



**Universidade Federal de Minas Gerais  
Departamento de Química – ICEX**

**Dissertação de Mestrado**

**HIDROFORMILAÇÃO DE MONOTERPENOS *PARA*-MENTÊNICOS  
CATALISADA POR COMPLEXOS DE RÓDIO**

**Camila Grossi Vieira  
2009**

UFMG / ICEx - DQ. 785<sup>a</sup>

D. 457<sup>a</sup>

**CAMILA GROSSI VIEIRA**

**HIDROFORMILAÇÃO DE MONOTERPENOS *PARA*-MENTÊNICOS  
CATALISADA POR COMPLEXOS DE RÓDIO**

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

**Universidade Federal de Minas Gerais  
Belo Horizonte – 2009**

V658h           Vieira, Camila Grossi  
2009            Hidroformilação de Monoterpenos *Para-Mentênicos*  
                Catalisada por Complexos de Ródio. / Camila Grossi  
**D**            Vieira. 2009.

x, 85 f.: il.

Orientadora: Elena Vitalievna Goussevskaia

Co-Orientador: Eduardo Nicolau dos Santos

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de  
Minas Gerais. Departamento de Química.

Inclui bibliografia.

1.Química Inorgânica - Teses 2.Hidroformilação -  
Teses 3.Monoterpenos - Teses I.Goussevskaia, Elena  
Vitalievna, Orientadora. II.dos Santos, Eduardo  
Nicolau, Co-Orientador III. Título.

CDU 043



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEX  
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG  
TEL.: 031 - 3409-5732  
FAX: 031 - 3409-5711  
E-MAIL: pgquimic@qui.ufmg.br



**"Hidroformilação de Monoterpenos Para-Mentênicos Catalisada por  
Complexos de Ródio"**

**Camila Grossi Vieira**

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Elena Vitalievna Goussevskaia - Orientadora  
UFMG

Prof. Eduardo Nicolau dos Santos - Co-Orientador  
UFMG

Prof. Willian Ricardo Rocha  
UFMG

Prof. Ângelo de Fátima  
UFMG

Belo Horizonte, 14 de agosto de 2009.

Esta dissertação de Mestrado foi realizada sob a orientação da professora **Dra. Elena Vitalievna Goussevskaia** e co-orientada pelo professor **Dr. Eduardo Nicolau dos Santos**.

Dedico esta dissertação para minha mãe **Lúcia**, e meus avós **Izabel** e **Itualpes**, pessoas que acreditaram em meu potencial e que estão sempre me apoiando em minhas decisões.

## AGRADECIMENTOS

À Deus, por me dar saúde, coragem, garra e determinação para conseguir realizar os meus sonhos.

À minha família, **Lúcia, Izabel e Itualpes**, pelo amor incondicional e incessante apoio às minhas escolhas pessoais.

Aos meus orientadores **Elena e Eduardo**, por me proporcionar novos conhecimentos e constante orientação, dedicação, paciência e conselhos.

À **Tia Nilza** pelo carinho, incentivo e apoio constantes.

Ao pós-doc **José Gilberto da Silva**, pela paciência, dedicação, conselhos e ajuda imprescindível para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao aluno de Iniciação Científica **Cristiano Penna**, pela ajuda e empenho nos trabalhos realizados.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Catálise da UFMG pelas experiências trocadas e agradável convivência: **Aline, André, Augusto, Bruno, Daniela, Glenda, Kelley, Kelly, Joyce, Juliana, Luciana, Luciano, Luiza, Naira, Nathália, Patrícia, Ricardo, Schubert, Valéria e Vinicius**.

Aos **professores e funcionários** do DQ, especialmente à **Paulete Gerken**, pela atenção, dedicação e eficiência.

Aos **amigos** desta vida, pelas horas agradáveis e por se fazerem sempre presentes em momentos relevantes da minha vida.

Ao **CNPq**, pela bolsa de estudos.

E, finalmente, à **Universidade Federal de Minas Gerais**, instituição pública, gratuita e de qualidade.

*“Não se acostume com o que não o faz feliz,  
revolte-se quando julgar necessário.  
Alague seu coração de esperanças,  
mas não deixe que ele se afogue nelas.  
Se achar que precisa voltar, volte!  
Se perceber que precisa seguir, siga!  
Se estiver tudo errado,  
comece novamente.  
Se estiver tudo certo, continue.  
Se sentir saudades, mate-a.  
Se perder um amor, não se perca!  
Se o achar, segure-o!”*

**Fernando Pessoa**



## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	iii
LISTA DE ESQUEMAS.....	iv
LISTA DE TABELAS.....	iv
LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS .....	vi
RESUMO.....	vii
ABSTRACT .....	ix
1. INTRODUÇÃO.....	2
1.1. CATÁLISE ORGANOMETÁLICA.....	2
1.2. PRODUTOS DE QUÍMICA FINA.....	3
1.3. A QUÍMICA FINA NO BRASIL .....	3
1.4. ASPECTOS GERAIS DA HIDROFORMILAÇÃO.....	6
1.5. HIDROFORMILAÇÃO DE OLEFINAS.....	7
1.6. MECANISMO DE HIDROFORMILAÇÃO .....	9
1.7. HIDROFORMILAÇÃO TANDEM.....	11
1.8. LIGANTES AUXILARES .....	12
2. OBJETIVOS.....	16
3. PARTE EXPERIMENTAL .....	18
3.1. REAGENTES COMERCIAIS .....	18
3.2. REAGENTES NÃO-COMERCIAIS.....	18
3.3. TESTES CATALÍTICOS.....	20
3.4. IDENTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS.....	20
3.5. INSTRUMENTAÇÃO .....	20
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES / HIDROFORMILAÇÃO DE MONOTERPENOS PARA -MENTÊNICOS.....	23
4.1. Hidroformilação com o sistema Rh/PPh <sub>3</sub> : Efeito da concentração do ligante ...	26
4.2. Hidroformilação com o sistema Rh/P(O- <i>o</i> - <sup>t</sup> BuPh) <sub>3</sub> : Efeito da concentração do ligante.....	27
4.3. Hidroformilação com os sistemas Rh/PPh <sub>3</sub> e Rh/P(O- <i>o</i> - <sup>t</sup> BuPh) <sub>3</sub> : Efeito do ligante fosforado.....	34
4.4. Hidroformilação com o sistema Rh/P(O- <i>o</i> - <sup>t</sup> BuPh) <sub>3</sub> : Efeito da pressão .....	37
4.5. Estereoquímica dos produtos de hidroformilação.....	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES / HIDROFORMILAÇÃO TANDEM DO $\alpha$ - TERPINENO.....	44
5.1. Hidroformilação tandem do $\alpha$ -terpineno (3) no sistema Rh/PPh <sub>3</sub> .....	45
5.1.1. <i>Efeito da concentração do ligante</i> .....	48

5.1.2. <i>Efeito da temperatura</i> .....	49
5.1.3. <i>Efeito da pressão</i> .....	50
5.2. Hidroformilação tandem do $\alpha$ -terpineno (3) no sistema Rh/P(O- <i>o</i> - <sup>t</sup> BuPh) <sub>3</sub> .....	51
5.2.1. <i>Efeito da concentração do ligante</i> .....	53
5.2.2. <i>Efeito da temperatura</i> .....	54
5.2.3. <i>Efeito da pressão</i> .....	55
5.3. Hidroformilação tandem do $\alpha$ -terpineno (3): Efeito do ligante fosforado .....	56
5.4. Estereoquímica dos produtos de hidroformilação tandem do $\alpha$ -terpineno (3) ...	57
6. CONCLUSÕES.....	62
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	64
ANEXO 1: ESPECTROS DOS PRODUTOS OBTIDOS.....	68
ANEXO 2: TRABALHOS, PUBLICAÇÃO E PATENTE ORIUNDOS DESTA DISSERTAÇÃO.....	84

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Comparação entre as reações catalítica e não-catalítica .....	2
<b>Figura 2:</b> Déficit da balança comercial do setor de Química Fina nacional (US\$) em 2004 [22].....	4
<b>Figura 3:</b> Faturamento da indústria química brasileira (US\$ bilhões) em 2004 [22].....	5
<b>Figura 4:</b> Alguns compostos monoterpênicos.....	9
<b>Figura 5:</b> Mecanismo dissociativo proposto para a reação de hidroformilação.....	10
<b>Figura 6:</b> (a) Forte retro-doação do CO, lidera a baixa freqüência de estiramento da carbonila, menor valor de $\chi$ . (b) Fraca retro-doação do CO, lidera a freqüência de estiramento mais alta da carbonila, maior valor de $\chi$ .....	13
<b>Figura 7:</b> Medida do ângulo de cone $\theta$ .....	13
<b>Figura 8:</b> Equilíbrio entre as espécies catalíticas da hidroformilação catalisada por complexos de ródio.....	13
<b>Figura 9:</b> Posição de ligação dos ligantes bidentados.....	14
<b>Figura 10:</b> Velocidade de reação dos substratos: terpinoleno ( <b>1</b> ), $\gamma$ -terpineno ( <b>2</b> ) e $\alpha$ -terpineno ( <b>3</b> ), conversão em 8h. ....	32
<b>Figura 11:</b> Hidroformilação do terpinoleno ( <b>1</b> ) catalisada por $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$ em diferentes razões de P/Rh, conversão em 8h. ....	33
<b>Figura 12:</b> Hidroformilação do $\gamma$ -terpineno ( <b>2</b> ) catalisada por $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$ em diferentes razões de P/Rh, conversão em 8h. ....	33
<b>Figura 13:</b> Hidroformilação do $\alpha$ -terpineno ( <b>3</b> ) catalisada por $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$ em diferentes razões de P/Rh, conversão em 8h. ....	34
<b>Figura 14:</b> Hidroformilação do terpinoleno ( <b>1</b> ) catalisada por $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$ com diferentes ligantes.....	36
<b>Figura 15:</b> Hidroformilação do $\gamma$ -terpineno ( <b>2</b> ) catalisada por $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$ com diferentes ligantes.....	36
<b>Figura 16:</b> Hidroformilação do $\alpha$ -terpineno ( <b>3</b> ) catalisada por $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$ com diferentes ligantes.....	37
<b>Figura 17:</b> Atribuições dos sinais de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ de RMN para os produtos <b>4</b> , <b>5a</b> e <b>5b</b> ... 40	40
<b>Figura 18:</b> Atribuições dos sinais de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ de RMN para os produtos <b>7</b> e <b>8</b> .....	41
<b>Figura 19:</b> Hidroformilação tandem do $\alpha$ -terpineno ( <b>3</b> ) catalisada por $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$ em diferentes razões de P/Rh, conversão em 10h.....	49

<b>Figura 20:</b> Hidroformilação tandem do $\alpha$ -terpineno ( <b>3</b> ) catalisada por Rh/PPh <sub>3</sub> : Efeito da temperatura. ....	50
<b>Figura 21:</b> Hidroformilação tandem do $\alpha$ -terpineno ( <b>3</b> ) catalisada por Rh/PPh <sub>3</sub> : Efeito da pressão.....	51
<b>Figura 22:</b> Hidroformilação tandem do $\alpha$ -terpineno ( <b>3</b> ) catalisada por [Rh(COD)(OMe)] <sub>2</sub> em diferentes razões de P/Rh, conversão em 8h.....	54
<b>Figura 23:</b> Hidroformilação tandem do $\alpha$ -terpineno ( <b>3</b> ) catalisada por Rh/P(O- <i>o</i> - <sup>t</sup> BuPh) <sub>3</sub> : Efeito da temperatura.....	55
<b>Figura 24:</b> Hidroformilação tandem do $\alpha$ -terpineno ( <b>3</b> ) catalisada por Rh/P(O- <i>o</i> - <sup>t</sup> BuPh) <sub>3</sub> : Efeito da pressão <sup>a</sup> . ....	56
<b>Figura 25:</b> Hidroformilação tandem do $\alpha$ -terpineno ( <b>3</b> ) catalisada por [Rh(COD)(OMe)] <sub>2</sub> com diferentes ligantes. ....	57
<b>Figura 26:</b> Atribuições dos sinais de <sup>1</sup> H e <sup>13</sup> C de RMN para os acetais <b>10</b> e <b>11</b> . ....	59

### LISTA DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1:</b> Reações de hidroformilação, secundárias e paralelas de um alceno. ....	6
<b>Esquema 2:</b> Possíveis reações tandem de um alceno sob condições de hidroformilação.....	12
<b>Esquema 3:</b> Hidroformilação do terpinoleno ( <b>1</b> ). ....	24
<b>Esquema 4:</b> Hidroformilação do $\gamma$ -terpineno ( <b>2</b> ). ....	25
<b>Esquema 5:</b> Hidroformilação do $\alpha$ -terpineno ( <b>3</b> ). ....	25
<b>Esquema 6:</b> Mecanismo proposto para a hidroformilação do $\alpha$ -terpineno ( <b>3</b> ) no sistema catalítico Rh/PPh <sub>3</sub> [13]. ....	27
<b>Esquema 7:</b> Hidroformilação tandem do $\alpha$ -terpineno ( <b>3</b> ). ....	45

### LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Terpenos e suas plantas de origem. ....	8
<b>Tabela 2:</b> Hidroformilação do terpinoleno ( <b>1</b> ), do $\gamma$ -terpineno ( <b>2</b> ) $\alpha$ -terpineno ( <b>3</b> ) catalisada por [Rh(COD)OMe] <sub>2</sub> /PPh <sub>3</sub> <sup>a</sup> . ....	26
<b>Tabela 3:</b> Hidroformilação do terpinoleno ( <b>1</b> ), $\gamma$ -terpineno ( <b>2</b> ) e $\alpha$ -terpineno ( <b>3</b> ) catalisada por [Rh(COD)OMe] <sub>2</sub> /P(O- <i>o</i> - <sup>t</sup> BuPh) <sub>3</sub> <sup>a</sup> . ....	30
<b>Tabela 4:</b> Basicidade $\chi$ e ângulos de cone $\theta$ para os ligantes de P selecionados.....	35
<b>Tabela 5:</b> Hidroformilação do terpinoleno ( <b>1</b> ) catalisada por [Rh(COD)(OMe)] <sub>2</sub> /P(O- <i>o</i> - <sup>t</sup> BuPh) <sub>3</sub> : Efeito da pressão <sup>a</sup> . ....	38

<b>Tabela 6:</b> Hidroformilação tandem do $\alpha$ -terpineno ( <b>3</b> ) catalisada por [Rh(COD)(OMe) <sub>2</sub> ]/PPh <sub>3</sub> <sup>a</sup> .....	47
<b>Tabela 7:</b> Hidroformilação tandem do $\alpha$ -terpineno ( <b>3</b> ) catalisada por [Rh(COD)(OMe) <sub>2</sub> ]/P(O- <i>o</i> - <sup>t</sup> BuPh) <sub>3</sub> <sup>a</sup> .....	52

**LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS**

COD	1,5-ciclooctadieno
P(O- <i>o</i> - <sup>1</sup> BuPh) <sub>3</sub>	tris( <i>o</i> -tercbutilfenil)fosfito
PPh <sub>3</sub>	trifenilfosfina
CG	cromatografia a gás
CG-EM	cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massa
TMS	tetrametilsilano
δ	deslocamento químico
s	simpleto
d	duplete
t	tripleto
dd	duplo duplete
m	multiplete
hep	hepteto
br. S	sinal alargado
m/z	razão massa/carga
RMN	Ressonância magnética nuclear
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy
COSY	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear bidimensional com correlação de deslocamentos químicos homonucleares
HMQC	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear bidimensional com correlação de deslocamentos químicos heteronucleares

## RESUMO

O estudo da hidroformilação dos monoterpenos *para*-mentênicos contendo duplas ligações endocíclicas altamente impedidas estericamente, terpinoleno (**1**),  $\gamma$ -terpineno (**2**) e  $\alpha$ -terpineno (**3**), foi realizado em condições brandas de reação e na presença do precursor catalítico  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})]_2$ . O efeito de conjugação das ligações duplas afetou a reatividade dos substratos **1**, **2** e **3**. O dieno conjugado  $\alpha$ -terpineno pode ser efetivamente hidroformilado no sistema Rh/ $\text{PPh}_3$  na presença de excesso de trifenilfosfina ( $\text{P/Rh}=20$ ), enquanto os dienos não conjugados terpinoleno e  $\gamma$ -terpineno apresentam baixa reatividade em condições semelhantes. Entretanto, na presença do ligante fosfito volumoso,  $\text{P}(\text{O}-o\text{-}^t\text{BuPh})_3$ , a taxa de hidroformilação de todos os substratos aumentou significativamente.

O sucesso da hidroformilação das olefinas endocíclicas pode ser atribuído as propriedades especiais do ligante  $\text{P}(\text{O}-o\text{-}^t\text{BuPh})_3$ . Este ligante apresenta um grande ângulo de cone  $\theta=175^\circ$ , que desfavorece a coordenação de um segundo ligante ao centro metálico. Mesmo em altas razões P/Rh, as espécies cataliticamente ativas predominantes no sistema reacional possuem apenas um fosfito coordenado e o espaço restante na esfera de coordenação do ródio é o suficiente para permitir a entrada da olefina. Além disso, a inserção do CO na ligação Rh-alkil é favorecida, devido à fraca capacidade  $\sigma$ -eletrodadora e forte propriedade  $\pi$ -eletroretiradora desse ligante. Estas características parecem ser as responsáveis por evitar a formação do complexo  $\eta^3$ -alílico de ródio, altamente estável e de baixa reatividade, e, conseqüentemente, evitar a desativação do catalisador, diferentemente do que acontece no sistema Rh/ $\text{PPh}_3$ .

Uma excelente seletividade conjunta para dois ou três aldeídos majoritários foi encontrada para todos os substratos, a qual contabiliza 80-90% do balanço de massa. A mistura desses aldeídos apresenta propriedades organolépticas agradáveis e pode ser utilizada diretamente na composição de fragrâncias.

O estudo da hidroformilação do  $\alpha$ -terpineno (**3**) empregando-se etanol como solvente (hidroformilação tandem) na presença do precursor catalítico  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})]_2$  e ligantes fosforados ( $\text{PPh}_3$  ou  $\text{P}(\text{O}-o\text{-}^t\text{BuPh})_3$ ) apresentou resultados semelhantes ao estudo da hidroformilação dessa olefina em tolueno e na presença do mesmo sistema catalítico Rh/ligante.

Na presença do sistema Rh/ $\text{PPh}_3$ , uma alta taxa de hidroformilação do  $\alpha$ -terpineno em etanol (solvente) em condições brandas foi obtida, com alta seletividade para os produtos de hidroformilação, mas com modesta taxa de formação dos acetais.

Foi observada a estagnação da reação, provavelmente, devido a formação do complexo inativo  $\eta^3$ -alílico de ródio.

Entretanto, as propriedades estéricas e eletrônicas peculiares do ligante volumoso P(O-*o*-<sup>t</sup>BuPh)<sub>3</sub>, permitiu a hidroformilação tandem do  $\alpha$ -terpineno em etanol, usado como solvente, com relativa rapidez e boa seletividade para os produtos de hidroformilação. Uma alta seletividade para os acetais foi encontrada, correspondendo a 75-85% do balanço de massa, sendo que a seletividade total para os produtos derivados da hidroformilação atinge 85-97%. A mistura dos acetais e aldeídos obtida também apresenta propriedades organolépticas interessantes e pode ser empregada na formulação de sabonetes, cosméticos, perfumes, e outros.



## ABSTRACT

The study on the hydroformylation of sterically crowded endocyclic *para*-menthenic terpenes, terpinolene (**1**),  $\gamma$ -terpinene (**2**) and  $\alpha$ -terpinene (**3**), was performed under mild conditions and in the presence of  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})]_2$  as the catalytic precursor. The conjugation of the double bonds significantly affects the reactivity of the substrates **1**, **2** and **3**. The hydroformylation of conjugated diene  $\alpha$ -terpinene can be performed at a reasonable rate using triphenylphosphine as an auxiliary ligand ( $\text{P}/\text{Rh}=20$ ), whereas non-conjugated dienes terpinolene and  $\gamma$ -terpinene has showed an extremely low reactivity in the  $\text{Rh}/\text{PPh}_3$  system. However, in the presence of a very bulky phosphite ligand,  $\text{P}(\text{O}-\textit{o}$ - $\text{tBuPh})_3$ , the rate of the hydroformylation of all three substrates increased significantly.

The success of the hydroformylation of endocyclic alkenes can be attributed to the special properties of  $\text{P}(\text{O}-\textit{o}$ - $\text{tBuPh})_3$ . This ligand presents a large cone angle of  $\theta=175^\circ$ , which disfavors the coordination of a second ligand to the metal center. Even with a large ligand excess, the catalytic active species predominant in the reaction system have only one phosphite coordinated to the metal and the remaining space in the coordination sphere of rhodium is enough to allow the coordination of the olefin. Moreover, the insertion of CO in the Rh-alkyl intermediate is favored due, a weak  $\sigma$ -basicity combined with a strong  $\pi$ -acidity of this ligand. These characteristics seem to be responsible for preventing the formation of the nonreactive  $\eta^3$ -allyl rhodium complexes and, therefore, avoids the catalyst deactivation as it occurs in the  $\text{Rh}/\text{PPh}_3$  system.

An excellent combined selectivity for two or three major aldehydes was found for all three substrates, with these aldehydes accounting for 80-90% of the mass balance for each substrate. The mixture of aldehydes has pleasant organoleptic properties and can be used directly in fragrance compositions.

