-terc-butilfenil)fosfito, trifenilfosfina e várias difosfinas. Apenas no sistema com trifenilfosfina foi possível obter o aldeído (exclusivamente isômero linear) com alta seletividade (até 75%). Com todos os outros ligantes testados a seletividade para aldeído foi no máximo 50% devido a formação do produto secundário, um dieno proveniente da hidrogenação/deacetoxilação do acetato de linalol, sendo estas reações também promovidas por espécies de ródio. Um fato interessante é que a formação do dieno não foi observada nas reações com linalol, um substrato similar ao acetato de linalol. Possivelmente isso se deve a presença do grupo acetato, que é mais facilmente abstraído durante a adição oxidativa do substrato ao ródio do que a hidroxila, favorecendo assim a formação do complexo  $\pi$ -alílico.

Complexos  $\pi$ -alílicos de ródio são conhecidos pela sua resistência frente a inserção de CO o que impede a hidroformilação da olefina. Devido à forte competição entre o ligante de fósforo e a olefina pela vaga na esfera de coordenação do ródio, altas concentrações do ligante nestes sistemas devem desfavorecer a formação do fragmento  $\pi$ -alílico, o qual ocupa dois sítios de coordenação no ródio. Visando impedir a formação de complexos  $\pi$ -alílicos e, conseqüentemente, a formação do indesejado subproduto, foram aplicadas altas concentrações do ligante trifenilfosfina na hidroformilação do acetato de linalol. A ideia se mostrou bem-sucedida e a seletividade para o aldeído **1b** foi melhorada significativamente.

Foi demonstrado que a hidroformilação do acetato de linalol pode ser realizada em soluções de anisol, uma alternativa ecologicamente mais atraente para substituir o tolueno, uma substância tóxica convencionalmente utilizada nos processos de hidroformilação como solvente. O desempenho do sistema catalítico em termos da atividade e seletividade foi similar nas reações em tolueno e em anisol.



## REFERÊNCIAS

- [1] SHELDON, R. A. Green chemistry, catalysis and valorization of waste biomass. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 422, p. 3-12, 2016.
- [2] GOMES, R. N. et al. Desenvolvimento da química verde no cenário industrial brasileiro. 2018. Disponível em: <[https://www.arca.fiocruz.br/bitstream/icict/29196/2/rachel\\_novaes\\_et\\_all.pdf](https://www.arca.fiocruz.br/bitstream/icict/29196/2/rachel_novaes_et_all.pdf)>. Acesso em: 22 de junho de 2021.
- [3] CHORKENDORFF, Ib; NIEMANTSVERDRIET, JOHANNES W. Concepts of modern catalysis and kinetics. **John Wiley & Sons**, 2017.
- [4] GUSMÃO, B. K.; PERGHER, S. B. C.; SANTOS, E. N. dos. A. Um Panorama da Catálise no Brasil nos últimos 40 anos. **Química Nova**, v. 40, n. 6, p. 650-655, 2017.
- [5] ATKINS, P. W.; SHRIVER, D. F. Química Inorgânica. 3ª Edição. Porto Alegre. Editora Bookman, 2003, 808 p. Tradução: Maria Aparecida B. Gomes.
- [6] VENANCIO, A. N. Oxidação Aeróbica dos Monoterpenos Citronelol e Geraniol Catalizada por Paládio para Síntese de Produtos de Química Fina. 2019. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo.[7] VAN LEEUWEN, Piet WNM. Catálise homogênea: entendendo a arte. **Springer Science & Business Media**, 2006.
- [8] GUSEVSKAYA, E. V.; JIMÉNEZ- PINTO, J.; BÖRNER, A. Hydroformylation in the Realm of Scents. **ChemCatChem**, v. 6, n. 2, p. 382-411, 2014.
- [9] BÖRNER, A.; FRANKE, R. Hydroformylation: Fundamentals, Processes, and Applications in Organic Synthesis; **Wiley-VCH: Weinheim**, 2016.
- [10] DELOLO, F. G. et al. One-pot hydroformylation/O-acylation of propenylbenzenes for the synthesis of polyfunctionalized fragrances. **Catalysis Today**, 2020.
- [11] VIEIRA, G. M. et al. Tandem hydroformylation/isomerization/hydrogenation of bio-derived 1-arylbutadienes for the regioselective synthesis of branched aldehydes. **Applied Catalysis A: General**, v. 598, p. 117583, 2020.
- [12] DELOLO, F. G. et al. Cobalt-catalyzed hydroformylation under mild conditions in the presence of phosphine oxides. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 9, n. 14, p. 5148-5154, 2021.
- [13] HOOD, D. M. et al. Cationic Cobalt(II) biphosphine hydroformylation catalysis: In situ spectroscopic and reaction studies. **Journal of the American Chemical Society**, v. 145, n. 36, p. 19715-19726, 2023.
- [14] GUO, A.; ZHANG, D.; WANG, Xiaotai. Conhecimentos mecanísticos sobre hidroformilação catalisada por complexos catiônicos de cobalto(II): modificação in silico do sistema catalítico. **Catálise**, v. 10, n. 22, p. 13551-13559, 2020.
- [15] Os Metais Mais Caros para fazer Negociações em 2023. FXSSI, 2023. Disponível em: <https://pt.fxssi.com/os-metais-mais-caros-para-fazer-negociacoes>.

- [16] FRANKE, R.; SELENT, D.; BÖRNER, A. Hidroformilação aplicada. **Chemical reviews**, v. 112, n. 11, p. 5675-5732, 2012.
- [17] CRABTREE, R. H. **A química organometálica dos metais de transição**. John Wiley & Sons, 2009.
- [18] PENG, Q.; HE, D. Hydroformylation of mixed octenes over immobilized Co-Ph<sub>3</sub>PO/PDMS/SiO<sub>2</sub> catalyst. **Catalysis letters**, v. 115, p. 19-22, 2007.
- [19] He, D. et al. Hydroformylation of mixture of isomeric octenes to C<sub>9</sub>-aldehydes catalyzed by Rh-phosphine oxide complexes. **J. Mol. Catal. A: Chem.** 2001, 174, 21-28.
- [20] CLARK, H. J.; WANG, R.; ALPER, H. Hydroformylation of alkenes employing rhodium (I) complexes and a phosphine oxide ligand. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 67, n. 17, p. 6224-6225, 2002.
- [21] ABU-GNIM, C.; AMER, I. Phosphine vs. phosphine oxide ligands in hydroformylation reactions. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 1, p. 115-117, 1994.
- [22] ABU-GNIM, C.; AMER, I. Phosphine oxides as ligands in the hydroformylation reaction. **Journal of organometallic chemistry**, v. 516, n. 1-2, p. 235-243, 1996.
- [23] DELOLO, F. G.; dos SANTOS, E. N.; GUSEVSKAYA, E. V. Anisole: a further step to sustainable hydroformylation. **Green Chem.** 2019, 21, 1091-1098.
- [24] VAN KALKEREN, H. A.; VAN DELFT, F. L.; RUTJES, F. PJT. Organophosphorus catalysis to bypass phosphine oxide waste. **ChemSusChem**, v. 6, n. 9, p. 1615-1624, 2013.
- [25] ETTER, M. C.; BAURES, P. W. Triphenylphosphine oxide as a crystallization aid. **Journal of the American Chemical Society**, v. 110, n. 2, p. 639-640, 1988.
- [26] DE OLIVEIRA, N. B. Inovação e produção na química fina. **Química Nova**. Vol. 28, Suplemento, S79-S85, 2005.
- [27] COMASSETO, J. V.; dos SANTOS, A. A. Química fina: sua origem e importância. **REVISTA USP**, São Paulo, n.76, p. 68-77, dezembro/fevereiro 2007-2008
- [28] WONGTSCHOWSKI, P. Indústria Química: Risco e Oportunidades. 2a ed. São Paulo, **Edgar Blucher**, 2002.
- [29] ABIFINA 30 anos: uma História pelo Desenvolvimento Nacional (ed. Comissão ABIFINA) (Walprint Gráfica e Editora, 2016).
- [30] O Desempenho da Indústria Química Brasileira em 2022. (ABIQUIM e associações dos segmentos específicos, 2022).
- [31] KHAZIR J, Mir BA, Mir SA, et al. Natural products as lead compounds in drug discovery. **J Asian Nat Prod Res** 2013;15(7):764-88
- [32] GUIMARÃES, A. G. et al. Terpenes and derivatives as a new perspective for pain treatment: a patent review. **Expert Opin. Ther. Patents**, 24(3):243-265. 2014.