The study of the hydroformylation/acetalization of  $\alpha$ -terpinene (**3**) in ethanol solutions (tandem hydroformylation) in the presence of  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})]_2$  as the catalytic precursor and phosphorous ligands ( $\text{PPh}_3$  and  $\text{P}(\text{O}-\textit{o}$ - $\text{tBuPh})_3$ ) has shown the results similar to those obtained on the hydroformylation of this olefin in toluene in the presence of the same Rh/ligand catalytic system.

In the presence of the  $\text{Rh}/\text{PPh}_3$  catalytic system, a reasonable rate was obtained under mild conditions; however, the selectivity for acetals was relatively modest. Reaction stagnation at incomplete conversions was observed, probably, due to the formation of inactive  $\eta^3$ -allyl complexes of rhodium.

On the other hand, special electronic and steric properties of  $P(O\text{-}o\text{-}^t\text{BuPh})_3$  allowed to perform the tandem hydroformylation of  $\alpha$ -terpinene at a high rate and with a good selectivity for the hydroformylation products. An excellent selectivity of 75-85% for acetals has been attained, with the total selectivity for the hydroformylation products being 85-97%. The mixture of acetals and aldehydes obtained in this tandem process also has interesting organoleptics properties and can be used in the formulations of soaps, cosmetics, perfumes and others.

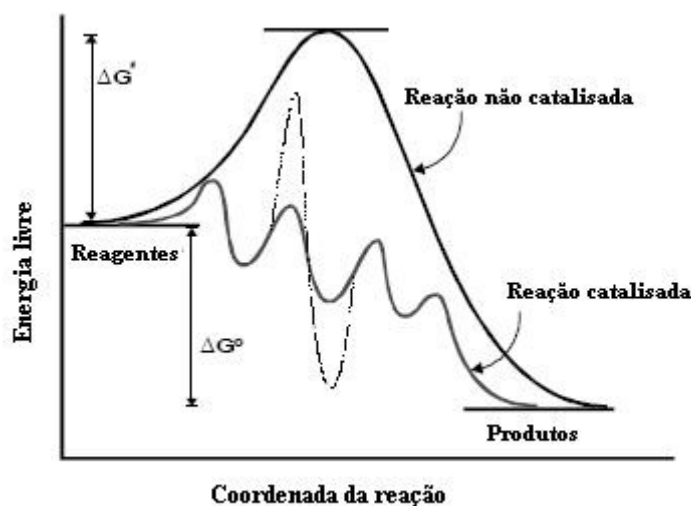
## **1. INTRODUÇÃO**

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. CATÁLISE ORGANOMETÁLICA

A catálise pode ser classificada como homogênea ou heterogênea, dependendo da fase em que se encontram reagentes e catalisadores. Se ambos estão em uma mesma fase, por exemplo, os catalisadores estão presentes como solutos em um solvente que contem também os reagentes, têm-se a catálise homogênea. Se o catalisador encontra-se em uma fase distinta dos reagentes, por exemplo, o catalisador é um sólido e os reagentes estão na fase líquida ou gasosa, têm-se a catálise heterogênea.

O catalisador participa do ciclo catalítico fornecendo um novo caminho para a reação, no qual a energia de ativação numa etapa mais difícil é menor do que na reação não catalítica e é regenerado no fim do ciclo, como é ilustrado pela **Figura 1**.



**Figura 1:** Comparação entre as reações catalítica e não-catalítica.

É desejável que um catalisador, além de proporcionar uma velocidade elevada de uma reação, tenha um tempo de vida longo e que proporcione boa seletividade para os produtos de interesse, resultando em uma quantidade mínima de produtos secundários.

A catálise homogênea é bem atrativa, por que as reações geralmente ocorrem em condições brandas e apresentam altas seletividade e economia atômica, uma vez que é possível obter o produto desejado com a máxima eficiência da utilização dos átomos. Além disso, é possível alterar as características do centro catalítico, pela

mudança das propriedades estéricas e eletrônicas dos ligantes e mudança do solvente. Entretanto, sua aplicação industrial é limitada devido à dificuldade de recuperação do catalisador, que pode demandar um elevado gasto energético e econômico. Ainda assim, esse tipo de processo catalítico tem sido considerado atraente pela possibilidade de envolvimento das novas matérias-primas de valor econômico menor, minimização do número de etapas do processo e obtenção de uma excelente economia atômica (o máximo de seletividade e mínima geração de subprodutos e rejeitos) [1-3].

## 1.2. PRODUTOS DE QUÍMICA FINA

Diferentemente das “*commodities*”, o seguimento de Química Fina é identificado pela produção de manufaturados em menor escala e com alto valor agregado. Frequentemente, seu valor de venda supera em mais de 100%, quando comparado com o seu custo de produção [3].

Os produtos de Química Fina são empregados em distintos setores da indústria química. Alguns exemplos são: cosméticos, aromas e fragrâncias, defensivos agrícolas, agroquímicos, materiais fotográficos, aditivos para alimentos, produtos farmacêuticos, entre outros [5-21].

Catalisadores homogêneos à base de metais de transição são os mais adequadamente usados por esse setor, pois permitem obter uma melhor seletividade e alto grau de pureza dos produtos de interesse, qualidades desejáveis para os manufaturados da Química Fina, que são compostos estruturalmente mais complexos [3].

## 1.3. A QUÍMICA FINA NO BRASIL

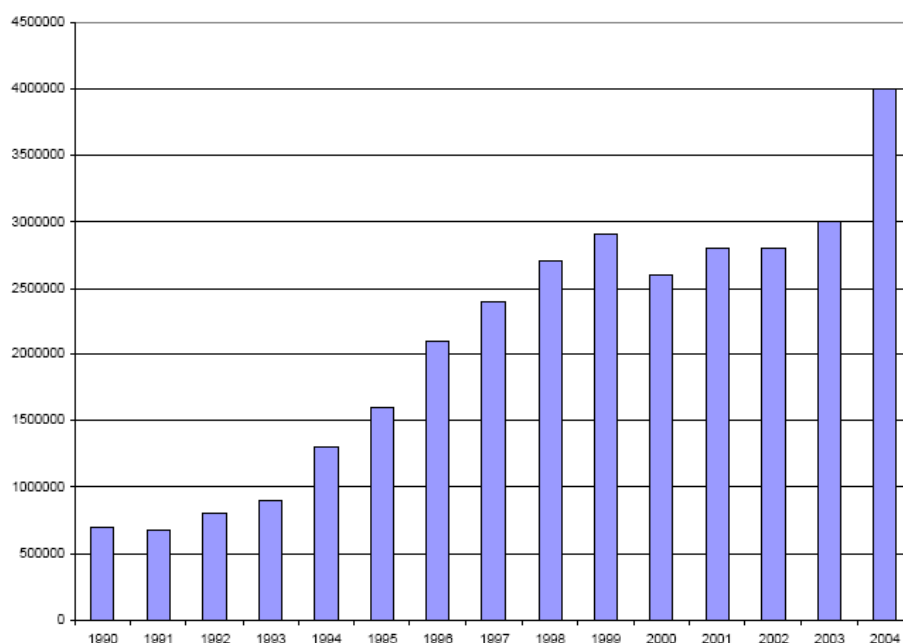
O número de empresas ligadas ao setor de Química Fina atuantes no Brasil era bem reduzido até o final da década de 70. Empresários brasileiros inicialmente vinculados às áreas de venda em laboratórios multinacionais foram os fundadores dos primeiros laboratórios farmacêuticos nacionais [22].

O parque petroquímico nacional foi desenvolvido com grande êxito no final dos anos 70, devido à política pública de substituição de importações implementada pelos militares, a qual protegia o mercado interno de novos investimentos, segundo o modelo de tripartite de substituição de importações [22].

Baseado no sucesso alcançado por essa política, os anos seguintes da década de 80 foram marcados por um grande desenvolvimento de programas de incentivo à industrialização na área de Química Fina no Brasil. Foram promovidos investimentos que atingiram valores acumulados próximos de um bilhão de dólares entre os anos de 1984 e 1990, graças ao apoio financeiro do governo para o desenvolvimento tecnológico via Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) e para projetos industriais via Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES) [22].

Entretanto, no começo dos anos 90 o governo federal deu início à abertura comercial, sem prever a adaptação das indústrias à nova situação de mercado. Esta atitude gerou o declínio da indústria brasileira, e somente no setor de Química Fina 1096 unidades produtivas foram fechadas e 355 projetos de desenvolvimento foram cancelados [22].

No período de 1994 a 1999, com a forte valorização do real em relação ao dólar, houve um aumento significativo do déficit na balança comercial no setor da Química Fina nacional, o que promoveu o sucateamento das indústrias existentes. E no ano de 2004, ocorreu uma nova retomada da aceleração desse déficit, como pode ser observado na **Figura 2**.

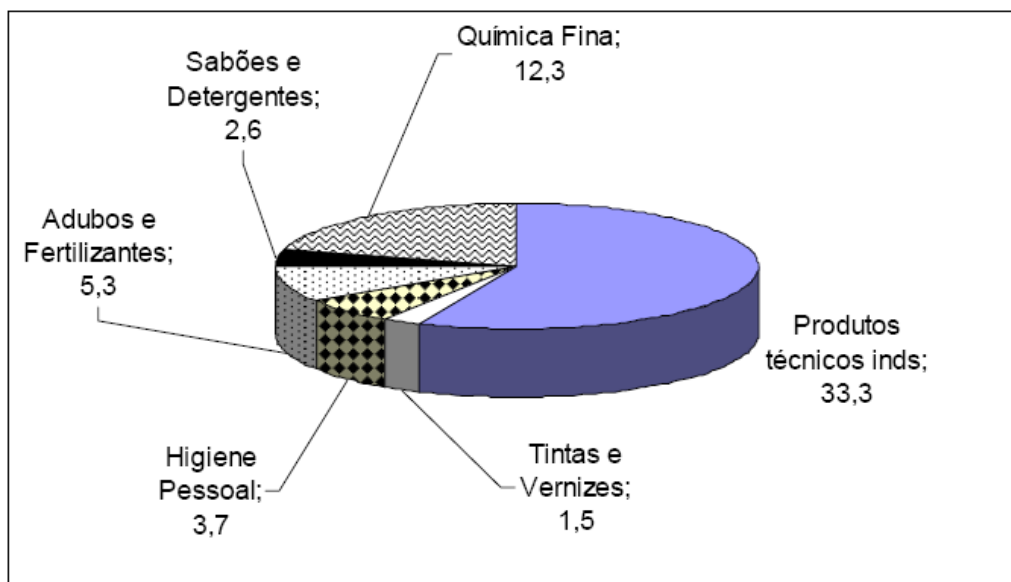


**Figura 2:** Déficit da balança comercial do setor de Química Fina nacional (US\$) em 2004 [22].

Desde 2002 o governo adota uma nova política industrial em parceria com o setor privado, visando implantar no país uma indústria moderna e competitiva internacionalmente de maneira efetiva e consistente. Políticas públicas tentam

promover o crescimento da indústria brasileira baseadas em inovações tecnológicas, com ênfase em empresas produtivas de segmentos estratégicos no Brasil, com o intuito de melhorar a balança comercial do setor [22].

A **Figura 3** apresenta os setores industriais mais expressivos da indústria química nacional. Somente o segmento de Química Fina correspondeu a 21% do faturamento do complexo industrial brasileiro (US\$12,3 bilhões em US\$58,7 bilhões) em 2004. As empresas ligadas a esse setor fabricam uma gama de variedade de produtos essenciais às atividades humanas, com elevado conteúdo tecnológico e valor agregado, tais como fármacos, medicamentos, vacinas, defensivos agrícolas e animais, catalisadores industriais, corantes, aditivos e demais especialidades da Química Fina.



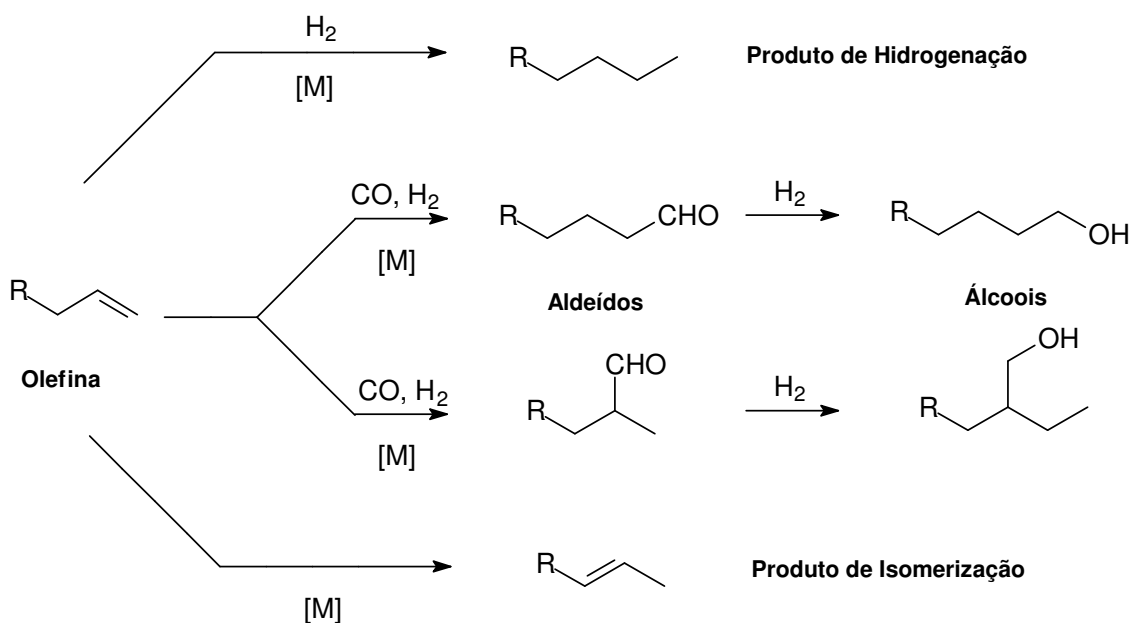
**Figura 3:** Faturamento da indústria química brasileira (US\$ bilhões) em 2004 [22].

A Associação Brasileira das Indústrias de Química Fina, Biotecnologia e suas Especialidades – ABIFINA – é a entidade atualmente responsável pelos seguintes setores de Química Fina no país: defensivos agrícolas, fármacos e medicamentos, vacinas, defensivos animais, catalisadores e aditivos, corantes e pigmentos orgânicos e intermediários de síntese.

#### 1.4. ASPECTOS GERAIS DA HIDROFORMILAÇÃO

A reação de hidroformilação consiste na adição de hidrogênio e de um grupo formil aos carbonos de uma dupla ligação, na presença de um catalisador, resultando em um aldeído com um carbono adicional em relação ao alceno de partida. Essa reação foi descoberta acidentalmente em 1938 pelo cientista alemão Otton Roelen (1897-1993) quando trabalhava com a reação de Fischer-Tropsch – a reação entre o monóxido do carbono e hidrogênio. Ele observou que uma quantidade apreciável de aldeídos e cetonas foi produzida, enquanto tentava aumentar a cadeia carbônica das olefinas inicialmente formadas e, por isso, essa reação também é conhecida como Processo Oxo ou Reação de Roelen [2-4].

A reação de hidroformilação é uma relevante ferramenta na síntese de aldeídos e intermediários de interesse para a indústria de Química Fina [5-21]. Dois aldeídos podem ser formados por essa reação: o linear (*n*-aldeído), o qual é formado pela adição do grupo formil ao carbono terminal; e o ramificado (*iso*-aldeído), que é obtido pela adição do grupo formil ao carbono secundário. Outras reações secundárias e paralelas podem ocorrer concomitantes com a hidroformilação e resultar nos seguintes intermediários: álcoois, ácidos carboxílicos, acroleínas, dióis, acetais, éteres, e outros compostos [2-4]. O **Esquema 1** ilustra as reações secundárias e paralelas que podem ocorrer simultaneamente com a hidroformilação.



**Esquema 1:** Reações de hidroformilação, secundárias e paralelas de um alceno.



A seletividade e atividade da reação de hidroformilação são dependentes da natureza do substrato, do catalisador e do solvente. Complexos de cobalto e de ródio, modificados ou não por ligantes fosforados, são os catalisadores mais comumente empregados na hidroformilação. Pequenas mudanças podem ser provocadas na estrutura do catalisador com o intuito de direcionar a reação para a formação do produto desejado. Por exemplo, a razão molar aldeído linear/aldeído ramificado pode ser alterada em função das propriedades eletrônicas e estéricas do ligante auxiliar [3,5,14,23-26].

### 1.5. HIDROFORMILAÇÃO DE OLEFINAS

A hidroformilação de olefinas é um versátil método de síntese de inúmeros compostos de grande importância comercial para a indústria de Química Fina. Aldeídos são substâncias que apresentam grande aplicação na referida indústria e a partir deles outros derivados oxigenados relevantes podem ser obtidos como álcoois, ácidos carboxílicos, acroleínas, dióis, acetais, éteres, entre outros. Muitos destes compostos apresentam propriedades organolépticas interessantes, ou seja, cheiro e aroma agradáveis ao olfato e paladar, respectivamente, podendo ser usados em cosméticos, fragrâncias, defensivos agrícolas, aditivos para alimentos, aditivos para polímeros e produtos farmacêuticos [5-21].

Por exemplo, a empresa BASF possui a patente da síntese do intermediário chave na preparação do  $\delta$ -Damascone a partir da hidroformilação do  $\beta$ -isoforeno. O  $\delta$ -Damascone é uma fragrância floral-amadeirada usada em sabonetes, xampus, espuma de banho, e outros, produzida pelo processo de hidroformilação catalisada por complexos de ródio, em condições extremamente drásticas de reação (temperatura e pressão elevadas) [15].

O aldeído obtido através da hidroformilação do 2-careno produz um intermediário importantíssimo para a síntese do Spirambreno, substância com um aroma característico âmbar amadeirado, que é o principal composto presente no perfume da grife Kenzo pour Home (Kenzo 1991) e Ouï Non (Kookai 1993) [16]. A hidroformilação do 2-careno foi realizada sob condições brandas de reação (80 °C e 80 atm) na presença de catalisadores de ródio modificados com o ligante volumoso tris(*o*-tercbutilfenil)fosfite em trabalho anterior do nosso grupo de pesquisa [12].

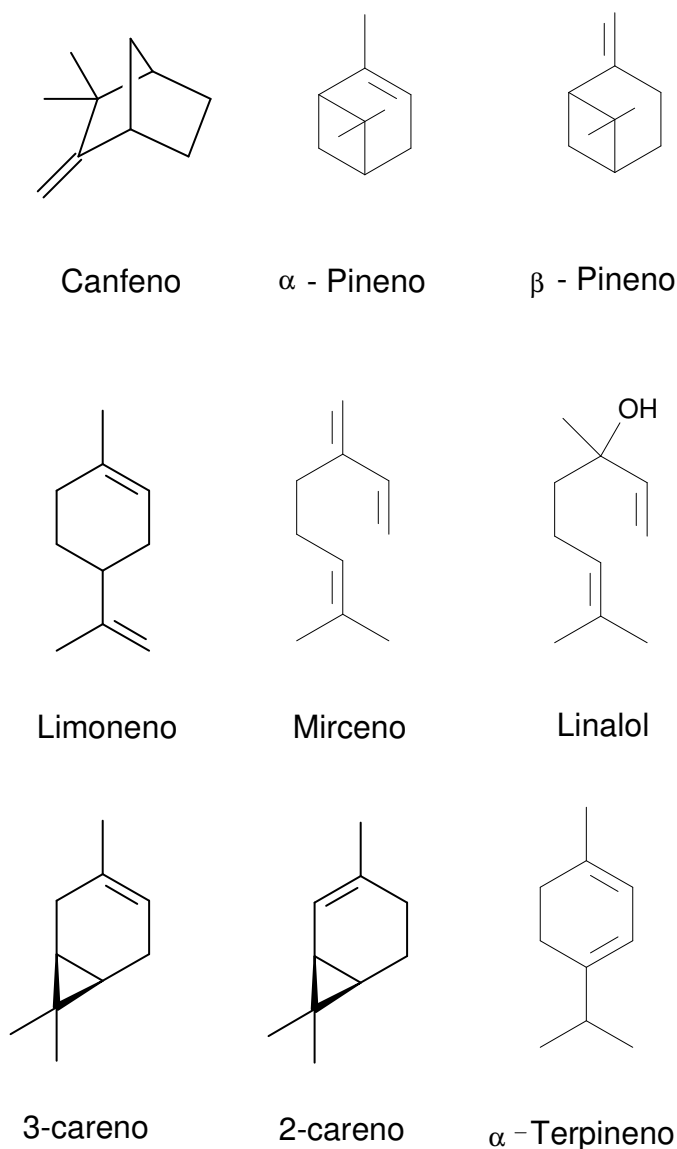
Terpenos são os principais constituintes dos óleos essenciais e sua funcionalização é uma relevante rota de agregação de valor a essas matérias-primas renováveis, baratas e abundantes na flora brasileira [5,7,27]. A **Tabela 1** apresenta alguns terpenos e suas plantas de origem.

**Tabela 1:** Terpenos e suas plantas de origem.

TERPENOS	PLANTAS DE ORIGEM
Careno	Terebentina
Citronelal	Citronela, eucalipto
Eugenol	Cravo
Geraniol	Gerânio
Limoneno	Limão, laranja
Linalol	Lavanda
Mentol	Hortelã
Pinenos	Coníferas, terebentina

Existe uma vasta literatura que relata as transformações catalíticas de terpenos e seus derivados em valiosos produtos químicos. A hidroformilação de monoterpenos (classe de terpenos com 10 unidades de carbono - C<sub>10</sub>) tem sido extensivamente investigada por nosso Grupo de Catálise da UFMG [10-14,16-20]. Por exemplo, o linalol apresenta odor agradável de açucena e é um intermediário relevante na síntese de vitaminas e fragrâncias. Sua hidroformilação foi conseguida na presença de complexos de ródio e ligante auxiliar tris(*o*-tercbutilfenil)fosfito, em condições brandas de reação (80 °C e 80 atm). Uma escolha adequada das condições reacionais permitiu obter os isômeros do hemiacetal formado com 95% de quimio e 85% de estereoseletividade [11].

A **Figura 4** mostra alguns dos monoterpenos cuja hidroformilação já foi estudada por nosso grupo.



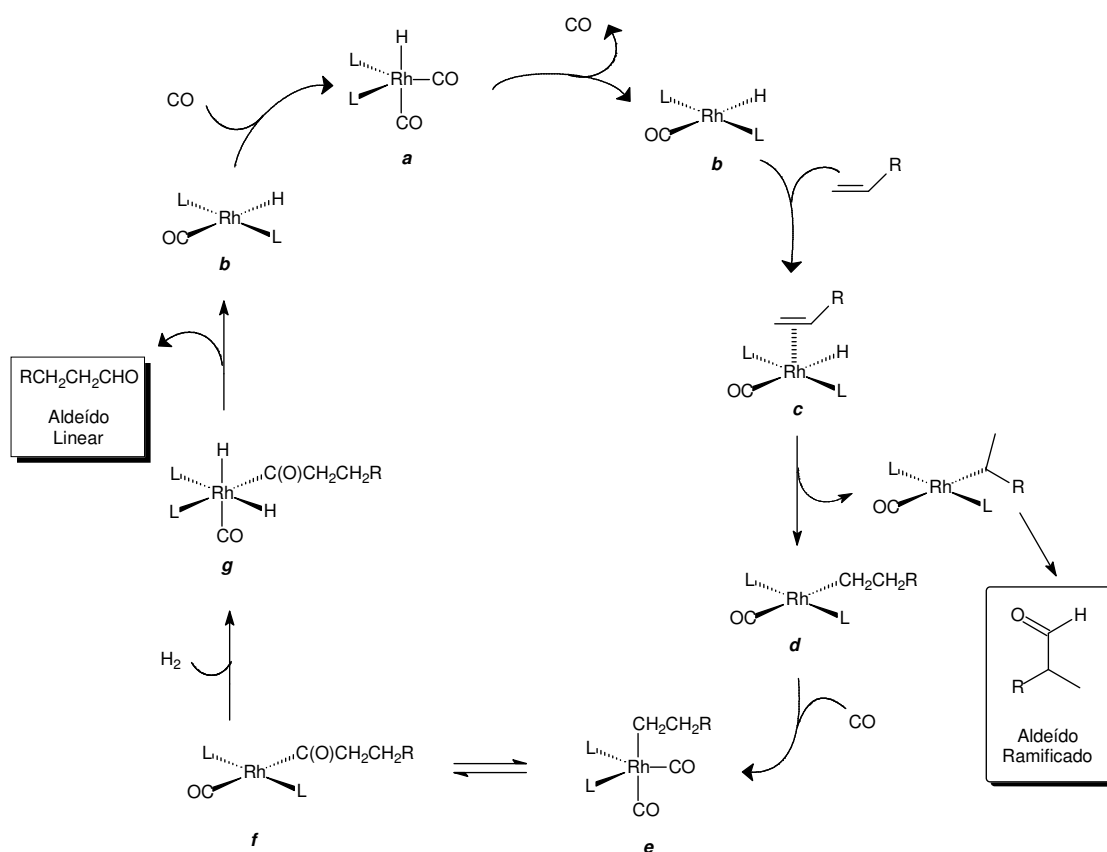
**Figura 4:** Alguns compostos monoterpênicos.

## 1.6. MECANISMO DE HIDROFORMILAÇÃO

O mecanismo dissociativo (**Figura 5**), é o mais amplamente aceito para descrever as etapas do ciclo catalítico da reação de hidroformilação [23] e está relatado a seguir.

Um ligante (L) dissocia-se a partir do catalisador para formar um complexo quadrático plano **b**, com 16 elétrons. Na sequência, ocorre a coordenação do alceno ao centro metálico, preferencialmente na posição equatorial [14], levando a formação do complexo  $\pi$ -olefínico **c**. Posteriormente, ocorre a etapa da inserção da dupla ligação do substrato na ligação metal-hidreto, formando um novo complexo Rh-alkil quadrático planar **d**. Esta adição pode seguir a regra de Markovnikov (adição do

hidrogênio ao carbono mais estável) ou anti-Markovnikov (adição do hidrogênio ao carbono menos estável) e é a etapa que define a regioseletividade da reação. Subseqüente, o complexo **d** reage com uma molécula de CO, formando o complexo **e** de geometria trigonal bipiramidal, com o grupo acil ocupando a posição axial [23]. É relevante ressaltar que em baixas condições de pressão de CO e altas temperaturas, o complexo **d** pode sofrer reação de  $\beta$ -eliminação do hidrogênio, levando à isomerização ou à regeneração do substrato [20,23,28]. Ligantes fosforados previnem a reação de  $\beta$ -eliminação, quando estão presentes em excesso [23]. A seguir, o complexo **e** pode sofrer inserção migratória de um dos ligantes CO na ligação Rh-álquil, levando ao intermediário quadrático planar **f**. Então, este complexo **f** sofre a reação de hidrogenólise, via adição oxidativa, formando primeiramente o intermediário octaédrico **g**, para em seguida liberar o aldeído, via redução oxidativa, e regenerar a espécie catalítica, a qual participará de um novo ciclo catalítico.



**Figura 5:** Mecanismo dissociativo proposto para a reação de hidroformilação.

Precursor catalítico, estrutura do substrato, temperatura e pressões parciais de CO e H<sub>2</sub> são alguns dos fatores que afetam a regio e a quimiosseletividade da reação de hidroformilação de olefinas, em presença de catalisadores de complexos de ródio [23].

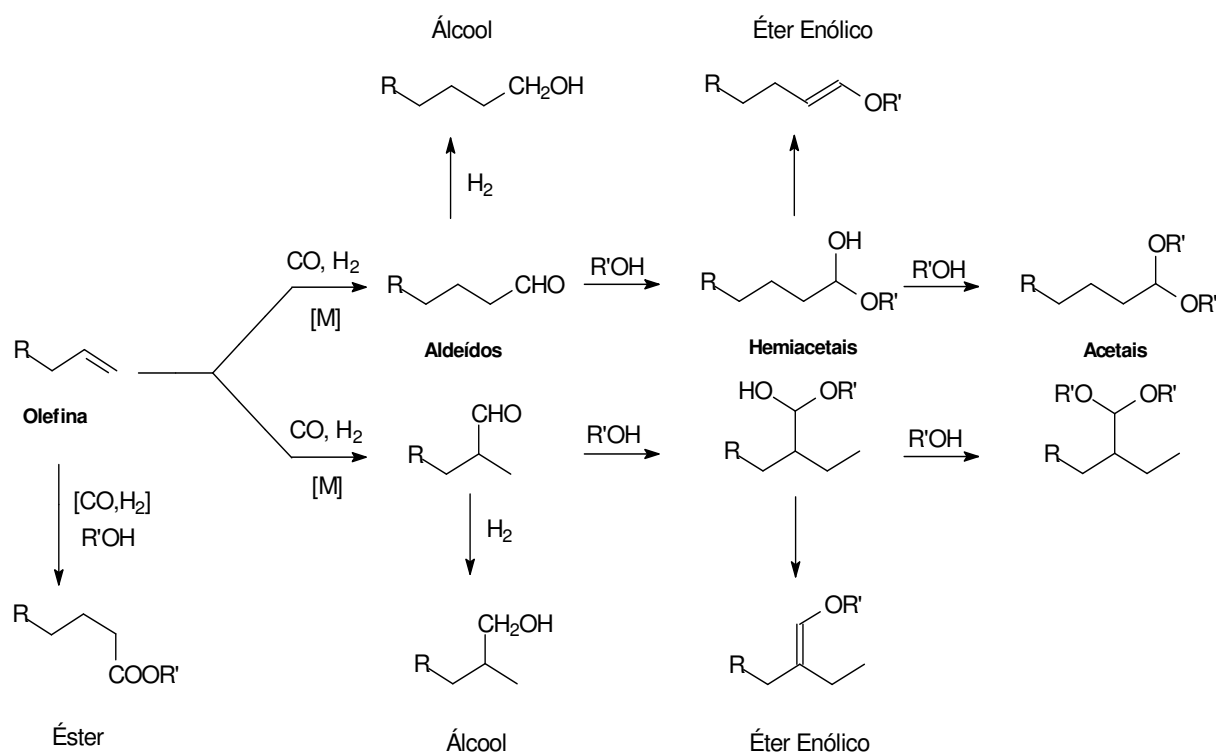
Os precursores catalíticos mais empregados neste tipo de reação são: Rh<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>; [Rh(CO)<sub>2</sub>(Cl)]<sub>2</sub>; [Rh(CO)<sub>2</sub>(acac)]<sub>2</sub>; [Rh(COD)(OAc)]<sub>2</sub>; e em todos eles a espécie cataliticamente ativa presente é [HRh(CO)<sub>3</sub>] [23].

Substratos vinílicos não sofrem isomerização para alcenos com duplas ligações internas, pois não apresentam hidrogênio na posição α em relação à dupla ligação. Em contrapartida, os substratos alílicos apresentam α - hidrogênio e a dupla ligação pode migrar para posições internas e formar pelo menos dois outros isômeros e, conseqüentemente, produtos destes isômeros. Em altas temperaturas, a reação de hidroformilação desses substratos compete com a reação de isomerização [23].

### 1.7. HIDROFORMILAÇÃO TANDEM

Aldeídos obtidos através da reação de hidroformilação normalmente não são os produtos finais. Por causa da versatilidade química do grupo aldeído, este pode sofrer redução, oxidação, ou outras reações para formar novos produtos relevantes para a indústria de Química Fina, como álcoois, aminas, ácidos carboxílicos, acetais, ésteres, e muitos outros [29].

A reação de hidroformilação seguida por reação de acetalização (“hidroformilação tandem”) realizadas no mesmo reator (“*one-pot*”) representa um caminho de síntese de acetais. A formação de acetais sob condições de hidroformilação é obtida pela adição do álcool (usado como solvente ou co-solvente) ao aldeído, como frequentemente usado em síntese orgânica [29-33]. Hemiacetais, éteres enólicos e ésteres também podem ser formados nas condições de hidroformilação tandem (**Esquema 2**).



**Esquema 2:** Possíveis reações tandem de um alceno sob condições de hidroformilação.

Dentro do contexto de catálise, o processo “tandem” foi definido como sendo aquele no qual realiza-se mais de uma transformação catalítica em um mesmo sistema reacional, onde o produto gerado em um dos ciclos é o substrato para o ciclo seguinte [34-36].

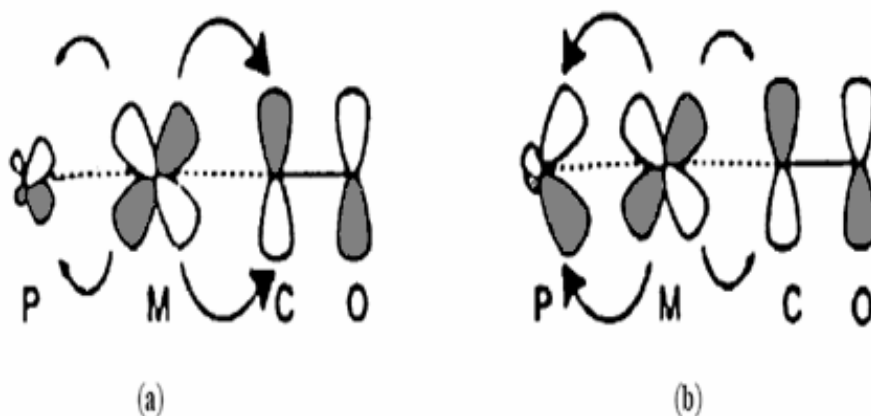
A hidroformilação tandem tem despertado tanto interesse acadêmico quanto industrial, por permitir que sínteses complexas sejam realizadas mais facilmente, uma vez que etapas de isolamento de intermediários não são mais necessárias pelo processo “one-pot” [34-36].

## 1.8. LIGANTES AUXILARES

Catalisadores de ródio modificados com ligantes fosforados fornecem uma oportunidade de melhorar a regioseletividade da hidroformilação e de minimizar as indesejáveis reações paralelas de hidrogenação e de isomerização [6,21,23,25,26,36].

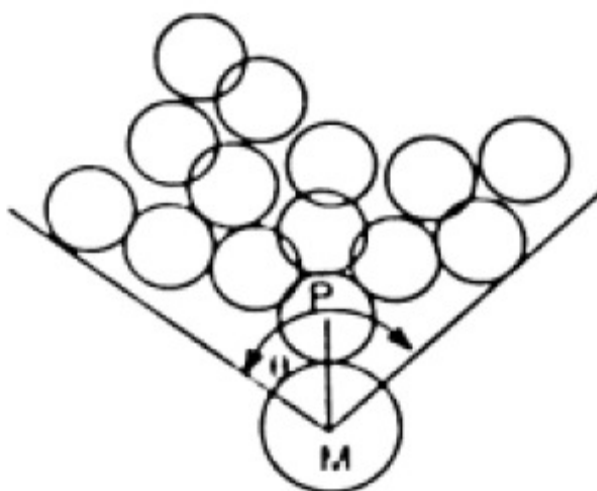
Propriedades eletrônicas e estéricas são determinantes para avaliar os efeitos dos ligantes fosforados sob os centros metálicos. O parâmetro  $\chi$  avalia as propriedades aceptoras e doadoras de elétrons nesses ligantes quando ligados ao centro metálico, e sua medida é baseada na frequência de estiramento simétrico das

carbonilas no complexo  $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$ . Altos valores de  $\chi$  indicam uma menor basicidade dos ligantes e, portanto, uma forte tendência  $\pi$ -aceptora (forte retro-doação), deslocando a frequência de estiramento CO para número de onda maior ((b) da **Figura 6**). Baixos valores de  $\chi$  apontam forte tendência  $\sigma$ -doadora dos ligantes, que possuem maior basicidade, deslocando a frequência de estiramento CO para número de onda menor ((a) da **Figura 6**) [14,23,44].



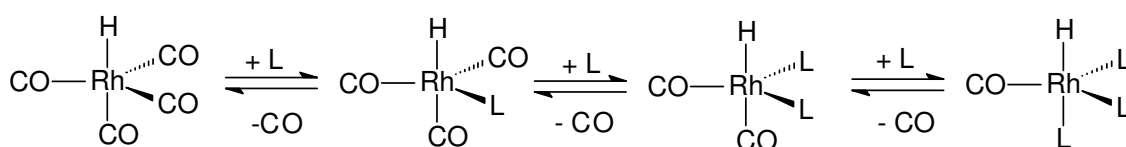
**Figura 6:** (a) Forte retro-doação do CO, lidera a baixa frequência de estiramento da carbonila, menor valor de  $\chi$ . (b) Fraca retro-doação do CO, lidera a frequência de estiramento mais alta da carbonila, maior valor de  $\chi$ .

Efeitos estéricos estão relacionados com o ângulo do cone  $\theta$ . Para ligantes monodentados ele é definido como sendo o ângulo obtido a partir de  $2,28 \text{ \AA}$  do centro do átomo P, como está representado na **Figura 7** [23]. Um ligante com ângulo de cone maior gera um maior impedimento estérico no centro metálico.



**Figura 7:** Medida do ângulo de cone  $\theta$ .

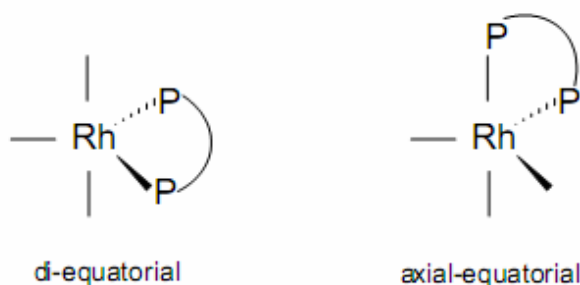
A **Figura 8** mostra que diferentes espécies de ródio cataliticamente ativas podem estar presentes na mistura reacional, pois existe um equilíbrio entre as espécies que contêm o centro metálico ligado a nenhum, um, dois ou três ligantes modificadores. A composição da mistura de equilíbrio é dependente de alguns fatores, como natureza e concentração do ligante, temperatura e pressão. Por exemplo, ligante com ângulo de cone pequeno e presente em altas concentrações, favorece a formação de espécies catalíticas com mais de um ligante auxiliar coordenado ao centro metálico [23].



**Figura 8:** Equilíbrio entre as espécies catalíticas da hidroformilação catalisada por complexos de ródio.

Diferentes seletividades para os aldeídos linear e ramificado são encontradas na presença de ligantes fosforados bidentados. Dependendo do seu ângulo de quelação, podem formar complexos com o ródio do tipo di-equatorial (ângulo de cone próximo de  $120^\circ$ ) ou axial-equatorial (ângulo de cone próximo de  $90^\circ$ ), favorecendo assim a formação de aldeído linear e aldeído ramificado, respectivamente [14,26]. A

**Figura 9** apresenta as posições de ligação dos ligantes bidentados.



**Figura 9:** Posição de ligação dos ligantes bidentados.



## **2. OBJETIVOS**

## 2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é desenvolver novos métodos baseados na catálise homogênea para a síntese de produtos de interesse comercial da indústria de Química Fina (em especial, fragrâncias e aromas) e intermediários sintéticos. Como substratos foram utilizados matérias-primas renováveis, de baixo custo e abundantes no Brasil da classe dos monoterpenos.

Esta dissertação representa uma continuidade dos estudos do nosso grupo de pesquisa na área de aplicação de catálise homogênea por complexos de metais de transição na Química Fina [10-14,16-20,37,38].

O objetivo específico deste trabalho é estudar a reação de hidroformilação catalisada por complexos de ródio dos seguintes monoterpenos *para*-mentênicos, contendo duplas ligações endocíclicas altamente impedidas estericamente: terpinoleno,  $\alpha$ -terpineno e  $\gamma$ -terpineno, usando como solventes tolueno e etanol.

### **3. PARTE EXPERIMENTAL**

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1. REAGENTES COMERCIAIS

##### Substratos

- Terpinoleno, 97%. *Aldrich*.
- $\alpha$ -Terpineno, 97%. *Aldrich*.
- $\gamma$ -Terpineno, 97%. *Aldrich*.

##### Ligantes Fosforados

- Trifenilfosfina, 99%. *Strem Chemicals*.

##### Solventes

Tolueno foi purificado sob refluxo por 8 horas com sódio/benzofenona, destilado em atmosfera de argônio e armazenado em vidraria apropriada.

Etanol foi purificado com raspas de magnésio (2 g) e iodo (0,4 g). Após a formação de etóxido de sódio (precipitado branco) na solução, a mesma ficou sob refluxo por 5 horas. Etanol foi destilado sob atmosfera de argônio e armazenado em vidraria apropriada.

- Clorofórmio, 99,5%. *Synth*.
- Etanol, 99 %. *Synth*.
- Hexano, 98,5 %. *Synth*.
- Metanol, 99 %. *Reagen*.
- Pentano, 99 %. *Reagen*.
- Tolueno, 99,5%. *Synth*.

#### 3.2. REAGENTES NÃO-COMERCIAIS

**Síntese do complexo bis[( $\mu$ -cloreto)(1,5-ciclooctadieno)ródio(I)],  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{Cl})]_2$**

Este complexo foi obtido segundo procedimento similar descrito na literatura [39].

Um balão de três bocas foi conectado a um condensador de refluxo, acoplado a uma linha de argônio. Sob atmosfera inerte foram adicionados  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (1,5 mmol), 5,0 mL de uma mistura etanol-água desoxigenada (5:1) e 0,6 mL de 1,5-ciclooctadieno – COD – (1,5 mmol). A mistura foi agitada magneticamente e deixada sob refluxo por 18 horas a  $80^\circ\text{C}$ . O produto foi separado em um funil de vidro sinterizado e lavado com três porções de 10 mL de pentano, para eliminação do COD e, posteriormente, com porções de 10 mL de uma mistura metanol-água (1:5), até que não fossem mais encontrados resíduos de íons cloreto. Os cristais obtidos de coloração alaranjada foram secados a vácuo, obtendo-se rendimento de 90% do produto.

#### **Síntese do complexo bis[(1,5-ciclooctadieno)( $\mu$ -metoxi)ródio(I)], $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})]_2$**

Este produto foi obtido segundo procedimento semelhante ao descrito na literatura [40].