- [33] FOREZI, L. S. M. et al. Aqui Tem Química: parte IV. Terpenos na Perfumaria. **Revista virtual de Química**, no prelo 1-20. 2022.
- [34] TIBBETTS, J. D., BULL, S. D., p-Menthadienes as Biorenewable Feedstocks for a Monoterpene-Based Biorefinery. **Adv. Sustainable Syst.** 2021, 5, 2000292. <https://doi.org/10.1002/adsu.202000292>
- [35] BEHR, A.; NEUBERT, P. Applied homogeneous catalysis. [s.l.] **Wiley-VCH**, 2012.
- [36] DELOLO, F G. et al. Cobalt-catalyzed ring expansion/ring opening of oxetanes using phosphine oxides as promoters under hydroformylation conditions. **Molecular Catalysis**, v. 530, p. 112621, 2022.
- [37] YANG, Ji et al. A Selective and General Cobalt-Catalyzed Hydroaminomethylation of Olefins to Amines. **Angewandte Chemie**, v. 134, n. 2, p. e202112597, 2022.
- [38] DELOLO, F G. et al. Cobalt-catalysed reductive etherification using phosphine oxide promoters under hydroformylation conditions. **Chemistry – A European Journal**, v. 28, p. 1-5, 2022.
- [39] GUO, J; ZHANG, D; WANG, X. Mechanistic insights into hydroformylation catalyzed by cationic cobalt (II) complexes: in silico modification of the catalyst system. **ACS Catalysis**, v. 10, n. 22, p. 13551-13559, 2020.
- [40] LEEUWEN, P. W. N. M. VAN (PIET W. N. M. .; CLAVER, C. Rhodium catalyzed hydroformylation. [s.l.] Kluwer Academic Publishers, 2000.
- [41] LETIZIA, C. S. et al. Fragrance material review on linalyl acetate. **Food and chemical toxicology**, v. 41, n. 7, p. 965-976, 2003.
- [42] SKÖLD, M; HAGVALL, L; KARLBERG, A-T. Autoxidation of linalyl acetate, the main component of lavender oil, creates potent contact allergens. **Contact dermatitis**, v. 58, n. 1, p. 9-14, 2008.
- [43] ALPER, H.; ZHOU, J. The regioselective hydroformylation of allyl acetate catalysed by cationic and zwitterionic rhodium complexes. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 3, p. 316-317, 1993.
- [44] DA SILVA, J. G. Hidroformilação de substratos monoterpênicos catalisada por complexos de ródio: síntese de produtos de interesse comercial e intermediários para a química fina. 2008.
- [45] TRICAS, H.; DIEBOLT, O.; LEEUWEN, P. W. N. M. VAN. Bulky monophosphite ligands for ethene hydroformylation. **JOURNAL OF CATALYSIS**, v. 298, p. 198–205, 2013.
- [46] BARROS, H. J. V. et al. Rhodium catalyzed hydroformylation of conjugated dienes: Remarkable accelerative effect of triphenylphosphine. **Catalysis Communications**, n. 8, p. 747-750, 2007.
- [47] MURZIN, D. Y.; BERNAS, A.; SALMI, T. Mechanistic model for kinetics of propene hydroformylation with Rh catalyst. *Aiche Journal*, v. 58, n. 7, p. 2192-2201, 2012.

- [48] BIANCHINI, C. et al. In situ high-pressure P-31{H-1} NMR studies of the hydroformylation of 1-hexene by RhH(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. *Organometallics*, v. 19, n. 5, p. 849-853, 2000.
- [49] BHADURI, S.; MUKESH, D. *Homogeneous Catalysis: Mechanism and Industrial Applications*. 1st. New York: John Wiley & Sons, 2000
- [50] PENIDO, Ricardo; NUNES, Renata; DOS SANTOS, Eduardo Nicolau. Solventes sustentáveis para processos químicos. **Revista Virtual de Química**, v. 14, n. 3, 2022.
- [51] DE OLIVEIRA, Mileny P. et al. Hydroformylation and one-pot hydroformylation/epoxy ring cleavage of limonene oxide: A sustainable access to biomass-based multi-functional fragrances. **Applied Catalysis A: General**, v. 616, p. 118082, 2021.
- [52] OLIVEIRA, K. C. B. et al. Aggregating an olfactory group on the naturally occurring  $\beta$ caryophyllene by hydroformylation. *Appl. Catal. A Gen.* 523, (2016).
- [53] ESPINET, P. et al. Pentamethylcyclopentadienyl-rhodium and -iridium complexes. Part 26. Dicationic  $\eta^5$ -aniline and  $\eta^6$ -anisole complexes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, n. 7, p. 1048–1054, 1980
- [54] Barros, H.J.V. et al. Hydroformylation of Monoterpenic Polyenes: Effect of the Conjugation of Double Bonds on Reactivity. *Organometallics*, v. 27, p. 4523-4531, 2008.
- [55] Barros, H.J.V. et al. Rhodium catalyzed hydroformylation of isoprene: unusual accelerating effects of phosphorous ligands and gas pressure. *Organometallics*, v. 26, p. 2211-2218, 2007.

**ANEXO A – CROMATOGRAMAS COLUNA POLAR**

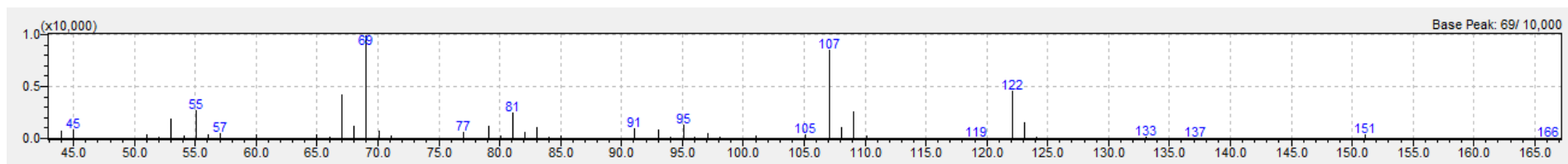
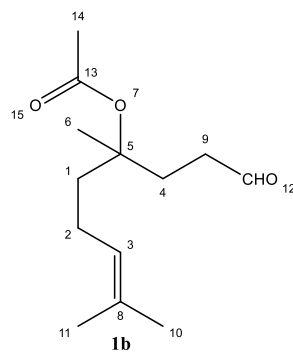
Representação do CG-FID da hidroformilação do acetato de linalol

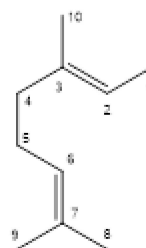
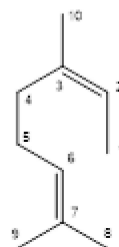
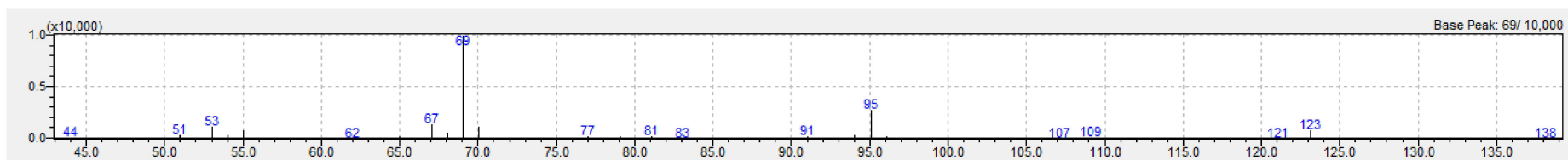
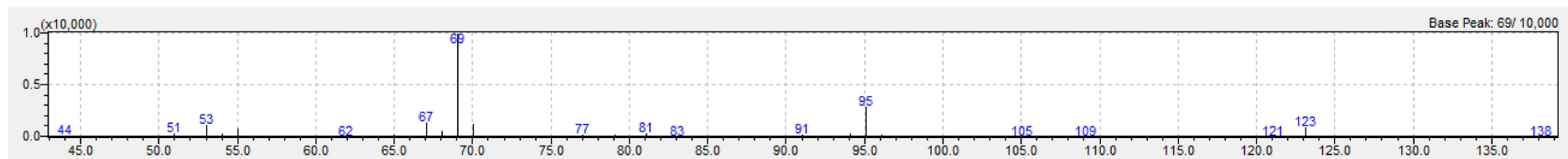
<b>Tempo de Retenção</b>	<b>Substâncias</b>
4,00	<i>p</i> -xileno (padrão interno)
5,67	<b>(1c)</b> Produto <i>trans</i> (maior quantidade)
5,83	<b>(1c)</b> Produtos <i>cis</i> (menor quantidade)
8,29	Acetato de linalol – Substrato
10,38	<b>(1b)</b> Aldeído linear