Em vidraria do tipo Schlenk, sob atmosfera de argônio, foram adicionados  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (0,50g) e 15 mL de diclorometano seco e desaerado, formando uma solução de coloração alaranjada. A esta solução, foram adicionados 10 mL de uma solução 0,20 mL de KOH em metanol, observando a mudança de coloração para amarelo claro. Depois de 30 minutos sob agitação, evaporou-se o solvente, a vácuo. O produto foi separado em um funil de vidro sinterizado e lavado com três porções de 10 mL de água e, em seguida, com 15 mL de metanol, para remoção de íons cloreto. Os produtos foram secos à vácuo durante 2 horas. Obteve-se rendimento de 98% de um pó amarelado.

#### **Síntese do ligante fosforado tris(*o*-tercbutilfenil)fosfito, $\text{P}(\text{O}-o\text{-}^t\text{BuPh})_3$**

A síntese do ligante não comercial  $\text{P}(\text{O}-o\text{-}^t\text{BuPh})_3$  foi obtida por procedimento semelhante descrito na literatura [36] e está relatado a seguir.

Um balão de três bocas foi conectado a um condensador de refluxo, acoplado a uma linha de argônio. Sob atmosfera inerte foi preparada uma solução com 2-tercbutilfenol (0,15 mol), tricloreto de fósforo (0,050 mol), trietilamina (0,0050 mol) e tolueno (25 mL), sob refluxo constante e temperatura de  $100^\circ\text{C}$ . Após agitação por 24 horas o solvente foi evaporado sob vácuo. O  $\text{P}(\text{O}-o\text{-}^t\text{BuPh})_3$  foi utilizado após purificação por coluna cromatográfica preparativa de sílica gel, tendo como eluente uma mistura de hexano e clorofórmio (30% de clorofórmio).

### 3.3. TESTES CATALÍTICOS

Todas as montagens dos testes reacionais e reagentes sensíveis ao ar foram manipulados em atmosfera inerte em uma linha dupla de vácuo e argônio acoplada à vidraria do tipo Schlenk, em autoclave de aço inox ou em recipiente do tipo *glove bag*.

As reações foram realizadas em autoclave de aço inoxidável de 100 mL, equipada com amostrador para acompanhamento periódico da reação. Foram colocados nesta autoclave o complexo de ródio, o substrato, o ligante fosforado e o solvente. A mesma foi pressurizada com uma mistura de CO/H<sub>2</sub> (gás de síntese) e colocada em banho de silicone termostaticado, sob agitação magnética constante, segundo o tempo especificado nas tabelas. Em determinados intervalos de tempo, alíquotas foram retiradas e analisadas por cromatografia gasosa. Após o término da reação, a autoclave foi resfriada à temperatura ambiente e despressurizada lentamente em capela equipada com exaustor, para retirada do gás de síntese.

### 3.4. IDENTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS

Os produtos formados foram isolados por cromatografia em coluna usando hexano e clorofórmio ou a mistura deles como eluentes. A identificação dos mesmos foi realizada por cromatografia a gás (CG), cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) e ressonância magnética nuclear (RMN).

Nos Capítulos 4 e 5 encontram-se a caracterização completa dos produtos obtidos ou seus derivados.

### 3.5. INSTRUMENTAÇÃO

#### **Análises cromatográficas**

Cromatógrafo a gás SHIMADZU GC-17A.

*Laboratório de Catálise Organometálica, Departamento de Química / UFMG.*

- Coluna capilar polar Carbowax 20M.
- Detector de ionização em chama.

*Programa de utilização*

- Temperatura inicial: 80°C em isoterma por 4 minutos.
- Rampa de aquecimento: 10°C por minuto.
- Temperatura final: 220°C em isoterma por 4 minutos.
- Temperatura do injetor: 250°C.
- Temperatura do detector: 280°C.
- Pressão Total: 40 KPa.

**Espectrometria de massas acoplada à cromatografia gasosa**

Espectrômetro SHIMADZU QP2010 - PLUS.

*Laboratório de Catálise Organometálica, Departamento de Química / UFMG.*

- Método de ionização: impacto eletrônico à 70 eV.
- Coluna capilar apolar RTx ® - 5MS.

*Programa de utilização*

- Temperatura inicial: 80°C em isoterma por 4 minutos.
- Rampa de aquecimento: 10°C por minuto.
- Temperatura final: 220°C em isoterma por 4 minutos.
- Temperatura do injetor: 250°C.
- Temperatura do detector: 280°C.
- Pressão Total: 40 KPa
- Split 1:5, gás de arraste - He.

**Espectrometria de ressonância magnética nuclear**

Espectrômetro Bruker DRX-400 Avance.

*Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear – LAREMAR, Departamento de Química / UFMG.*

- Padrão interno: Tetrametilsilano.
- Solvente: CDCl<sub>3</sub>, 99,9%. *Aldrich.*
- Software: ACD/CNMR (programa de simulação de espectros).

Os espectros de ressonância magnética nuclear foram obtidos pelas técnicas de análise de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, DEPT, COSY, NOESY e HMQC.

**4. RESULTADOS E DISCUSSÕES /  
HIDROFORMILAÇÃO DE MONOTERPENOS  
*PARA-MENTÊNICOS***



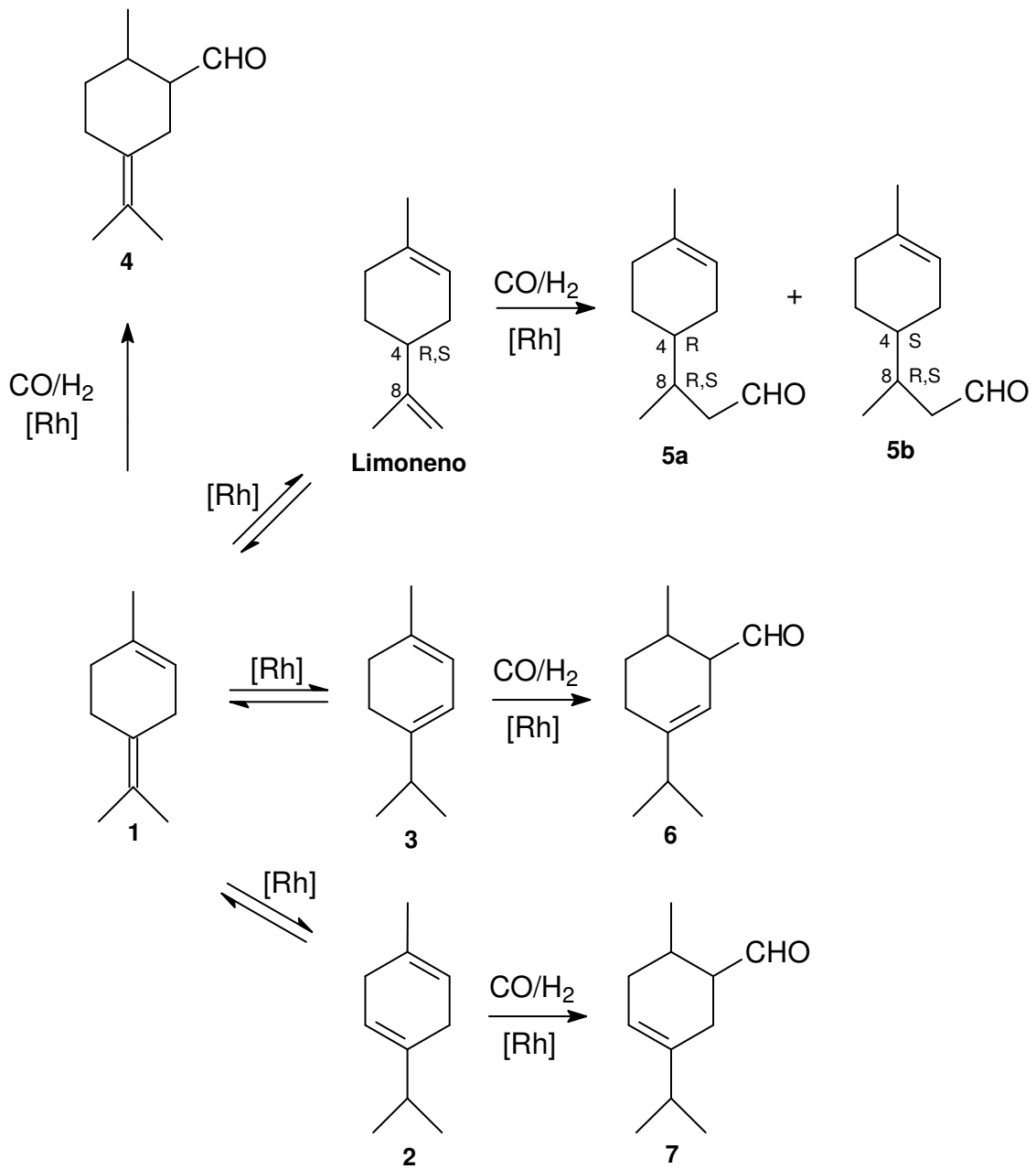
#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES / HIDROFORMILAÇÃO DE MONOTERPENOS *PARA*-MENTÊNICOS

A hidroformilação de monoterpênos é intensivamente discutida na literatura, todavia a maior parte dos trabalhos relata as reações de monoterpênos contendo duplas ligações exocíclicas terminais, como por exemplo, limoneno, canfeno e  $\beta$ -pineno [12,13]. São escassas as informações sobre a hidroformilação de compostos monoterpênicos endocíclicos como  $\alpha$ -pineno, 2-careno e 3-careno, por serem bem menos reativos quando comparados com seus isômeros exocíclicos [12,13]. Contudo, em trabalhos anteriores do Grupo de Catálise da UFMG, foi demonstrado que eles também podem ser hidroformilados em condições relativamente brandas, desde que ligantes fosforados especiais sejam utilizados [12,13].

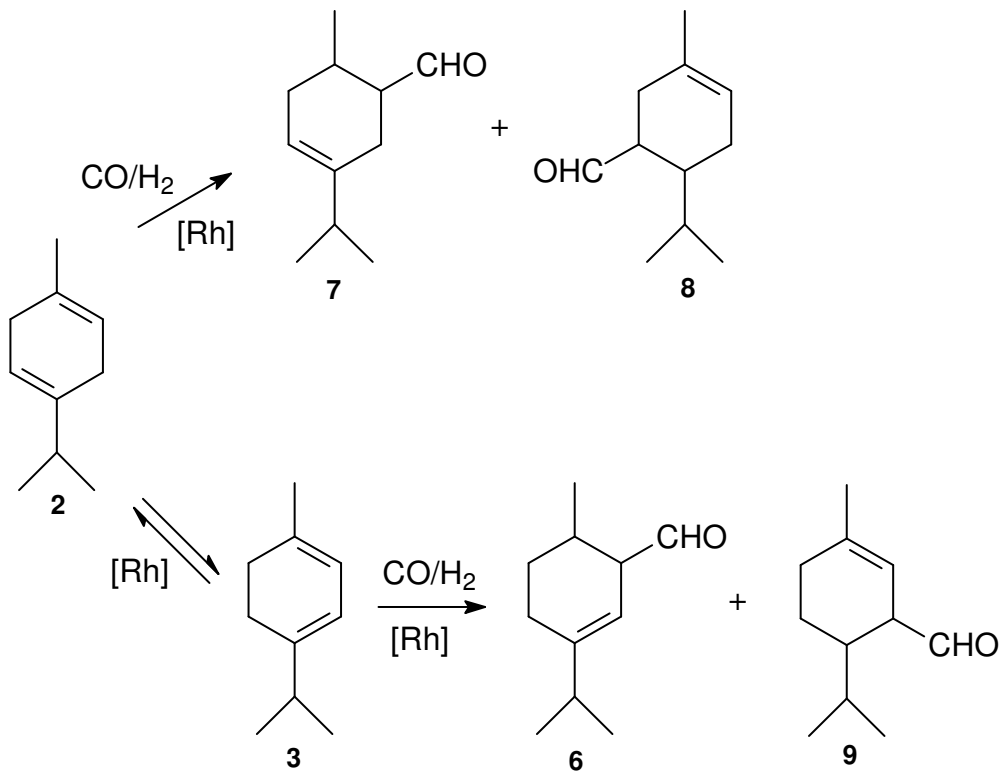
No presente trabalho, estudos de hidroformilação das olefinas terpinoleno (**1**),  $\gamma$ -terpineno (**2**) e  $\alpha$ -terpineno (**3**), compostos monoterpênicos com pelo menos uma dupla ligação endocíclica, foram realizados em condições brandas de reação e na presença do precursor catalítico  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$  e ligantes fosforados ( $\text{PPh}_3$  ou  $\text{P}(\text{O}-o\text{-}^i\text{BuPh})_3$ ). Em todos os ensaios realizados foram obtidos dois ou três produtos carbonilados majoritários com 75-85% de seletividade combinada na maioria dos casos, os quais são mostrados nos **Esquemas 3, 4 e 5**.

Dodecano foi usado como padrão interno e considerado nos cálculos de balanço de massas. A diferença no balanço de massas nas Tabelas foi atribuída à formação de produtos de isomerização dos substratos e formação dos álcoois como resultado da hidrogenação dos aldeídos primeiramente formados. Os produtos resultantes da hidrogenação dos substratos são mencionados como “hidrogenados” nas **Tabelas**.

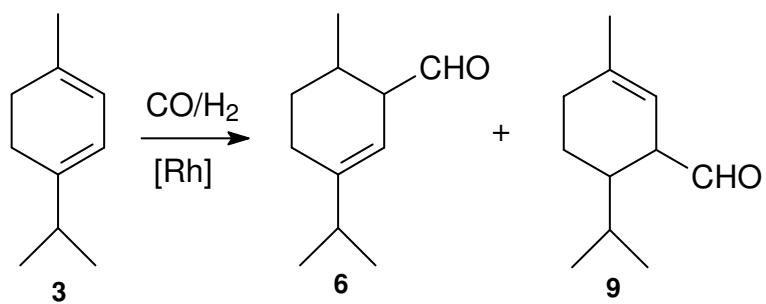
A seletividade total é próxima de 90% para todos os substratos e inclui, também, outros aldeídos minoritários, que foram identificados devido os tempos de retenção no CG característicos e presença do íon molecular com  $m/z=166$  nos espectros de massas. A mistura desses aldeídos apresenta propriedades organolépticas agradáveis e pode ser utilizada diretamente na composição de fragrâncias.



Esquema 3: Hidroformilação do terpinoleno (1).



**Esquema 4:** Hidroformilação do  $\gamma$ -terpineno (2).



**Esquema 5:** Hidroformilação do  $\alpha$ -terpineno (3).

#### 4.1. Hidroformilação com o sistema Rh/PPh<sub>3</sub>: Efeito da concentração do ligante

Os substratos terpinoleno (**1**) e  $\gamma$ -terpineno (**2**) apresentam baixas conversões, inferior a 10% em 24 h, na presença do ligante PPh<sub>3</sub> (**Tabela 2**, Exp. 1 e 2), em condições usuais para as reações de hidroformilação: temperatura de 80°C, pressão total CO/H<sub>2</sub> (1/1) igual a 80 atm e razão atômica R/Rh=20.

A reação de hidroformilação do  $\alpha$ -terpineno (**3**) na presença de PPh<sub>3</sub> é relatada na literatura [13], e foi incluída nos dados somente para efeito de comparação. Diferentemente das olefinas **1** e **2**, a conversão do  $\alpha$ -terpineno (**3**) acontece com relativa rapidez nas mesmas condições reacionais atingindo 70% em 24 h (**Tabela 2**, Exp. 3). A seletividade conjunta dos aldeídos **6** e **9** soma 97%, sendo que 75% do balanço de massa corresponde ao aldeído **6**.

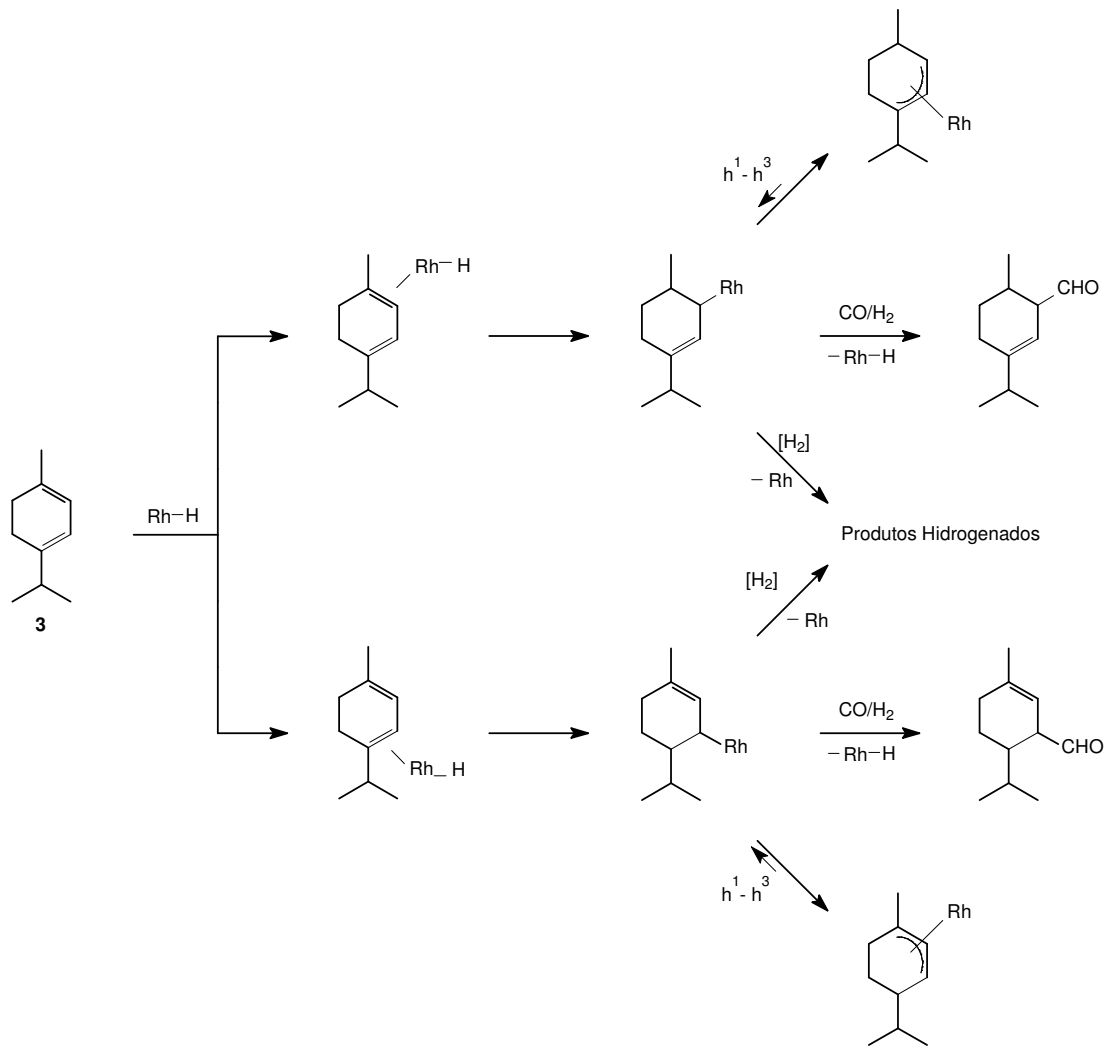
Segundo Barros e colaboradores [13], todas as reações estagnaram com conversão aproximada de 80% a 80°C e de 55% a 100°C, e não foi possível atingir a conversão completa aumentando o tempo de reação ou a temperatura. Uma explicação plausível é o envenenamento do catalisador pela formação lenta do complexo de ródio  $\eta^3$ -alílico, intermediário muito estável, resistente tanto à carbonilação, quanto à hidrogenação, na presença de um grande excesso de ligantes fosforados e condições brandas de reação, como mostrado no **Esquema 6**.

**Tabela 2:** Hidroformilação do terpinoleno (**1**),  $\gamma$ -terpineno (**2**) e  $\alpha$ -terpineno (**3**) catalisada por [Rh(COD)OMe]<sub>2</sub>/PPh<sub>3</sub><sup>a</sup>.

Exp.	Substrato	Conversão (%)	Seletividade (%)			
			Hidrogenação	Isomerização	Hidroformilação <sup>b</sup>	
					Total	Principais Aldeídos
1	<b>1</b>	8		7	90	<b>4</b> (63), <b>5</b> (20)
2	<b>2</b>	9	21	10	69	<b>7</b> (33), <b>8</b> (35)
3	<b>3</b>	70	1		97	<b>6</b> (75), <b>9</b> (22)

<sup>a</sup> Condições: substrato (0,20 M); [Rh(COD)(OMe)]<sub>2</sub> (0,25 mM); PPh<sub>3</sub> (0,01 M), P/Rh=20, 80°C, 80 atm (CO/H<sub>2</sub>=1/1); tolueno (solvente), 24 h. Conversão e seletividade determinadas por CG.

<sup>b</sup> Mistura de aldeídos: seletividades dos aldeídos principais são dadas entre parênteses.



**Esquema 6:** Mecanismo proposto para a hidroformilação do  $\alpha$ -terpineno (**3**) no sistema catalítico Rh/PPh<sub>3</sub> [13].

#### 4.2. Hidroformilação com o sistema Rh/P(O-*o*-<sup>t</sup>BuPh)<sub>3</sub>: Efeito da concentração do ligante

Na presença do ligante P(O-*o*-<sup>t</sup>BuPh)<sub>3</sub> os substratos **1** e **2** apresentaram aumento significativo na conversão, como pode ser observado nos experimentos 1 a 6 da **Tabela 3**, para as condições usuais de hidroformilação: temperatura de 80°C, pressão total CO/H<sub>2</sub> (1/1) igual a 80 atm.

O substrato **1** apresentou conversão acima de 90% em 18 horas de reação, nas diferentes razões P/Rh=20, 30 e 50. Os aldeídos **4**, **5**, **6** e **7** são formados com seletividade combinada de até 90% (**Tabela 3**, Exp. 3). O produto **4** é formado via carbonilação direta da ligação dupla endocíclica de **1** e em todos os experimentos realizados é o aldeído majoritário, responsável por 55, 57 e 56% do balanço de carga

e massa nos Exp. 1, 2 e 3, nesta ordem, da **Tabela 3**. O produto **5** é obtido pela isomerização da ligação dupla interna de **1** no limoneno e está presente na forma de seus estereoisômeros (*R*) e (*S*) **5a** e **5b** (**Esquema 3**, pág. 25). Aldeídos minoritários **6** e **7** foram identificados devido o tempo de retenção no CG característicos e a presença do íon molecular com  $m/z=166$  nos espectros de massas, os quais foram formados pela isomerização de **1** em  $\alpha$ -terpineno e  $\gamma$ -terpineno, respectivamente.

Conversão de 93% e seletividade combinada para aldeídos de 76% foram encontradas para o substrato **2** em 32 h de reação e condições brandas de hidroformilação (**Tabela 3**, Exp. 4). Com a razão P/Rh=50 a reação ocorre mais lentamente e com uma conversão de 87%, entretanto uma melhor seletividade é encontrada para os aldeídos **7**, **8**, **6** e **9** (**Tabela 3**, Exp. 6). A hidroformilação direta da ligação endocíclica de **2** resulta na formação dos aldeídos **7** e **8**, respectivamente, de menor e maior impedimento estérico em relação à ligação C=C (**Esquema 4**, pág. 25). Eles representam aproximadamente 60% do balanço de massa (**Tabela 3**, Exp. 4-6).

Ligantes monofosforados volumosos são bastante úteis na funcionalização de muitos substratos pouco reativos. Em seu primeiro estudo com o ligante P(O-*o*-<sup>t</sup>BuPh)<sub>3</sub>, van Leeuwen e Roobeek encontraram altas taxas de conversão do ciclohexeno em condições usuais de hidroformilação. Desde então, ligantes modificadores volumosos tem sido aplicados na hidroformilação de alcenos com ligações duplas estericamente impedidas catalisada por complexos de ródio [23,41].

Portanto, o sucesso da hidroformilação dos alcenos endocíclicos terpinoleno (**1**) e  $\gamma$ -terpineno (**2**), pode ser atribuída ao uso do ligante volumoso P(O-*o*-<sup>t</sup>BuPh)<sub>3</sub>. Este ligante apresenta um grande ângulo de cone  $\theta=175^\circ$  e, por isso, desfavorece a coordenação de um segundo ligante ao centro metálico. Mesmo em altas razões P/Rh as espécies cataliticamente ativas predominantes no sistema reacional possuem apenas um fosfito coordenado ao metal, e o espaço restante na esfera de coordenação do ródio é o suficiente para permitir a entrada do alceno. Além disso, a inserção do CO na ligação Rh-alkil é favorecida, devido à fraca basicidade- $\sigma$  ( $\chi = 30,50$ ) e forte acidificação- $\pi$  desse ligante.

A hidroformilação do substrato **3** ocorre rapidamente e resulta em uma alta conversão de 90% e excelente seletividade combinada próxima de 90% para os aldeídos **6** e **9** (**Esquema 5**, pág. 25) em ambas as razões P/Rh=20, 30 e 50, (**Tabela 3**, Exp.7-9). Barros *et al.* [13] relataram que a hidroformilação de **3** sofre uma estagnação na presença de complexos de ródio modificados com PPh<sub>3</sub>, devido à formação do intermediário altamente estável  $\eta^3$ -alílico, resistente tanto à carbonilação quanto à hidrogenação. Excesso de ligante favorece a desativação do catalisador, uma vez que a espécie  $\eta^1$ -alkil-ródio, cataliticamente ativa, é sistematicamente

transformada na forma inativa  $\eta^3$ -alílica (**Esquema 6**, pág. 27). Considerando ainda que a  $\text{PPh}_3$  possui ângulo de cone pequeno  $\theta=145^\circ$ , outras formas do complexo de ródio podem estar presentes com um, dois ou três ligantes coordenados e nem todas essas espécies serem ativas.

A maior conversão obtida da hidroformilação de **3** na presença do sistema Rh/ $\text{P}(\text{O}-o\text{-}^t\text{BuPh})_3$  está novamente relacionada com as propriedades estéricas e eletrônicas do fosfito. Por esse ligante  $\text{P}(\text{O}-o\text{-}^t\text{BuPh})_3$  ser bastante volumoso, poucas espécies com dois ligantes coordenados são formadas. Mesmo em grande excesso, como na razão P/Rh=50, o substrato compete com sucesso pelo sítio catalítico do centro metálico.

**Tabela 3:** Hidroformilação do terpinoleno (**1**),  $\gamma$ -terpineno (**2**) e  $\alpha$ -terpineno (**3**) catalisada por  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{OMe}]_2/\text{P}(\text{O}-o\text{-}^t\text{BuPh})_3$ <sup>a</sup>.

Exp.	Substrato	P/Rh	Tempo (h)	Conversão (%)	Rate <sup>b</sup> ( $10^{-3} \text{ M h}^{-1}$ )	Seletividade (%)		
						Hidrogenação	Hidroformilação <sup>c</sup>	
							Total	Principais Aldeídos
1	<b>1</b>	20	18	96	21.0	16	80	<b>4</b> (55), <b>5</b> (14), <b>6</b> (6), <b>7</b> (5)
2	<b>1</b>	30	18	94	18.0	10	82	<b>4</b> (57), <b>5</b> (15), <b>6</b> (5), <b>7</b> (5)
3	<b>1</b>	50	18	95	16.5	9	90	<b>4</b> (56), <b>5</b> (19), <b>6</b> (10), <b>7</b> (4)
4	<b>2</b>	20	32	93	8.6	20	76	<b>7</b> (38), <b>8</b> (18), <b>6</b> (13), <b>9</b> (3)
5	<b>2</b>	30	48	80	7.5	12	82	<b>7</b> (38), <b>8</b> (20), <b>6</b> (12), <b>9</b> (3)
6	<b>2</b>	50	72	87	6.0	5	93	<b>7</b> (38), <b>8</b> (22), <b>6</b> (18), <b>9</b> (3)
7	<b>3</b>	20	7	96	55.0	10	89	<b>6</b> (70), <b>9</b> (17)
8	<b>3</b>	30	7	94	51.0	10	90	<b>6</b> (71), <b>9</b> (16)
9	<b>3</b>	50	7	93	45.0	8	88	<b>6</b> (70), <b>9</b> (14)

<sup>a</sup> Condições: substrato (0,20 M),  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$  (0,25 mM), 80°C, 80 atm ( $\text{CO}/\text{H}_2=1/1$ ), tolueno (solvente). Conversão e seletividade determinadas por CG.

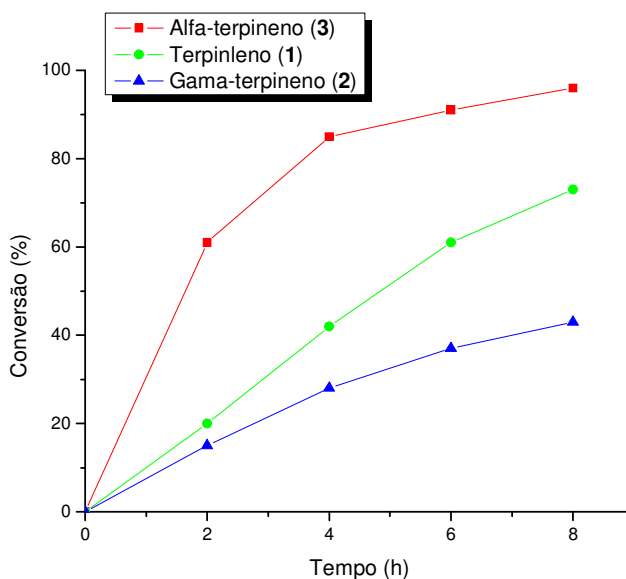
<sup>b</sup> Taxa inicial de conversão dos substratos.

<sup>c</sup> Mistura de aldeídos: seletividades para aldeídos principais entre parênteses.



Segundo informações das **Tabelas 2 e 3** (pág. 26 e 30, respectivamente), entre os três substratos estudados, o  $\alpha$ -terpineno (**3**) revelou a melhor reatividade na hidroformilação em ambos os sistemas: Rh/PPh<sub>3</sub> e Rh/P(O-*o*-<sup>t</sup>BuPh)<sub>3</sub>. Na presença do fosfito P(O-*o*-<sup>t</sup>BuPh)<sub>3</sub>, a taxa de reação inicial do  $\alpha$ -terpineno (**3**) é quase 10 vezes maior que a do  $\gamma$ -terpineno (**2**) e três vezes mais rápida que a do terpinoleno (**1**). Tal comportamento encontrado para o substrato **3** está relacionado com a conjugação das ligações endocíclicas, as quais são forçadas a assumir uma orientação quase planar *s-cis* e, portanto, pode facilmente formar  $\eta^4$ -complexos quelatos com ródio [13]. Então, é esperado que o  $\alpha$ -terpineno (**3**) coordene-se mais facilmente ao centro metálico do que seus isômeros não conjugados, terpinoleno (**1**) e  $\gamma$ -terpineno (**2**). O esquema mecanístico para a hidroformilação de (**3**) foi discutido em publicação anterior do nosso grupo de pesquisa e está mostrado no **Esquema 6** da pág. 27 [13].

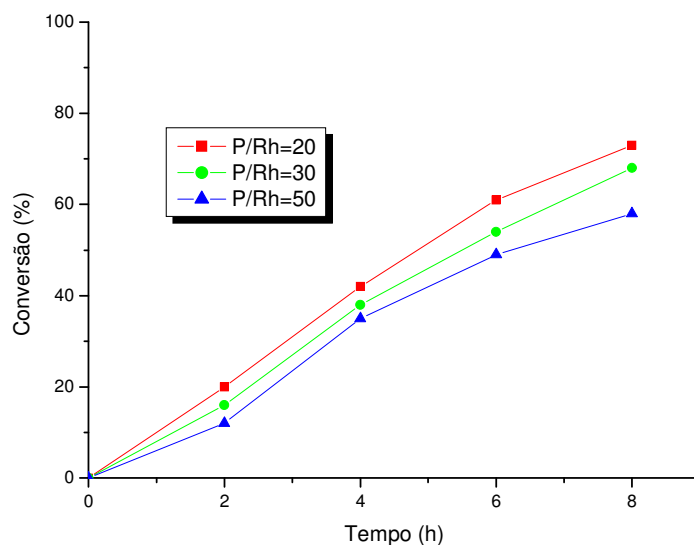
Todavia, não é claro o motivo pelo qual a ligação dupla endocíclica do terpinoleno (**1**) reage mais fácil do que  $\gamma$ -terpineno (**2**), uma vez que eles possuem um ambiente estérico semelhante, ou seja, um grupo metil adjacente. No entanto, observou-se que em todos os ensaios realizados, o substrato terpinoleno (**1**) reagiu pelo menos duas vezes mais rápido que o substrato  $\gamma$ -terpineno (**2**). Julgando a partir da distribuição de produtos, terpinoleno (**1**) e  $\gamma$ -terpineno (**2**) são igualmente susceptíveis a sofrer isomerização. Nos dois casos, a quantidade de aldeídos derivados dos isômeros terpênicos representa perto de 30% dos montantes totais dos aldeídos. A **Figura 10** a seguir mostra claramente essa diferença na velocidade de reação de cada um dos substratos estudados.



**Figura 10:** Velocidade de reação dos substratos: terpinoleno (1),  $\gamma$ -terpineno (2) e  $\alpha$ -terpineno (3), conversão em 8 h.

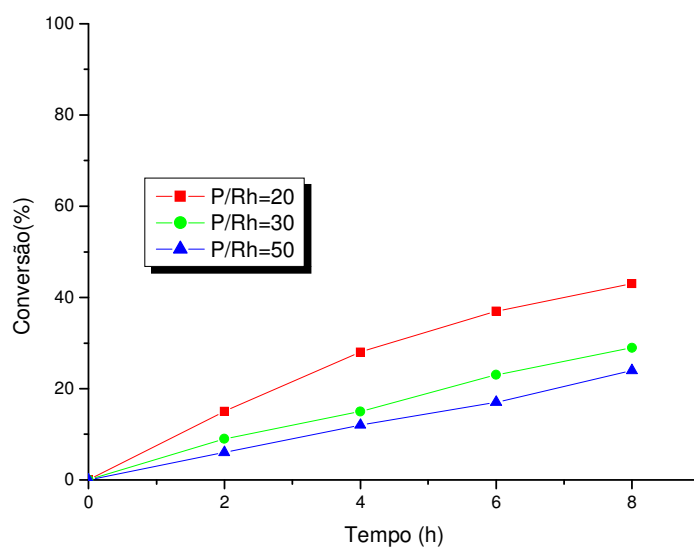
Condições: substrato (0.20 M),  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$  (0.25 mM), P/Rh=20, 80°C, 80 atm (CO/H<sub>2</sub>=1/1), tolueno (solvente).

É relevante ressaltar que para todas as reações apresentadas na **Tabela 3** (pág. 30), as taxas iniciais de substrato não dependem significativamente da concentração do ligante, dentro do intervalo estudado (P/Rh=20-50). Ou seja, a velocidade da reação não varia drasticamente. O aumento da concentração do ligante reduziu a hidrogenação do terpinoleno (1) e do  $\gamma$ -terpineno (2), melhorando a seletividade para os aldeídos (**Tabela 3**, Exp.1-6). A visão global da cinética das reações nas várias razões de P/Rh para os substratos 1, 2 e 3 está representada nas **Figuras 11, 12 e 13**, respectivamente.



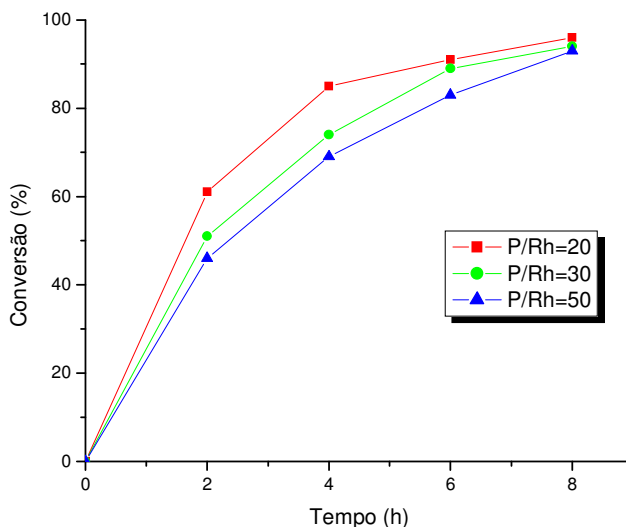
**Figura 11:** Hidroformilação do terpinoleno (**1**) catalisada por  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$  em diferentes razões de P/Rh, conversão em 8 h.

Condições: terpinoleno (0.20 M),  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$  (0.25 mM), 80°C, 80 atm ( $\text{CO}/\text{H}_2=1/1$ ), tolueno (solvente).



**Figura 12:** Hidroformilação do  $\gamma$ -terpineno (**2**) catalisada por  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$  em diferentes razões de P/Rh, conversão em 8 h.

Condições:  $\gamma$ -terpineno (0.20 M),  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$  (0.25 mM), 80°C, 80 atm ( $\text{CO}/\text{H}_2=1/1$ ), tolueno (solvente).



**Figura 13:** Hidroformilação do  $\alpha$ -terpineno (**3**) catalisada por  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$  em diferentes razões de P/Rh, conversão em 8 h.

Condições:  $\alpha$ -terpineno (0.20 M),  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$  (0.25 mM), 80°C, 80 atm ( $\text{CO}/\text{H}_2=1/1$ ), tolueno (solvente).

### 4.3. Hidroformilação com os sistemas Rh/ $\text{PPh}_3$ e Rh/ $\text{P}(\text{O}-\text{o}^t\text{BuPh})_3$ : Efeito do ligante fosforado

Apesar do ligante  $\text{PPh}_3$  ser mais acessível, estável e de baixo custo em relação ao ligante  $\text{P}(\text{O}-\text{o}^t\text{BuPh})_3$ , o sistema Rh/ $\text{P}(\text{O}-\text{o}^t\text{BuPh})_3$  demonstrou um melhor desempenho catalítico em termos de atividade e estabilidade. Esse sistema proporcionou a hidroformilação do terpinoleno (**1**) e do  $\gamma$ -terpineno (**2**) com boas taxas de conversão e alta seletividade conjunta para os aldeídos (**Tabela 3**, pág. 30). Chalchat e colaboradores [8] estudaram a hidroformilação do terpinoleno (**1**) com  $\text{PPh}_3$ , obtendo apenas 25% de rendimento do aldeído **4** em uma reação de 4 dias. Como mencionado anteriormente, a hidroformilação do  $\alpha$ -terpineno (**3**) no sistema Rh/ $\text{PPh}_3$  em condições brandas de reação, sofre uma estagnação antes da conversão completa do substrato, uma vez que o catalisador é progressivamente inativado, provavelmente, pela formação do complexo de ródio  $\eta^3$ -alílico bastante estável (**Esquema 6**, pág. 27). Contudo, na presença do sistema Rh/ $\text{P}(\text{O}-\text{o}^t\text{BuPh})_3$ , a hidroformilação de  $\alpha$ -terpineno (**3**) ocorre sem problemas, próxima da conversão completa da reação e sem indicativos de desativação do catalisador de ródio.

As propriedades estéricas e eletrônicas dos ligantes modificadores estão intimamente relacionadas com os resultados encontrados para os diferentes substratos trabalhados. A **Tabela 4** abaixo relaciona os ligantes utilizados, assim como seus respectivos parâmetros de basicidade  $\chi$  e ângulos de cone  $\theta$ .

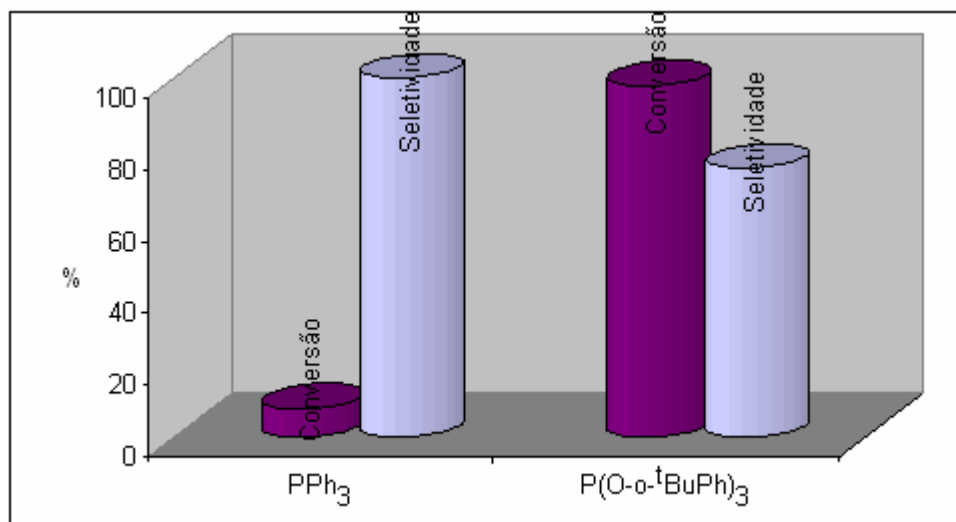
**Tabela 4:** Basicidade  $\chi$  e ângulos de cone  $\theta$  para os ligantes de P selecionados.

Ligante Fosforado	$\chi$	$\theta$
Trifenilfosfina (PPh <sub>3</sub> )	13,25	145°
Tris( <i>o</i> - <i>terc</i> butilfenil)fosfita [P(O- <i>o</i> - <sup>t</sup> BuPh) <sub>3</sub> ]	30,25	175°

Com o aumento da razão P/Rh espécies catalíticas ativas do ródio contendo um, dois ou três ligantes modificadores podem estar presentes no meio reacional. Um ângulo de cone  $\theta$  relativamente pequeno como do ligante PPh<sub>3</sub> (**Tabela 4**) disponibiliza a presença dessas diferentes espécies. Considerando a baixa reatividade dos substratos terpinoleno (**1**) e  $\gamma$ -terpineno (**2**), bem como a estagnação da hidroformilação de  $\alpha$ -terpineno (**3**), pode-se inferir que existe um equilíbrio dos complexos de ródio com um, dois e três fosfinas e nem todas essas espécies são ativas cataliticamente.