## ANEXO B – CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS

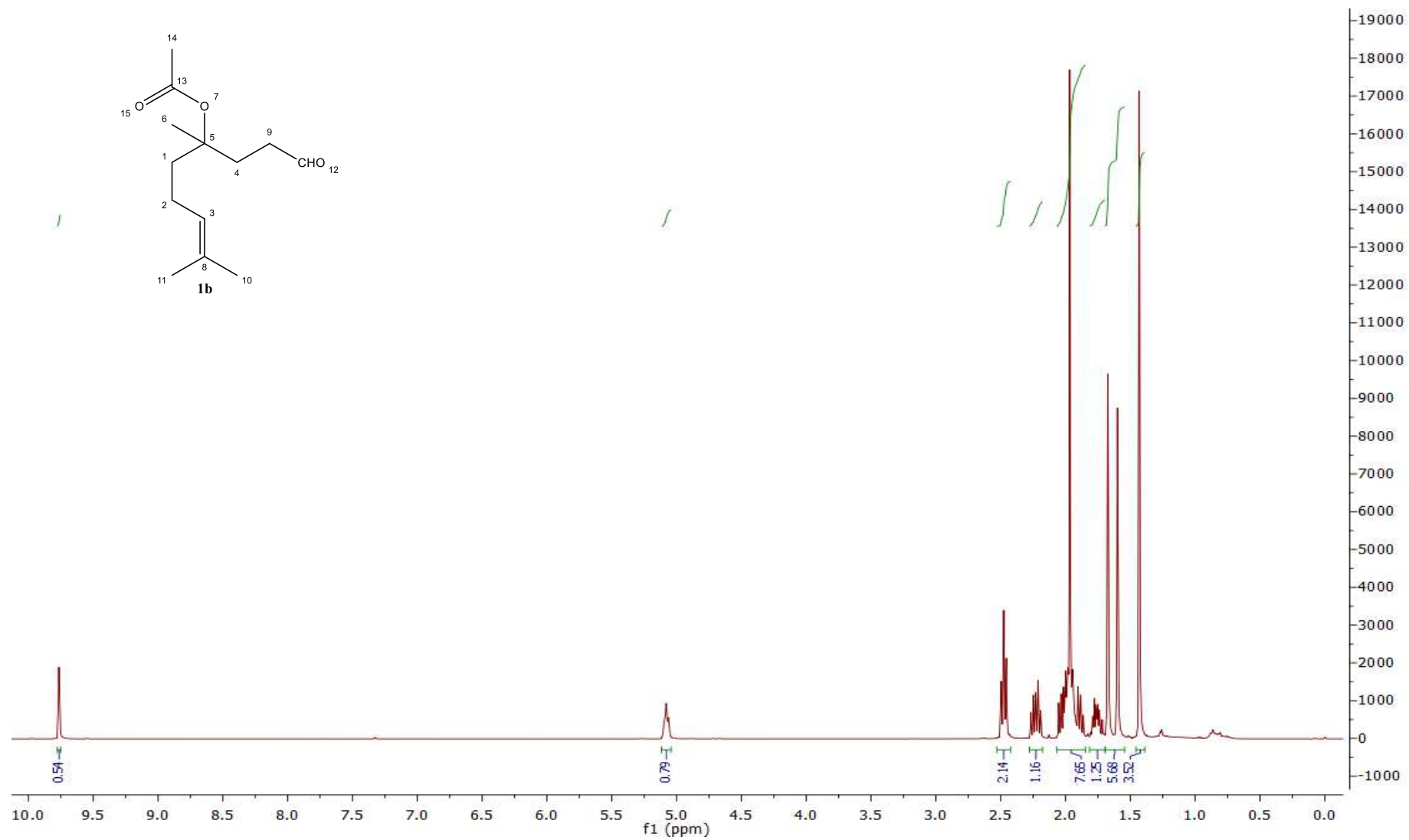
Composto **1b**: **CG-EM (IE, 70 eV)**: m/z (%) 166 (4) [M-OAc]<sup>-</sup>, 151 (13), 133 (8), 123 (47), 122 (133), 115 (1), 109 (75), 107 (238), 101 (10), 95 (39), 85 (9), 81 (66), 70 (22), 69 (258), 67 (109), 57 (14), 55 (71), 45 (20); **<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ 9.76 (t, J = 1.8 Hz, 1H), 5.08 (t, J = 1.7 Hz, 1H), 2.48 (td, J = 7.6, 1.7 Hz, 2H), 2.23 (dt, J = 15.1, 7.7 Hz, 1H), 2.07 – 1.85 (m, 7H), 1.81 – 1.73 (m, 1H), 1.64 (d, J = 29.7 Hz, 6H), 1.43 (s, 3H); **<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ 201.66, 170.15, 131.90, 123.58, 83.35, 38.69, 38.15, 30.74, 25.64, 23.53, 22.38, 22.16, 17.55. Para numeração dos átomos ver Figura 23.