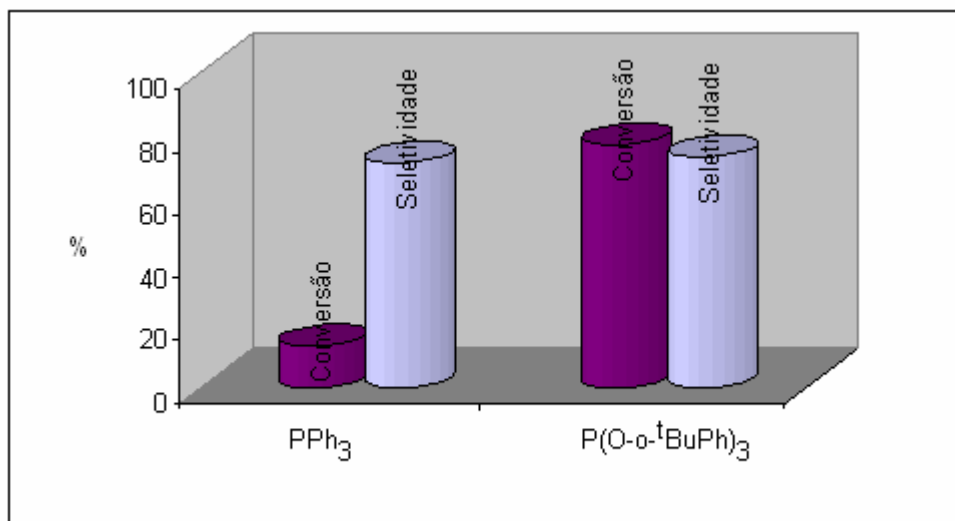
Devido ao grande ângulo de cone  $\theta$  do ligante P(O-*o*-<sup>t</sup>BuPh)<sub>3</sub>, mesmo em uma elevada razão P/Rh=50 predominam no meio reacional complexos de ródio com apenas um ligante fosfita coordenado ao centro metálico, porém, ainda há espaço suficiente para permitir a coordenação do substrato. Além disso, o P(O-*o*-<sup>t</sup>BuPh)<sub>3</sub> possui uma baixa capacidade  $\sigma$ -eletrodoadora e fortes propriedades  $\pi$ -eletroretiradoras quando comparado à PPh<sub>3</sub>, ou seja, é um ligante menos básico (**Tabela 4**), o que favorece a dissociação do CO e uma associação mais forte da olefina ao metal.

As **Figuras 14, 15 e 16** mostram a conversão e seletividade do terpinoleno (**1**),  $\gamma$ -terpineno (**2**) e  $\alpha$ -terpineno (**3**) em condições convencionais de hidroformilação e na presença dos dois ligantes fosforados discutidos.



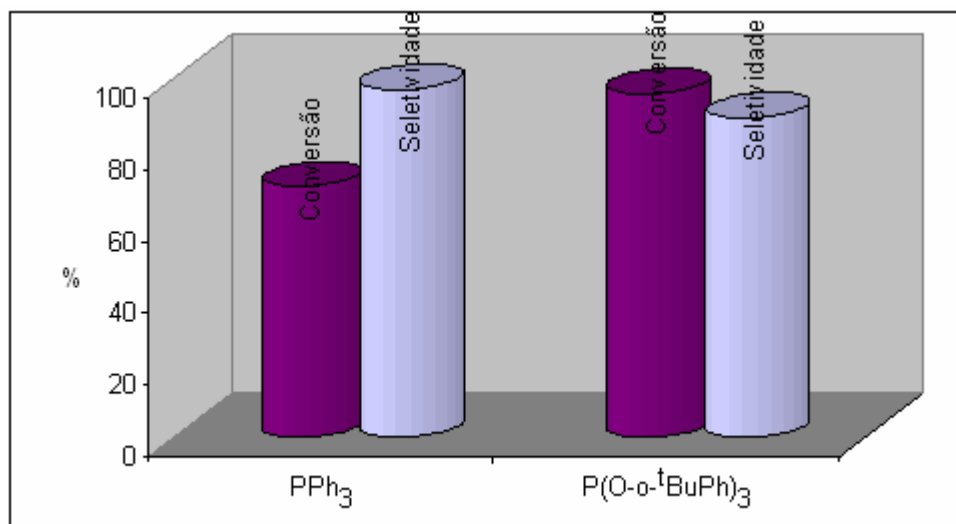
**Figura 14:** Hidroformilação do terpinoleno (1) catalisada por  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$  com diferentes ligantes.

Condições: terpinoleno (0.20 M),  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$  (0.25 mM), P/Rh=20, 80°C, 80 atm (CO/H<sub>2</sub>=1/1), 24 h, tolueno (solvente).



**Figura 15:** Hidroformilação do  $\gamma$ -terpineno (2) catalisada por  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$  com diferentes ligantes.

Condições:  $\gamma$ -terpineno (0.20 M),  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$  (0.25 mM), P/Rh=20, 80°C, 80 atm (CO/H<sub>2</sub>=1/1), 24 h, tolueno (solvente).



**Figura 16:** Hidroformilação do  $\alpha$ -terpineno (**3**) catalisada por  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$  com diferentes ligantes.

Condições:  $\alpha$ -terpineno (0.20 M),  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$  (0.25 mM), P/Rh=20, 80°C, 80 atm (CO/H<sub>2</sub>=1/1), 24 h, tolueno (solvente).

#### 4.4. Hidroformilação com o sistema Rh/P(O-*o*-<sup>t</sup>BuPh)<sub>3</sub>: Efeito da pressão

Estudos sobre os efeitos das pressões parciais do CO e do H<sub>2</sub> sobre a atividade e seletividade do catalisador na hidroformilação de terpinoleno (**1**) foram realizados e os resultados encontrados estão mostrados na **Tabela 5**. Já foi relatado em trabalho anterior, que para o sistema Rh/P(O-*o*-<sup>t</sup>BuPh)<sub>3</sub> o efeito das pressões parciais do CO e do H<sub>2</sub> depende fortemente da natureza do substrato [23].

Quando a pressão parcial de CO ou H<sub>2</sub> é duplicada, as taxas de conversão e seletividade não são afetadas significativamente (**Tabela 5**, Exp.1-3), sugerindo que a etapa que determina a velocidade da reação não é a hidrogenólise, mas, provavelmente, a coordenação da olefina ao centro metálico. Além disso, a reação se mostrou bastante tolerante à razão CO/H<sub>2</sub> e pode ser realizada sem perda da seletividade nas pressões parciais variáveis: CO/H<sub>2</sub> = 1/1; 1/2; 2/1. Entretanto, um excesso muito grande de CO ou H<sub>2</sub> favorece a hidrogenação do substrato, diminuindo consideravelmente a seletividade para a hidroformilação (**Tabela 5**, Exp. 4 e 5).

**Tabela 5:** Hidroformilação do terpinoleno (**1**) catalisada por [Rh(COD)(OMe)<sub>2</sub>]/P(O-*o*-<sup>t</sup>BuPh)<sub>3</sub>: Efeito da pressão<sup>a</sup>.

Exp.	P (H <sub>2</sub> ) (atm)	P (CO) (atm)	Taxa <sup>b</sup> (10 <sup>-3</sup> M h <sup>-1</sup> )	Seletividade (%)	
				Hidrogenação	Hidroformilação
1	40	40	21.0	16	80
2	40	20	22.5	17	78
3	20	40	18.0	12	84
4	20	60	15.0	28	66
5	60	20	26.7	30	65

<sup>a</sup> Condições: terpinoleno (0.20 M), [Rh(COD)(OMe)<sub>2</sub>] (0.25 mM), P/Rh=20, 80°C, 24 h, tolueno (solvente).

<sup>b</sup> Taxa inicial de conversão do terpinoleno.

#### 4.5. Estereoquímica dos produtos de hidroformilação

Em grande parte dos sistemas estudados, os principais aldeídos formados da hidroformilação do terpinoleno (aldeídos **4**, **5a** e **5b**, **Esquema 3**, pág.24) e da hidroformilação do  $\gamma$ -terpineno (aldeídos **7** e **8**, **Esquema 4**, pág. 25) são obtidos com elevada estereosseletividade.

Os experimentos de NOESY confirmaram a estereoquímica dos produtos de hidroformilação dos monoterpênicos endocíclicos. A adição do hidrogênio e do grupo formil sempre acontece pelo mesmo lado da dupla ligação (adição *syn*), devido ao mecanismo desse tipo de reação. Portanto, espera-se que os grupos metil e formil nos aldeídos **4** e **7** encontrem-se em relação *trans*. Analogamente, é esperado que o grupo formil no aldeído **8** encontre-se também em relação *trans* em comparação ao grupo isopropílico.

Para o aldeído **4**, derivado da hidroformilação do terpinoleno, não foi encontrado no espectro de NOESY efeitos de interação entre os hidrogênios dos átomos H-7 e H-11, colaborando com a expectativa da configuração relativa *trans*, devido à adição *cis* do hidreto de ródio à dupla ligação do substrato. Por outro lado, é observado o efeito NOESY entre o próton H-11 e o próton H-1, confirmando a configuração relativa *trans* do aldeído **4**.

Dois enantiômeros do limoneno podem ser formados a partir da isomerização do terpinoleno: (*4R*) e (*4S*)-limoneno. Portanto, é possível obter até 4 estereoisômeros do aldeído **5** através da hidroformilação do limoneno. Um par de estereoisômeros (**5a**), proveniente do (*4R*)-limoneno, realmente foi identificado na mistura dos aldeídos isolada e seus dados de RMN para <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C estão com deslocamentos muito próximos



e quase idênticos àqueles relatados por Kóllar e colaboradores, para o aldeído (4*R*, 8*R*)- e (4*R*, 8*S*)-3-(4-metilciclohex-3-eno)butanal obtido através da hidroformilação do (*R*)-limoneno [17,42]. Além disso, também foi observado nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  sinais de um outro aldeído que apresenta em sua estrutura o grupo  $-\text{CH}_2\text{CHO}$ , formado em pequenas quantidades. Como o espectro dos aldeídos derivados do (*S*)-limoneno é muito parecido com o espectro dos aldeídos derivados do (*R*)-limoneno, sugerimos que a mistura dos estereoisômeros (4*S*,8*R*)- e (4*S*,8*S*)-3-(4-metilciclohex-3-eno)butanal, representado por **5b**, também esteja presente na mistura de aldeídica isolada, na proporção molar **5a/5b**  $\approx$  3/1. Para confirmar essa hipótese, futuramente será realizada a hidroformilação do (*S*)-limoneno, substrato que ainda não está disponível em nosso laboratório.

A **Figura 17** apresenta a estereoquímica dos produtos **4**, **5a** e **5b** com suas respectivas atribuições dos sinais de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  de RMN.

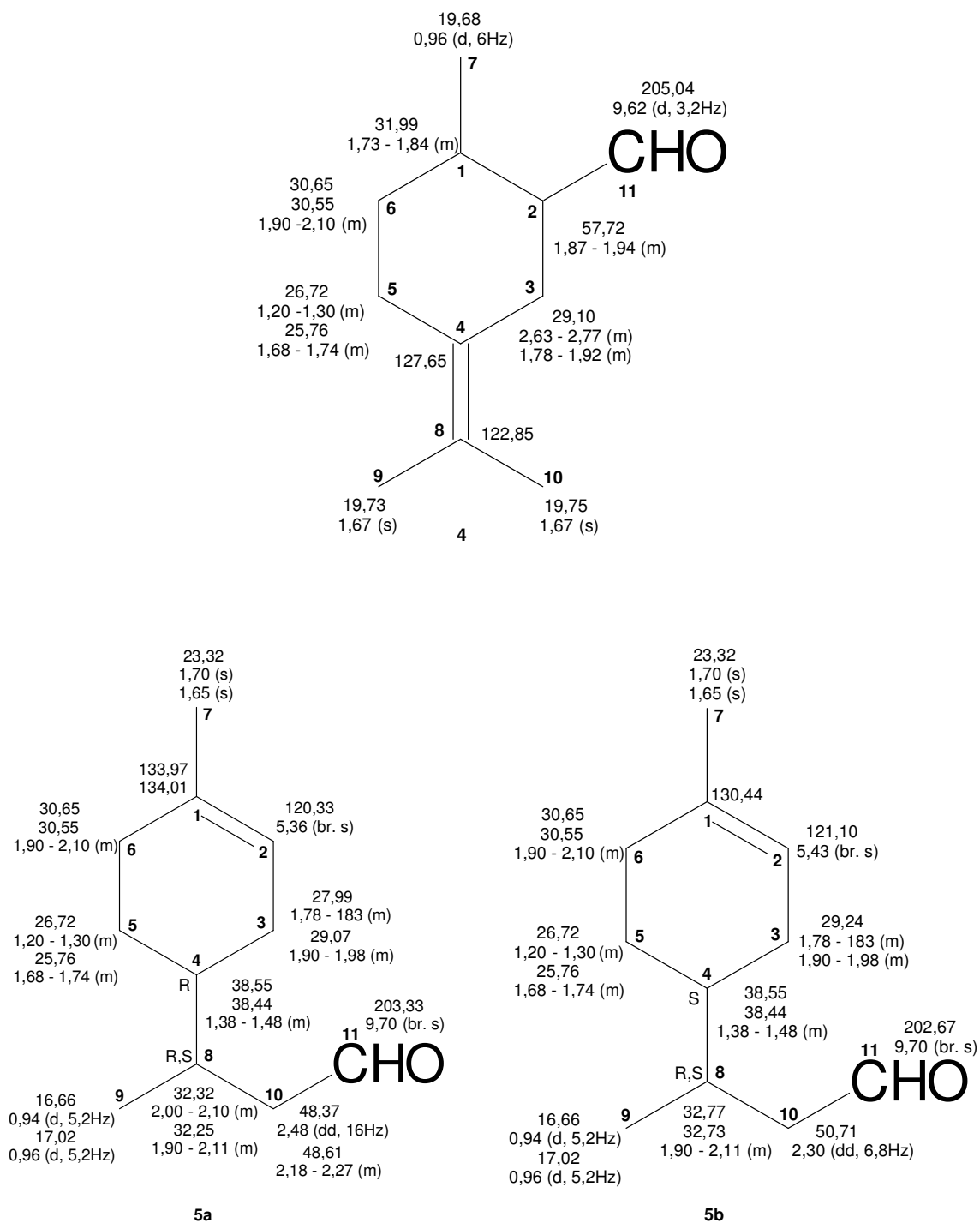
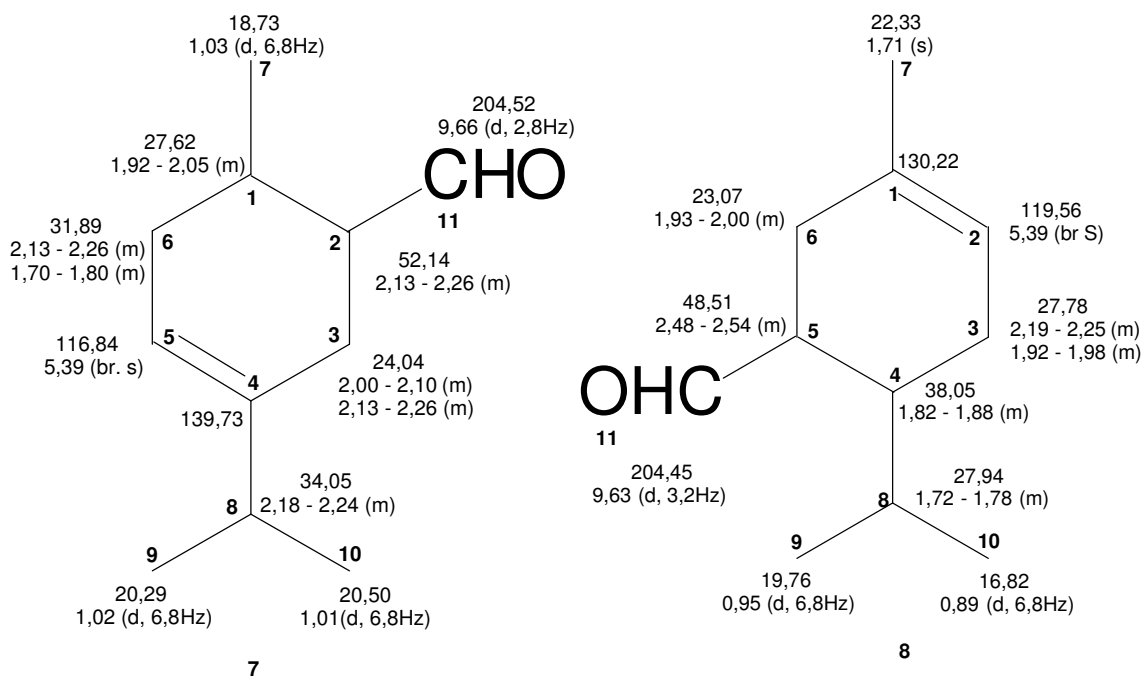


Figura 17: Atribuições dos sinais de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  de RMN para os produtos 4, 5a e 5b.

A configuração relativa *trans* para os produtos derivados da hidroformilação do  $\gamma$ -terpineno (**2**) foram confirmadas pelos efeitos encontrados no espectro de NOESY de cada composto. Para o aldeído **7** observou-se um forte efeito entre os prótons H-7 do grupo metil e H-2 do carbono C-2, adjacente ao grupo formil. Para o aldeído **8** foi encontrado um efeito entre os prótons H-11 do grupo formil e H-4. As atribuições dos sinais de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  de RMN estão mostradas na **Figura 18**.



**Figura 18:** Atribuições dos sinais de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  de RMN para os produtos **7** e **8**.

Os aldeídos **4**, **5a**, **5b**, **6**, **7**, **8** e **9** foram caracterizados por CG-EM cujos dados estão apresentados a seguir. Os dados de RMN e de CG-EM confirmam que aldeído **8** é inédito.

*Dados para aldeído 4* (óleo amarelo): MS ( $m/z$ /rel.int.): 166/34 ( $M^+$ ); 151/22; 135/65; 107/20; 95/32; 93/32; 91/21; 81/36; 79/21; 69/27; 67/33; 57/25; 55/38; 45/100. Composto descrito por Chalchat *et al.* [8].

*Dados para aldeído 5a* (óleo amarelo): MS ( $m/z$ /rel.int.): 166/4 ( $M^+$ ); 148/35; 133/34; 121/23; 107/29; 106/38; 95/52; 93/100; 92/50; 81/23; 79/39; 68/37; 67/76; 55/28. Dados estão consistentes com os relatados por Kollár e colaboradores [42].

*Dados para aldeído 5b* (óleo amarelo): MS ( $m/z$ /rel.int.): 166/20 ( $M^+$ ); 133/21; 122/94; 121/27; 107/87; 105/36; 95/18; 93/39; 91/35; 81/29; 79/100; 78/22; 67/39; 55/28. Dados são similares ao aldeído **5a** [42].

*Aldeídos 6 e 9* (óleos amarelos): Substâncias foram descritas em trabalho anterior do nosso grupo [9].

*Dados para aldeído 7* (óleo amarelo): MS ( $m/z$ /rel.int.): 166/28 ( $M^+$ ); 137/51 ( $M^+$ -CHO); 135/33; 123/22; 109/22; 105/23; 95/57; 93/100; 91/40; 81/76; 79/34; 77/25; 67/41; 55/30.

*Dados para aldeído 8* (óleo amarelo, composto inédito): MS ( $m/z$ /rel.int.): 166/8 ( $M^+$ ); 137/34 ( $M^+$ -CHO); 135/53; 107/71; 105/24; 95/48; 93/100; 91/45; 81/55; 79/27; 77/30; 67/37; 55/19.

**5. RESULTADOS E DISCUSSÕES /  
HIDROFORMILAÇÃO TANDEM  
DO  $\alpha$ -TERPINENO**

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES / HIDROFORMILAÇÃO TANDEM $\alpha$ -TERPINENO

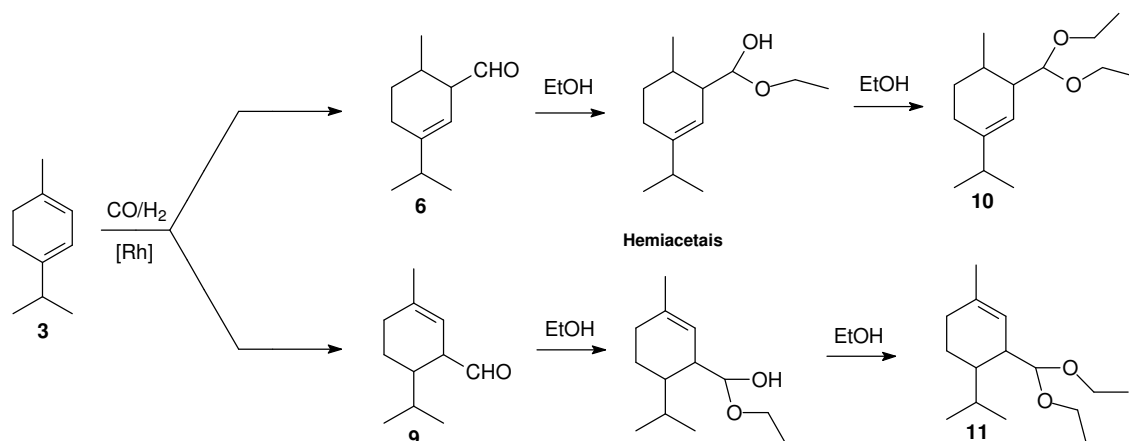
Álcoois primários são relevantes intermediários usados na síntese orgânica de agroquímicos, detergentes, produtos farmacêuticos e podem ser usados diretamente como solventes ou em mistura de combustíveis. Informações recentes em algumas literaturas discutem a síntese de álcoois a partir da hidroformilação tandem de olefinas, em ambos os sistemas homogêneo e bifásico, na presença de precursores catalíticos de Co, Ru, Rh e Pd. A síntese “*one-pot*” desses álcoois é bastante atrativa, uma vez que uma das etapas do processo atual usado pelas indústrias é eliminada, consequentemente, resultando em economia em termos químicos e minimização da quantidade de rejeitos tóxicos e subprodutos dos processos químicos. Nestes processos, a reação de hidrogenação do aldeído concorre paralelamente com a reação de hidroformilação da olefina no mesmo reator, em determinadas condições [32].

A síntese de acetais também pode ser realizada pela hidroformilação tandem de olefinas na qual a reação de acetalização do aldeído resultante da hidroformilação da olefina concorre paralelamente com a própria reação de hidroformilação no mesmo reator (síntese “*one pot*”). Por exemplo, a empresa Shell sintetiza álcoois graxos lineares através da transformação de olefinas lineares internas com cadeias de 11 a 15 carbonos [43].

Neste trabalho foi estudada a hidroformilação tandem do  $\alpha$ -terpineno (**3**) na presença do precursor catalítico  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$  e ligantes fosforados auxiliares ( $\text{PPh}_3$  ou  $\text{P}(\text{O}-i\text{BuPh})_3$ ) utilizando o etanol como solvente em condições brandas. As reações resultaram na formação de dois acetais principais. Na maioria das reações realizadas, os produtos carbonilados majoritários (mistura de aldeídos e acetais) foram obtidos com 80-100% de seletividade conjunta, como mostrado no **Esquema 7**.

Dodecano foi usado como padrão interno e considerado nos cálculos de balanço de massas. A diferença no balanço de massas na **Tabela 6** foi atribuída à formação de produtos de isomerização do substrato e seus respectivos produtos de hidroformilação/acetalização (aldeído e acetal), formados em quantidade minoritária. Na **Tabela 7** estes produtos são apresentados como “outros”, Eles foram identificados devido o tempo de retenção característicos no cromatograma (CG) e a presença dos íons moleculares nos espectros de massas ( $m/z=166$  para o aldeído e  $m/z=239$  para o acetal). Os produtos resultantes da hidrogenação do substrato são apresentados nas **Tabelas** na coluna “hidrogenação”.

A mistura desses aldeídos e acetais apresentam propriedades organolépticas interessantes e pode ser amplamente empregada na formulação de sabonetes, cosméticos, perfumes, e outros.



**Esquema 7:** Hidroformilação tandem do  $\alpha$ -terpineno (**3**).

### 5.1. Hidroformilação tandem do $\alpha$ -terpineno (**3**) no sistema Rh/PPh<sub>3</sub>

A hidroformilação tandem do  $\alpha$ -terpineno (**3**) na presença do sistema catalítico Rh/PPh<sub>3</sub> e etanol, usado como solvente, resultou na formação de aldeídos **6** e **9** e respectivos acetais **10** e **11** como produtos principais. Formação dos produtos intermediários – hemiacetais apresentados no **Esquema 7** – não foi detectada pela CG. Os parâmetros reacionais, tais como tempo de reação, temperatura, pressão entre H<sub>2</sub> e CO e razão P/Rh, foram variados com o intuito de encontrar a melhor seletividade para os produtos desejados e altas taxas de conversão. Os resultados obtidos estão apresentados na **Tabela 6**. Na maioria dos experimentos observou-se, em 24 horas de reação, uma seletividade total para os produtos de hidroformilação (mistura de aldeídos e acetais) de 93-100%, sendo que aos acetais correspondem a 22-65% do balanço de massa total da reação (**Tabela 6**, Exp. 2-10). O melhor resultado obtido, em 24 horas de reação, apresenta uma conversão de 88% e seletividade combinada de 93%, com 48% do balanço de massa correspondente aos acetais, nas seguintes condições: temperatura de 80°C, pressão total CO/H<sub>2</sub> (1/1) igual a 80 atm e razão atômica R/Rh=6 (**Tabela 6**, Exp. 2).

A maioria das reações apresenta uma estagnação nas conversões entre 60-80% e não foi possível atingir a conversão completa, mesmo variando os parâmetros reacionais. Possivelmente, o catalisador está sendo desativado pela formação lenta do complexo de ródio  $\eta^3$ -alílico, intermediário altamente estável, resistente tanto à

carbonilação, quanto à hidrogenação, mesmo em presença de grande excesso de ligante, como já foi observado por Barros *et al.* na hidroformilação deste substrato em tolueno no sistema Rh/PPh<sub>3</sub> em condições semelhantes (**Esquema 6**, pág. 27) [13]. As reações em etanol parece comportarem-se de maneira similar e o mesmo fenômeno pode justificar a estagnação da reação.



**Tabela 6:** Hidroformilação tandem do  $\alpha$ -terpineno (**3**) catalisada por  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]/\text{PPh}_3^{\text{a}}$ .

Exp.	P/Rh	Temp. (°C)	Pressão (atm)		Tempo (h)	Conversão (%)	Seletividade (%)					
							Hidroformilação				Hidrogenação	
			Total <sup>b</sup>	Aldeídos			Acetais					
				H <sub>2</sub>			CO	6	9	10	11	
1	2	80	40	40	24	95	54	5	4	30	15	30
2	6	80	40	40	10	83	95	35	15	35	10	
					24	88	93	31	14	37	11	
3	10	80	40	40	10	60	98	36	17	34	11	
					24	79	94	30	14	39	11	
4	20	80	40	40	10	61	100	56	22	15	7	
					24	84	98	42	19	29	8	
5	40	80	40	40	24	77	96	41	17	30	8	
6	10	80	20	20	24	57	94	43	16	28	7	
7	10	80	20	40	24	57	97	31	13	42	11	
8	10	80	40	20	24	77	95	33	14	38	10	
9	10	100	40	40	10	64	83	8	6	49	20	7
					24	75	81	12	9	40	20	9
10	20	100	40	40	10	66	87	13	7	51	16	3
					24	80	84	10	9	45	20	6

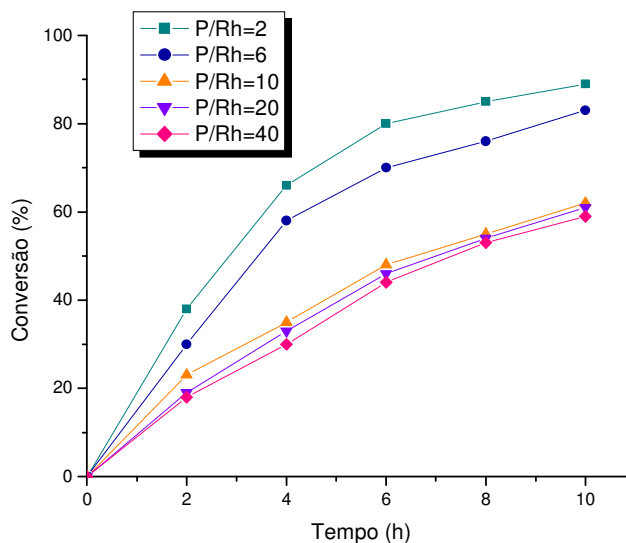
<sup>a</sup> Condições:  $\alpha$ -terpineno (0.20 M),  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$  (0.25 mM), etanol (solvente). Conversão e seletividade determinadas por CG.

<sup>b</sup> Seletividade para aldeídos e acetais.

### 5.1.1. Efeito da concentração do ligante

Os ligantes de fósforo, como a  $\text{PPh}_3$ , são usados na hidroformilação com o intuito de controlar as reações paralelas de isomerização e hidrogenação do substrato. Na razão atômica  $\text{P/Rh}=2$  (**Tabela 6**, Exp.1, pág. 47), uma grande quantidade de produtos hidrogenados foi obtida, totalizando 30% do balanço de massa numa conversão de 95% obtida em 24 h de reação. Por outro lado, com razões  $\text{P/Rh}\geq 6$ , uma formação mínima de produtos de isomerização e de hidrogenação foi encontrada. Estes resultados não são surpreendentes, pois é conhecido que o aumento da concentração de  $\text{PPh}_3$  usualmente suprime a hidrogenação e favorece a carbonilação.

Em razões  $\text{P/Rh}\geq 6$ , o aumento da concentração do ligante modificador gradualmente diminui a velocidade de conversão do substrato por causa da competição entre os ligantes e o substrato pelos sítios de coordenação no ródio (**Tabela 6**, Exp.2-5, pág. 47). A **Figura 19** apresenta a visão global da cinética das reações com diferentes razões de  $\text{P/Rh}$ . Em todos esses experimentos, encontrou-se que o aldeído **6** e respectivo acetal **10** foram formados em proporções maiores comparando com aldeído **9** e acetal **11**. Essa regioseletividade observada está de acordo com o esperado, uma vez que o acetal e o aldeído formados em maior proporção são aqueles derivados da hidroformilação da dupla ligação endocíclica do substrato menos impedida estericamente, ou seja, a dupla ligação mais próxima do grupo metil (**Esquema 7**, pág. 45). Entretanto, a proporção entre os aldeídos e acetais depende do tempo da reação e da quantidade de  $\text{PPh}_3$  presente no meio reacional. Verifica-se uma tendência de diminuição da seletividade para os acetais com o aumento da razão  $\text{P/Rh}$ .



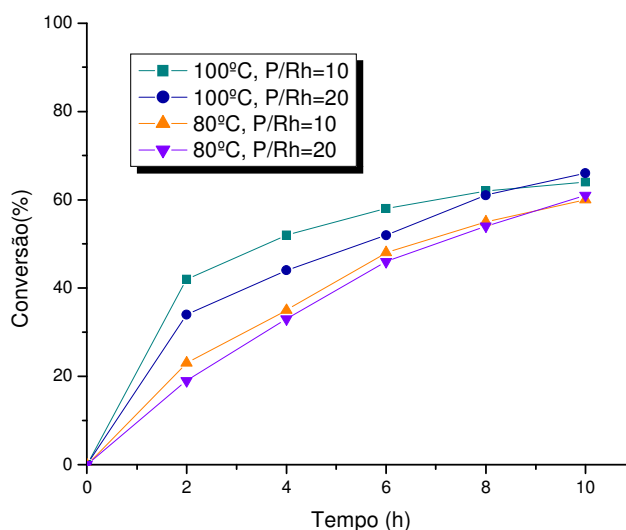
**Figura 19:** Hidroformilação tandem do  $\alpha$ -terpineno (**3**) catalisada por  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$  em diferentes razões de P/Rh, conversão em 10 h.

Condições:  $\alpha$ -terpineno (0.20 M),  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$  (0.25 mM), 80°C, 80 atm ( $\text{CO}/\text{H}_2=1/1$ ), etanol (solvente).

### 5.1.2. Efeito da temperatura

Estudo do efeito da temperatura na hidroformilação tandem do  $\alpha$ -terpineno (**3**) foi realizado e os dados encontrados estão apresentados na **Tabela 6** (pág. 47) e na **Figura 20**. Como é esperado, a taxa da conversão do substrato é mais alta nas temperaturas elevadas (**Tabela 6**, Exp. 3 *versus* Exp. 9 e Exp. 4. *versus* Exp. 10). É interessante, que apesar da seletividade total para produtos de hidroformilação diminuir ligeiramente com aumento da temperatura, a quantidade relativa dos acetais cresce significativamente atingindo 60-70% a 100°C *versus* 40-50% 80°C.

O aumento na temperatura, além de favorecer a formação dos acetais, afeta também a regioseletividade da hidroformilação, pois aumentam as quantidades relativas do aldeído **9** e o respectivo acetal **11**. Desta maneira, a energia de ativação da segunda etapa do processo tandem – acetalização – deve ser mais alta do que a da própria hidroformilação.

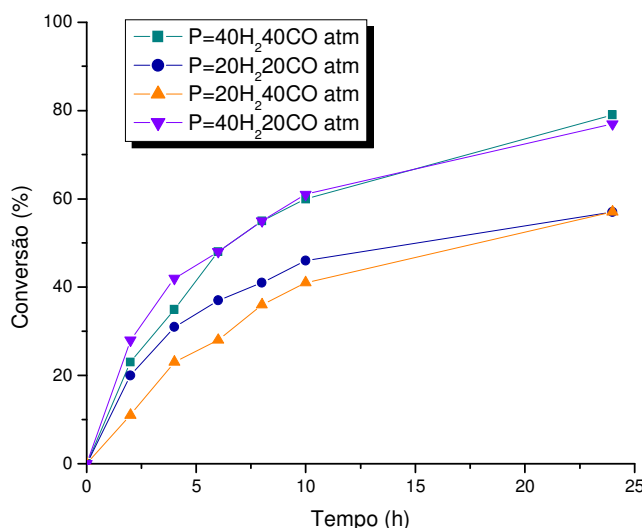


**Figura 20:** Hidroformilação tandem do  $\alpha$ -terpineno (**3**) catalisada por Rh/PPH<sub>3</sub>: Efeito da temperatura.

Condições:  $\alpha$ -terpineno (0.20 M), [Rh(COD)(OMe)]<sub>2</sub> (0.25 mM), P/Rh=10 e 20, 80 atm (CO/H<sub>2</sub>=1/1), etanol (solvente).

### 5.1.3. Efeito da pressão

Estudo do efeito da pressão na hidroformilação tandem do  $\alpha$ -terpineno (**3**) foi realizado e os dados estão mostrados na **Tabela 6** (pág. 47) e **Figura 21**. A diminuição da pressão total pela metade, mantendo a proporção equimolar dos gases H<sub>2</sub> e CO, desacelera a reação (**Tabela 6**, Exp. 3 e 6). Tanto a seletividade total como a distribuição dos produtos da hidroformilação não é afetada significativamente nestas experiências. Por outro lado, a diminuição da pressão parcial de CO, à pressão constante de H<sub>2</sub>, não afeta nem a taxa de velocidade, nem a seletividade e a distribuição dos produtos, sugerindo a ordem de reação zero em relação do CO (**Tabela 6**, Exp. 3 e 8). Já a diminuição da pressão parcial de H<sub>2</sub>, à pressão constante de CO, desacelera a reação e sugere uma ordem positiva em relação do H<sub>2</sub> (**Tabela 6**, Exp. 3 e 7). Tanto a seletividade como a distribuição dos produtos de hidroformilação também se mantém constante nestas experiências.



**Figura 21:** Hidroformilação tandem do  $\alpha$ -terpineno (**3**) catalisada por Rh/PPh<sub>3</sub>: Efeito da pressão.

Condições:  $\alpha$ -terpineno (0.20 M), [Rh(COD)(OMe)]<sub>2</sub> (0.25 mM), P/Rh=10, 80°C, etanol (solvente).

## 5.2. Hidroformilação tandem do $\alpha$ -terpineno no sistema Rh/P(O-*o*-<sup>t</sup>BuPh)<sub>3</sub>

A hidroformilação tandem do  $\alpha$ -terpineno (**3**) na presença do sistema catalítico Rh/P(O-*o*-<sup>t</sup>BuPh)<sub>3</sub> em etanol como solvente também resultou na formação de aldeídos **6** e **9** e respectivos acetais **10** e **11** como produtos principais. Formação dos produtos intermediários – hemiacetais apresentados no **Esquema 7** – também não foi detectada pela CG. Com o objetivo de se obter uma melhor seletividade para os produtos desejados, com altas taxas de conversão, os parâmetros reacionais, tais como tempo de reação, temperatura, pressão entre H<sub>2</sub> e CO e razão P/Rh, foram variados. Na **Tabela 7** encontram-se os resultados dos experimentos realizados. Na maioria das reações obteve-se uma boa conversão, acima de 87%, uma seletividade conjunta para aldeídos e acetais de 49-97% (**Tabela 7**, Exp. 1-8). A melhor seletividade conjunta encontrada para produtos de hidroformilação é de 96%, sendo que os acetais formados pela síntese “one-pot” correspondem a 85% do balanço de massa e carga, numa conversão de 96% em 8 h. Foram utilizadas seguintes condições: temperatura de 80°C, pressão total CO/H<sub>2</sub> (1/1) igual a 80 atm e razão atômica R/Rh=30 (**Tabela 7**, Exp. 3).

Percebe-se, mais uma vez, que a utilização do P(O-*o*-<sup>t</sup>BuPh)<sub>3</sub> como ligante auxiliar permite alcançar uma hidroformilação completa do  $\alpha$ -terpineno, ao contrário do que ocorre na presença do PPh<sub>3</sub>.

**Tabela 7:** Hidroformilação tandem do  $\alpha$ -terpineno (**3**) catalisada por  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]/\text{P}(\text{O}-o\text{-}^t\text{BuPh})_3$ <sup>a</sup>.

Exp.	P/Rh	Temp. (°C)	Pressão (atm)		Tempo (h)	Conversão (%)	Seletividade (%)						
			Hidroformilação							Hidrogenação	Outros		
			Total <sup>b</sup>	Aldeídos			Acetais		Hidrogenação			Outros	
				H <sub>2</sub>			CO	6					9
1	10	80	40	40	4	96	67	6	5	42	14	15	18
2	20	80	40	40	8	98	85	8	3	59	15	4	11
					10	99	85	8	4	58	15	4	11
3	30	80	40	40	6	91	94	7	4	67	17	2	3
					8	99	96	7	4	67	18	3	1
4	50	80	40	40	8	87	97	16	7	59	15	1	2
					10	99	87	7	5	57	18	4	9
5	20	100	40	40	4	100	49	11	7	21	10	21	30
6	30	80	20	20	6	89	73	10	4	48	11	16	11
7	30	80	20	40	6	87	59	21	7	24	7	18	23
8	30	80	40	20	6	98	73	9	6	45	13	13	14

<sup>a</sup> Condições:  $\alpha$ -terpineno (0.20 M),  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$  (0.25 mM), etanol (solvente). Conversão e seletividade determinadas por CG.

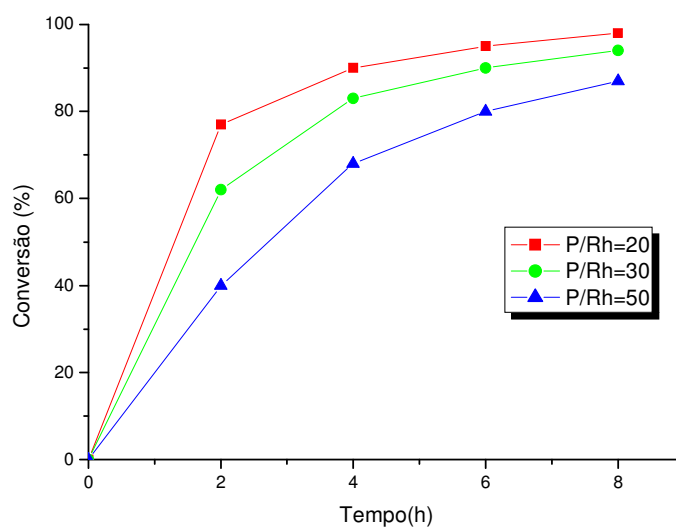
<sup>b</sup> Seletividade para aldeídos e acetais.

### 5.2.1. Efeito da concentração do ligante

A **Tabela 7** (pág. 52) e a **Figura 22** apresentam o efeito da concentração de  $P(O\text{-}o\text{-}^t\text{BuPh})_3$  na hidroformilação tandem do  $\alpha$ -terpineno (**3**). Pretendeu-se determinar a melhor razão P/Rh, uma vez que foi relatado que um valor elevado, cerca de 50, pode ser necessário para evitar a presença do complexo de ródio sem ligante fosforado no sistema [23]. Verificou-se que a razão P/Rh=10 (**Tabela 7**, Exp.1, pág. 52) a quantidade do ligante fosfito não foi suficiente para evitar a hidrogenação e isomerização do substrato. Com o aumento da razão P/Rh obteve-se conversão próxima de 90% em 8 horas, com seletividade de 85-97% para produtos de hidroformilação, sendo 74-85% do balanço de massa correspondente aos dois acetais formados (**Tabela 7**, Exp. 2, 3 e 4, pág. 52). A melhor seletividade encontrada para os acetais **10** e **11** foi de 85%, com conversão de 99% em 8 horas, nas seguintes condições: temperatura de 80°C, pressão total CO/H<sub>2</sub> (1/1) igual a 80 atm e razão atômica R/Rh=30 (**Tabela 7**, Exp. 3, pág. 52). Então, nas condições utilizadas, a razão de P/Rh=30 é suficiente para manter a maior parte do ródio coordenado com  $P(O\text{-}o\text{-}^t\text{BuPh})_3$ . Aparentemente, estes complexos contém somente uma molécula do ligante, devido ao seu grande volume.

Novamente a particularidade do fosfito  $P(O\text{-}o\text{-}^t\text{BuPh})_3$ , de ser um ligante bastante volumoso e ter tendência fortemente acceptora, justifica os excelentes resultados obtidos e a ausência da estagnação da reação. A formação dos intermediários  $\eta^3$ -alílicos inativos é evitada neste sistema, diferencialmente do que acontece com sistema Rh/PPh<sub>3</sub>.

A regioseletividade encontrada é semelhante a observada no sistema com PPh<sub>3</sub>: o aldeído **6** e o respectivo acetal **10** são formados em proporções maiores comparando com aldeído **9** e acetal **11**. O acetal e o aldeído obtidos em maior proporção são derivados da hidroformilação da dupla ligação endocíclica do substrato menos impedida estericamente, como era o esperado.



**Figura 22:** Hidroformilação tandem do  $\alpha$ -terpineno (**3**) catalisada por  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$  em diferentes razões de P/Rh, conversão em 8 h.

Condições:  $\alpha$ -terpineno (0.20 M),  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$  (0.25 mM), 80°C, 80 atm ( $\text{CO}/\text{H}_2=1/1$ ), etanol (solvente).