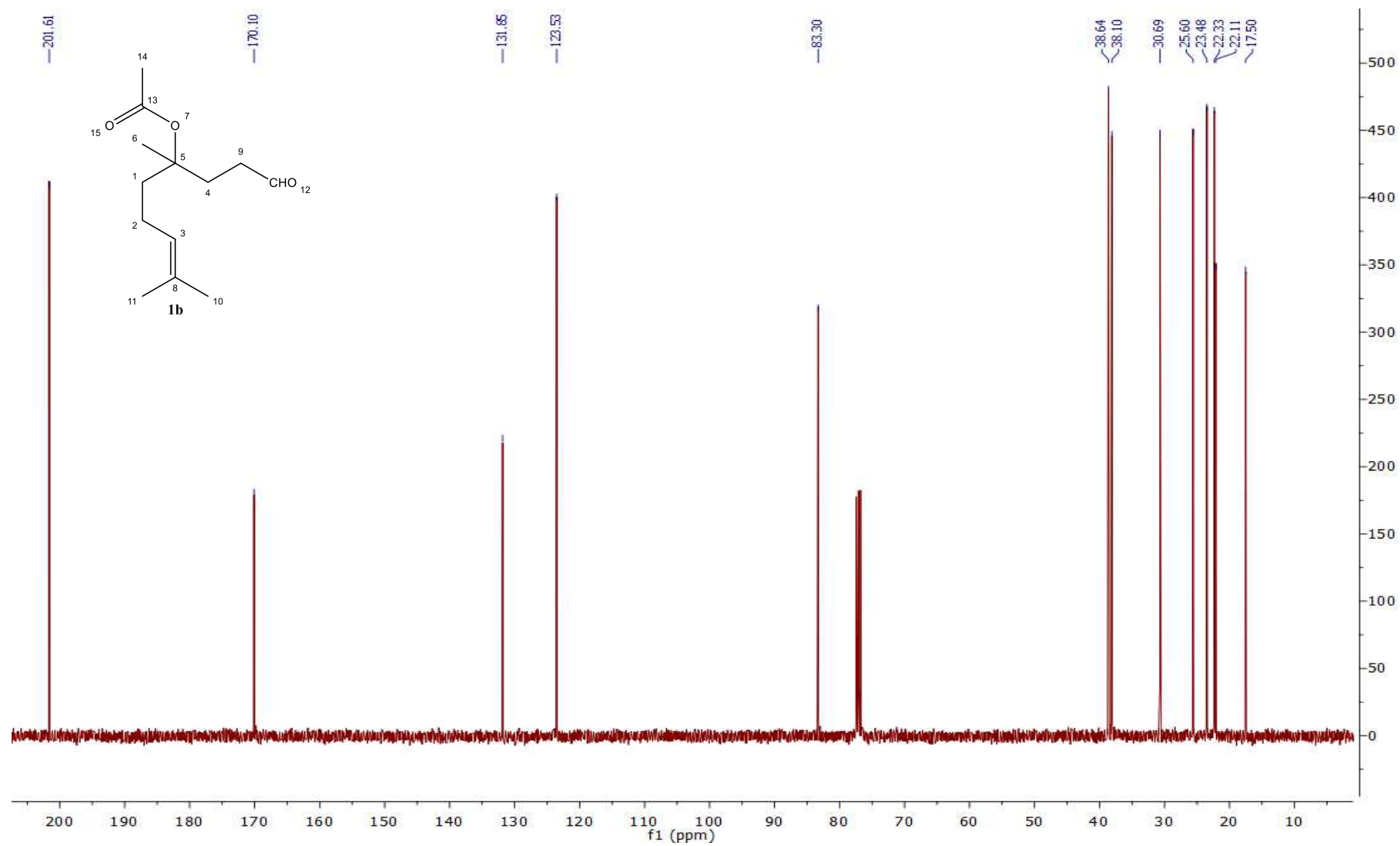
Composto **2**: (composto inédito; isolado como uma mistura de dois isômeros *cis* e *trans*) isômero *cis* (maior tempo de retenção na CG): **CG-EM (IE, 70 eV)**: m/z (%) 138 (7), 123 (106), 121 (3), 109 (8), 105 (6), 97 (2), 95 (360), 91 (26), 82 (19), 81 (36), 69 (1274), 65 (34), 57 (5), 53 (148), 51 (42), 44 (4); **RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ 5,20 – 5,22 (qd, J= 6.8, 1.5 Hz 1H, C<sup>2</sup>H), 5,08 – 5,14 (m, 1H; C<sup>6</sup>H), 1,96 – 2,09 (m, 4H, C<sup>4</sup>H<sub>2</sub>, C<sup>5</sup>H<sub>2</sub>), 1,68 (s, 3H, C<sup>9</sup>H<sub>3</sub>), 1,60 (s, 3H, C<sup>8</sup>H<sub>3</sub>), 1,61 (d, J= 5.6 Hz, 3H, C<sup>1</sup>H<sub>3</sub>), 1,56 ppm (s, 3H, C<sup>10</sup>H<sub>3</sub>); **RMN de <sup>13</sup>C (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ 136,0 (C<sup>3</sup>); 131,6 (C<sup>7</sup>); 124,4 (C<sup>6</sup>); 119,0 (C<sup>2</sup>), 31,5 (C<sup>4</sup>); 26,5 (C<sup>5</sup>); 26,0 (C<sup>8</sup>); 23,5 (C<sup>10</sup>); 17,7 (C<sup>9</sup>); 13,0 ppm (C<sup>1</sup>). Isômero *trans* (menor tempo de retenção na CG): **CG-EM (IE, 70 eV)**: m/z (%) 138 (5), 123 (95), 121 (2), 109 (6), 105 (5), 97 (2), 95 (276), 91 (21), 82 (13), 81 (33), 69 (931), 65 (25), 57 (4), 53 (109), 51 (31), 44 (4); **RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ 5,20 – 5,22 (qd, J= 6.8, 1.5 Hz 1H, C<sup>2</sup>H), 5,08 – 5,14 (m, 1H; C<sup>6</sup>H), 1,96 – 2,09 (m, 4H, C<sup>4</sup>H<sub>2</sub>, C<sup>5</sup>H<sub>2</sub>), 1,68 (s, 3H, C<sup>9</sup>H<sub>3</sub>), 1,60 (s, 3H, C<sup>8</sup>H<sub>3</sub>), 1,61 (d, J= 5.6 Hz, 3H, C<sup>1</sup>H<sub>3</sub>), 1,56 ppm (s, 3H, C<sup>10</sup>H<sub>3</sub>); **RMN de <sup>13</sup>C (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ 135,8 (C<sup>3</sup>); 131,4 (C<sup>7</sup>); 124,6 (C<sup>6</sup>); 118,0 (C<sup>2</sup>), 39,8 (C<sup>4</sup>); 27,0 (C<sup>5</sup>); 26,0 (C<sup>8</sup>); 17,8 (C<sup>9</sup>); 15,8 (C<sup>1</sup>); 13,2 ppm (C<sup>10</sup>). Para numeração dos átomos ver Figura 24.

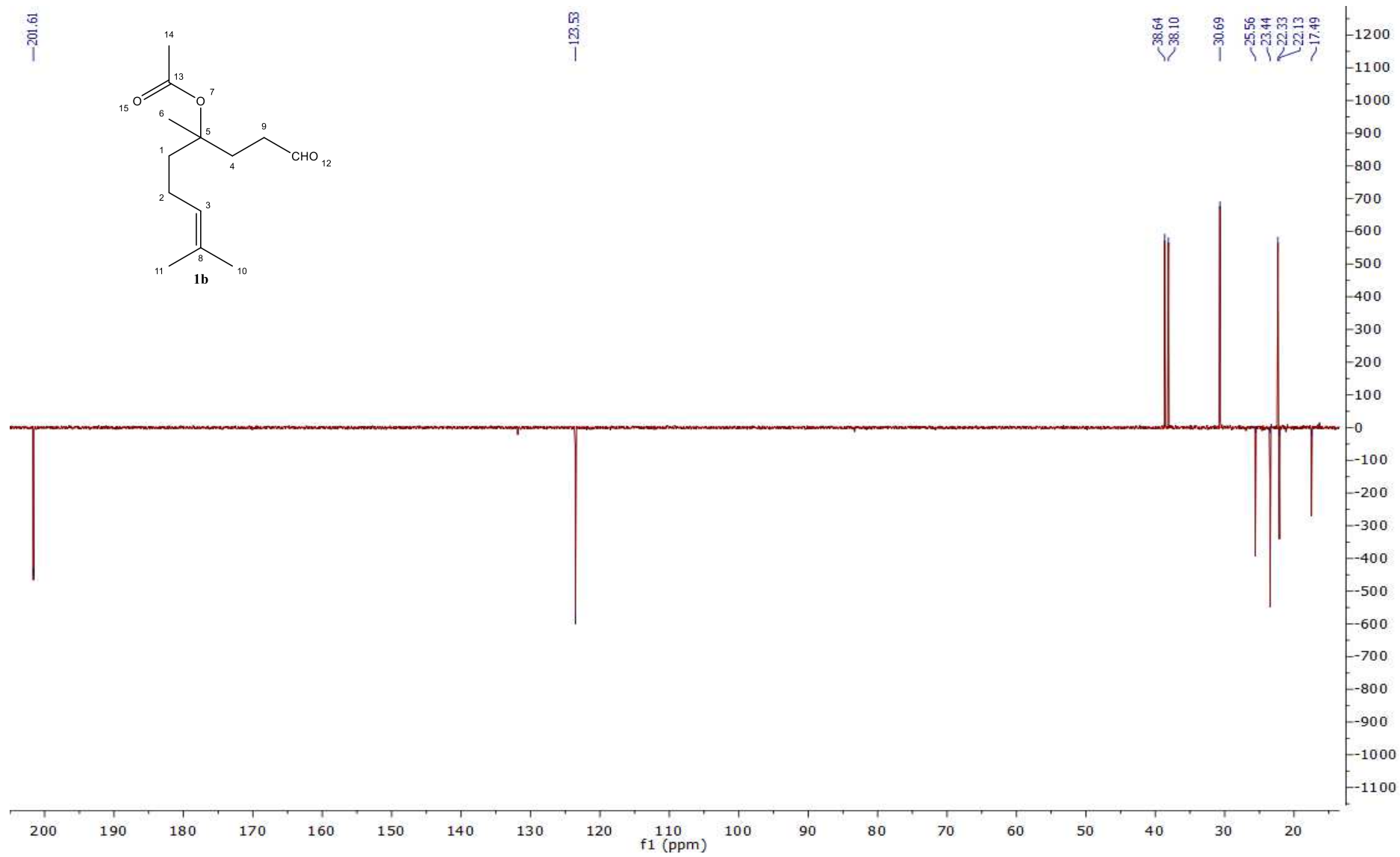


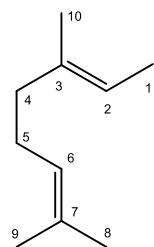
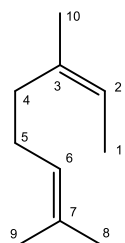
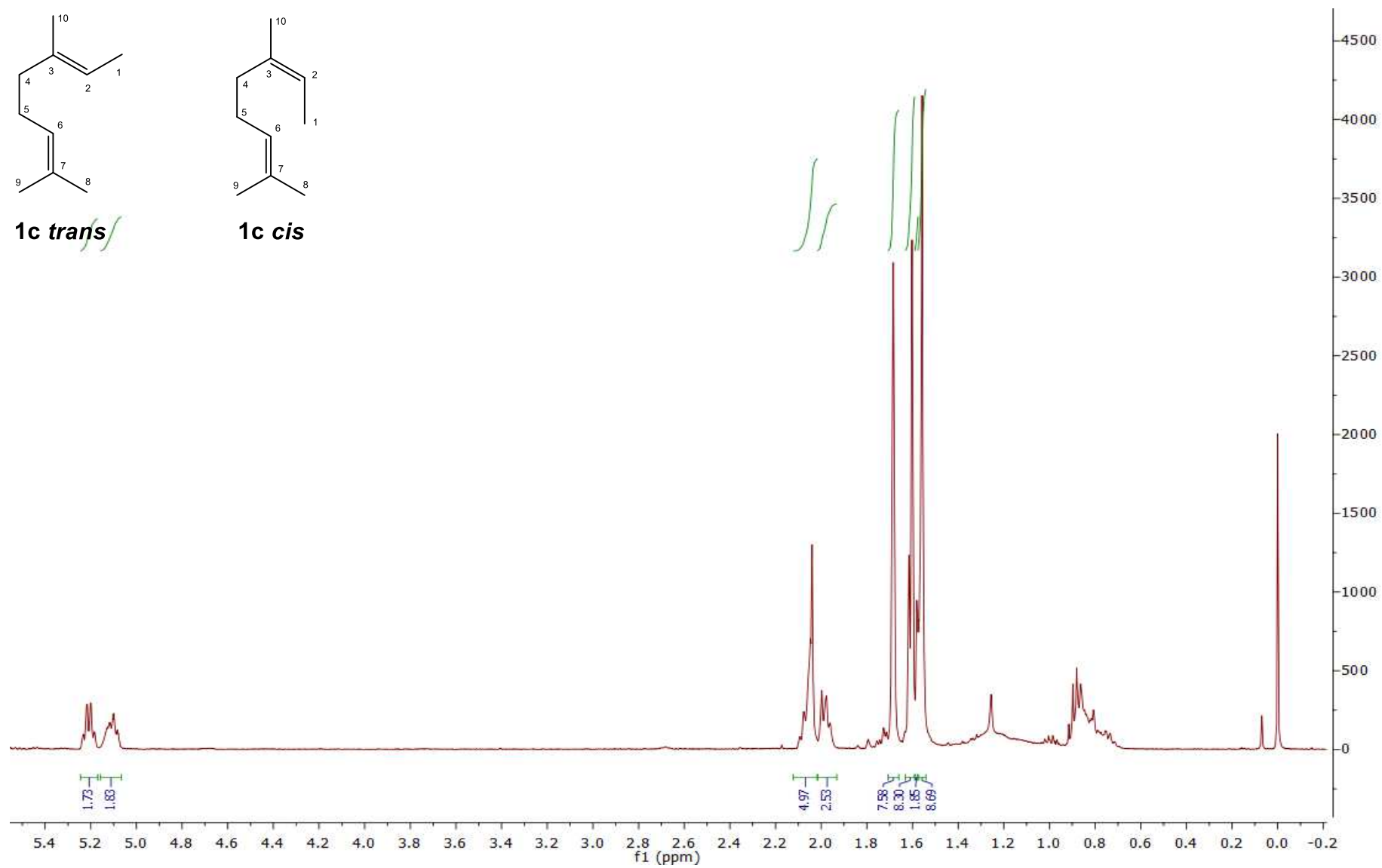
**1c trans****1c cis**

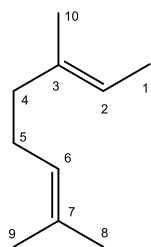
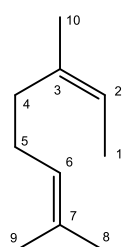








**1c trans****1c cis**

**1c trans****1c cis**