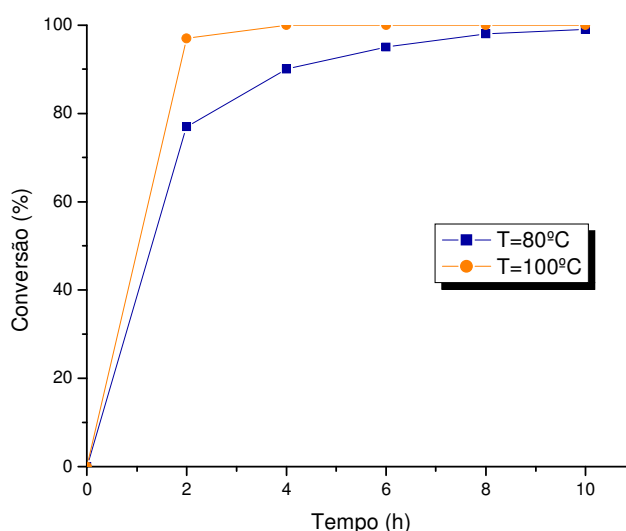
### 5.2.2. Efeito da temperatura

O estudo da hidroformilação tandem do  $\alpha$ -terpineno (**3**) na presença do sistema  $\text{Rh}/\text{P}(\text{O}-o\text{-}^t\text{BuPh})_3$  indica que na temperatura de 80°C, pressão total  $\text{CO}/\text{H}_2$  (1/1) igual a 80 atm e razão atômica  $\text{R}/\text{Rh}=20$  a seletividade conjunta para os produtos de hidroformilação é de 85%, sendo que 73% correspondente aos acetais, na conversão de 99% em 10 h de reação (**Tabela 7**, Exp. 2, pág. 52).

A taxa de velocidade da hidroformilação do substrato cresce significativamente quando aumenta-se a temperatura para 100°C, obtendo-se a conversão completa com 4 h de reação. Contudo, a seletividade para produtos de hidroformilação diminui drasticamente para 49%, sendo que uma quantidade significativa de produtos da hidrogenação e de isomerização (“outros”) foi obtida (**Tabela 7**, Exp. 5, pág. 52). Este resultado está de acordo com os dados encontrados na literatura [23], os quais indicam que em sistemas com ligante  $\text{P}(\text{O}-o\text{-}^t\text{BuPh})_3$  à temperaturas mais altas favorecem a isomerização e hidrogenação do substrato.

Na **Figura 23** estão representadas as curvas cinéticas para reações nas diferentes temperaturas.





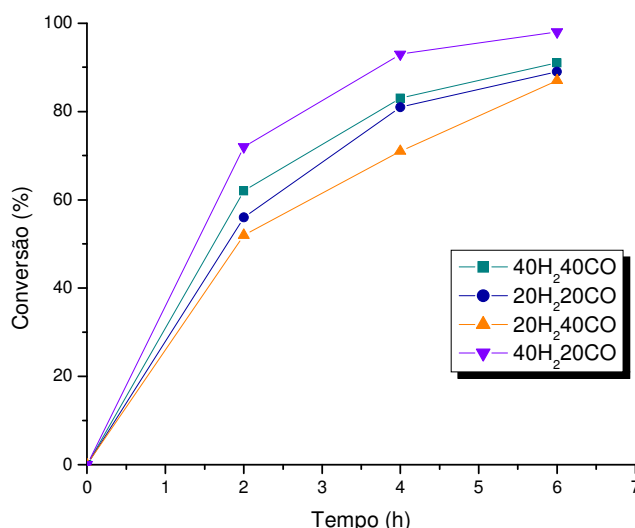
**Figura 23:** Hidroformilação tandem do  $\alpha$ -terpineno (**3**) catalisada por  $\text{Rh}/\text{P}(\text{O}-o\text{-}^t\text{BuPh})_3$ : Efeito da temperatura.

Condições:  $\alpha$ -terpineno (0.20 M),  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$  (0.25 mM),  $\text{P}/\text{Rh}=20$ , 80 atm ( $\text{CO}/\text{H}_2=1/1$ ), 10 h, etanol (solvente).

### 5.2.3. Efeito da pressão

Estudo do efeito da pressão na hidroformilação tandem do  $\alpha$ -terpineno (**3**) foi realizado e os dados estão mostrados na **Tabela 7** (pág. 52) e **Figura 24**. Uma diminuição na pressão total pela metade, na proporção equimolar dos gases  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  (**Tabela 7**, Exp. 3 e 6), ou diminuir a pressão de  $\text{H}_2$  à pressão constante de  $\text{CO}$  (**Tabela 7**, Exp. 3 e 7), não altera a velocidade da reação significativamente. Ao diminuir a pressão de  $\text{CO}$  à pressão constante de  $\text{H}_2$  (**Tabela 7**, Exp. 3 e 8), observa-se um ligeiro aumento da velocidade da reação, sugerindo uma ordem de reação negativa em relação ao  $\text{CO}$ .

Para todos os experimentos realizados, tanto a seletividade como a distribuição dos produtos de hidroformilação se modifica. Os resultados indicam que a seletividade para os produtos da hidroformilação decresce significativamente quando o  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  se encontram nas proporções não estequiométricas (1/1). Grande quantidade de produtos hidrogenados e isomerizados é formada. Logo, a hidroformilação do  $\alpha$ -terpineno deve ser feita na razão equimolar  $\text{CO}/\text{H}_2=1/1$  e pressão total=80 atm, para se obter uma melhor seletividade para produtos hidroformilados.



**Figura 24:** Hidroformilação tandem do  $\alpha$ -terpineno (**3**) catalisada por  $\text{Rh}/\text{P}(\text{O}-o\text{-}^t\text{BuPh})_3$ : Efeito da pressão <sup>a</sup>.

Condições:  $\alpha$ -terpineno (0.20 M),  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$  (0.25 mM),  $\text{P}/\text{Rh}=30$ ,  $80^\circ\text{C}$ , 6 h, etanol (solvente).

<sup>a</sup> Taxa inicial de conversão do  $\alpha$ -terpineno.

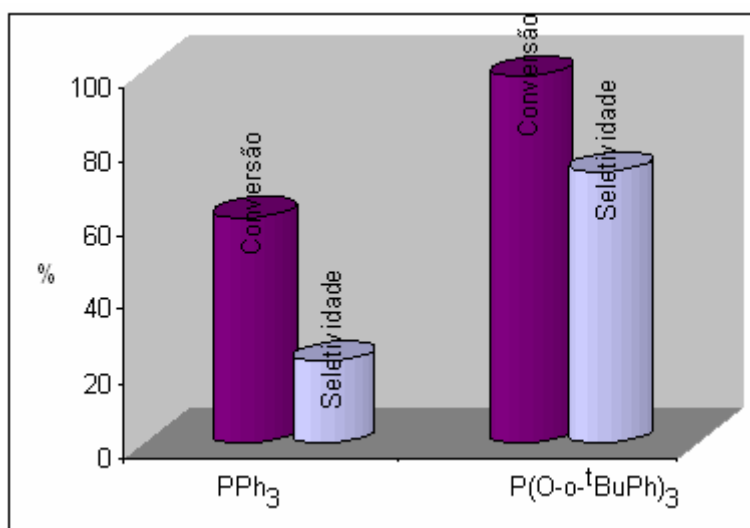
### 5.3. Hidroformilação tandem do $\alpha$ -terpineno: Efeito do ligante fosforado

Como apresentado na **Figura 25** a seguir, o melhor resultado na hidroformilação tandem do  $\alpha$ -terpineno (**3**) em termos de atividade e seletividade são encontrados com sistema catalítico  $\text{Rh}/\text{P}(\text{O}-o\text{-}^t\text{BuPh})_3$ .

A discussão feita para justificar os bons resultados obtidos para a hidroformilação dos monoterpênicos endocíclicos com o sistema catalítico  $\text{Rh}/\text{P}(\text{O}-o\text{-}^t\text{BuPh})_3$  em tolueno, são aplicáveis também para a hidroformilação tandem do  $\alpha$ -terpineno. Estes resultados se devem as peculiaridades do fosfito  $\text{P}(\text{O}-o\text{-}^t\text{BuPh})_3$ , que tem um grande ângulo de cone ( $\theta=175^\circ$  versus  $\theta=145^\circ$  para  $\text{PPh}_3$ ) e baixa basicidade ( $\chi=30,25$  versus  $\chi=13,25$  para  $\text{PPh}_3$ ).

O grande ângulo de cone  $\theta$  do volumoso fosfito permite a coordenação somente de um ligante modificador ao centro metálico, mesmo em uma elevada razão  $\text{P}/\text{Rh}=50$  [8,23]. Por sua vez, a razão elevada  $\text{P}/\text{Rh}=50$  é necessária para deslocar o equilíbrio de coordenação do fosfito na direção do complexo assegurando, assim, que a maioria dos átomos do ródio se encontre coordenado ao fosfito. A hidroformilação do  $\alpha$ -terpineno ocorre sem problemas, alcançando a conversão quase completa do substrato, sem indicativos de desativação do catalisador de ródio.

A reação de hidroformilação tandem do  $\alpha$ -terpineno com o sistema Rh/PPh, sofre uma estagnação antes da conversão completa, pois o catalisador é gradativamente desativado, provavelmente, pela formação do intermediário  $\eta^3$ -alílico inativo, mesmo na presença de grande excesso de ligante (**Esquema 6**, pág. 27). Além disso, o ângulo de cone  $\theta$  da PPh<sub>3</sub> relativamente pequeno permite a formação de diferentes espécies catalíticas do complexo de ródio contendo um, dois ou três ligantes modificadores no meio. Obviamente, nem todas essas espécies são ativas cataliticamente devido à falta do espaço na esfera de coordenação do ródio para coordenar o volumoso substrato.



**Figura 25:** Hidroformilação tandem do  $\alpha$ -terpineno (**3**) catalisada por [Rh(COD)(OMe)<sub>2</sub>] com diferentes ligantes.

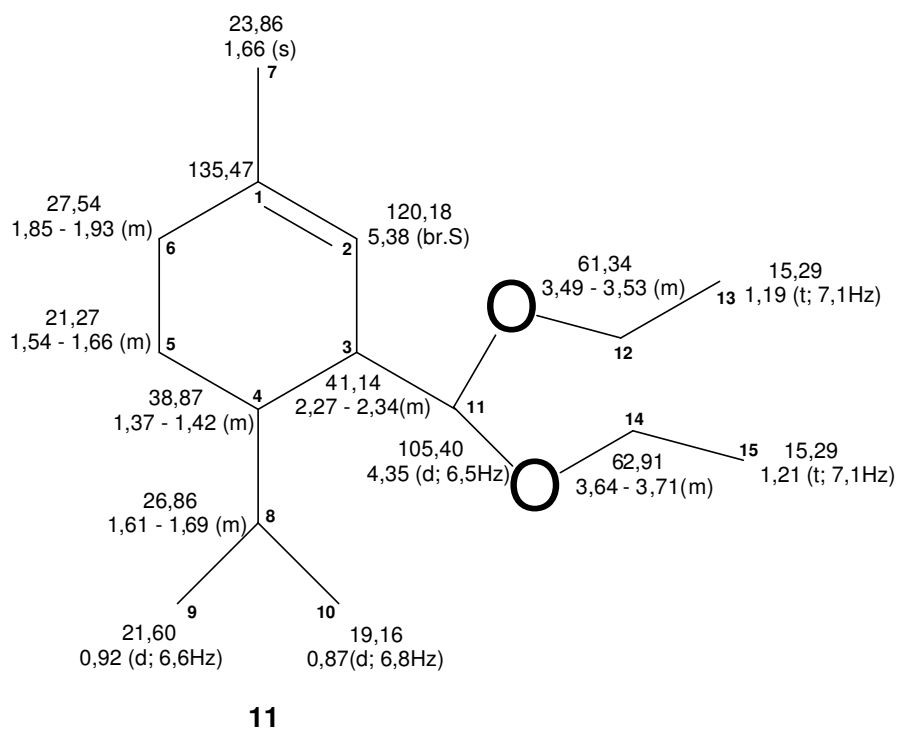
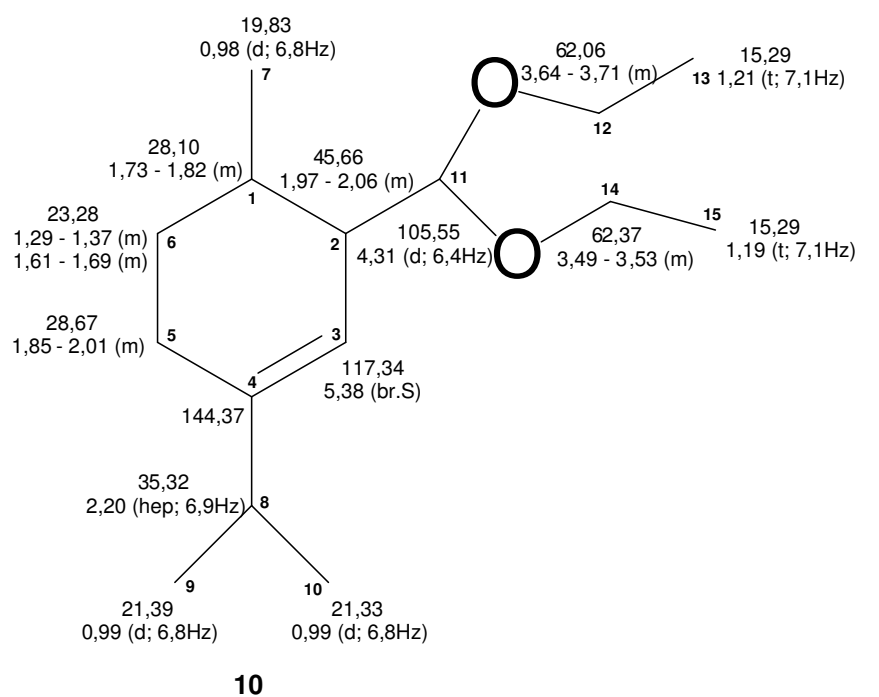
Condições:  $\alpha$ -terpineno (0.20 M), [Rh(COD)(OMe)<sub>2</sub>] (0.25 mM), P/Rh=20, 80°C, 80 atm (CO/H<sub>2</sub>=1/1), 10 h, etanol (solvente).

#### 5.4. Estereoquímica dos produtos de hidroformilação tandem do $\alpha$ -terpineno

Espera-se que todos os produtos **6**, **9**, **10**, e **11** apresentem a configuração relativa *trans*, pois são formados a partir dos complexos intermediários ródio-alquil termodinamicamente mais estáveis resultantes da adição *syn* do hidreto de ródio à olefina. Portanto, a adição do hidrogênio e do grupo formil acontece pela mesma face da dupla ligação e espera-se que os grupos metil e formil do aldeído **6** estejam em relação *trans* e, analogamente, que o grupo formil do aldeído **9** encontre-se em relação *trans* em comparação ao grupo isopropílico (**Esquema 7**, pág. 45). A reação subsequente de formação dos acetais ocorre pela adição das duas moléculas de

álcool (usado como solvente) ao aldeído e retém a configuração inicial de cada aldeído.

Os experimentos de NOESY confirmaram a configuração relativa *trans* dos acetais obtidos pela hidroformilação/acetalização “*one-pot*” do  $\alpha$ -terpineno. Para o acetal **10** observou-se um forte efeito de correlação entre os prótons H-7 do grupo metil e H-2 do carbono C-2, adjacente ao grupo  $-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ . Para o acetal **11** foi encontrado um efeito de correlação entre os prótons H-11 do grupo  $-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  e H-4 do carbono C-4. As atribuições dos sinais de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  estão apresentadas na **Figura 26**.



**Figura 26:** Atribuições dos sinais de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  de RMN para os acetais **10** e **11**.

Os acetais **10** e **11** foram caracterizados por CG-EM e os dados estão apresentados abaixo.

*Dados para acetal 10* (óleo amarelo): MS (m/z/rel.int.): 239/1 ( $M^+$ ); 195/3 ( $M^+$  -  $OCH_2CH_3$ ); 194/3 ( $M^+$  -  $HOCH_2CH_3$ ); 103/100; 75/60.

*Dados para acetal 11* (óleo amarelo): MS (m/z/rel.int.): 239/1 ( $M^+$ ); 195/0,1 ( $M^+$  -  $OCH_2CH_3$ ); 194/1 ( $M^+$  -  $HOCH_2CH_3$ ); 103/100; 75/57; 47/35.

## **6. CONCLUSÕES**

## 6. CONCLUSÕES

O estudo da hidroformilação dos monoterpenos *para*-mentênicos terpinoleno,  $\gamma$ -terpineno e  $\alpha$ -terpineno catalisada por complexos de ródio revelou um notável efeito de conjugação de duplas ligações do substrato em sua reatividade. A dupla ligação carbono-carbono endocíclica dessas olefinas pode ser hidroformilada a uma taxa razoável no sistema Rh/PPh<sub>3</sub>, sob condições relativamente brandas de reação, desde que as ligações duplas sejam conjugadas. A hidroformilação do dieno conjugado  $\alpha$ -terpineno pode ser realizada usando um grande excesso de trifenilfosfina (P/Rh=20), enquanto os dienos não conjugados terpinoleno e  $\gamma$ -terpineno apresentaram baixa reatividade em condições semelhantes. Entretanto, na presença do ligante fosfito volumoso P(O-*o*-<sup>t</sup>BuPh)<sub>3</sub>, a taxa de hidroformilação das ligações endocíclicas estericamente impedidas de todos os substratos aumentou significativamente.

Ao contrário do sistema Rh/PPh<sub>3</sub>, a hidroformilação do  $\alpha$ -terpineno usando o sistema Rh/P(O-*o*-<sup>t</sup>BuPh)<sub>3</sub> não é prejudicada pela desativação do catalisador, pois o fosfito parece evitar a formação do complexo de ródio  $\eta^3$ -alílico inativo. As propriedades especiais desse ligante, como baixa capacidade  $\sigma$ -eletrodoadora e fortes propriedades  $\pi$ -eletroretiradoras, bem como grande ângulo de cone  $\theta$ , influenciaram nos resultados encontrados. Mesmo em uma elevada razão P/Rh=50 predominam no meio reacional complexos de ródio com apenas um ligante fosforado coordenado ao centro metálico, com espaço suficiente na esfera de coordenação do ródio para permitir a inserção do substrato.

Uma quimiosseletividade conjunta considerável para dois ou três aldeídos majoritários foi encontrada para todas as olefinas estudadas, contabilizando 80-90% do balanço de massa para cada substrato. A mistura desses aldeídos apresenta propriedades organolépticas agradáveis e pode ser utilizada diretamente na composição de fragrâncias.

O estudo da hidroformilação do  $\alpha$ -terpineno em etanol (solvente) – hidroformilação tandem – na presença do precursor catalítico [Rh(COD)(OMe)]<sub>2</sub> e ligantes fosforados (PPh<sub>3</sub> ou P(O-*o*-<sup>t</sup>BuPh)<sub>3</sub>) apresentou resultados semelhantes ao estudo da hidroformilação dessa olefina em tolueno e na presença do mesmo sistema catalítico Rh/ligante.

Na presença do sistema catalítico Rh/PPh<sub>3</sub> a taxa de reação do  $\alpha$ -terpineno em condições brandas foi aceitável, com alta seletividade para os produtos de hidroformilação, mas com modesta taxa de formação dos acetais. Foi observada a estagnação da reação, provavelmente, devido a formação do complexo inativo  $\eta^3$ -alílico de ródio.



Por outro lado, na presença do sistema catalítico Rh/P(O-*o*-<sup>t</sup>BuPh)<sub>3</sub>, a velocidade de reação do α-terpineno aumentou consideravelmente, com alta seletividade para os acetais, devido as propriedades estéricas e eletrônicas especiais do ligante P(O-*o*-<sup>t</sup>BuPh)<sub>3</sub>.

A quimiosseletividade conjunta encontrada para os acetais corresponde a 75-85% do balanço de massa, sendo que a seletividade total para os produtos derivados da hidroformilação atinge 85-97%. Esta mistura de acetais e aldeídos também demonstra propriedades organolépticas interessantes e pode ser amplamente empregada na formulação de sabonetes, cosméticos, perfumes, e outros.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Dr. Bassam El Ali and Jimoh Tijani, King Fahd in *OXO PROCESS: Applications, Catalytic Activity and Recycling*, University of Petroleum and Minerals, Dhahran 31261, Saudi Arabia.
- [2] Frohming, C. D.; Kohlpaintner, Ch. W. in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*. Cornils, B.; Herrmann, W. A. (Eds); Weinheim: VCH, 1996; Vol. 1, p.27-103.
- [3] L. Oro and E. Sola. in *Fundamentos y Aplicaciones de la Catálisis Homogénea*, Ed.; Zaragoza: INO Reproducciones S.A., 2000.
- [4] Cornils, B.; Herrman, W. A.; Rasch, M.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2144.
- [5] Chalk, A. J., in *Flavors and Fragrances: A Word Perspective*, Rylander, Lawrence, B. M.; Mookherjee, B. D.; Willis, B. J. (Eds.), Elsevier Science Publishers, 1988; p. 867.
- [6] Ciprés, I.; Kalch, P.; Park, D.C.; Serein-Spirau, F.: *Journal Molecular Catalysis* **1991**, *66*, 399.
- [7] Monteiro, J. L. F.; Veloso, C. O.: *Topics in Catalysis* **2004**, *27*, 169.
- [8] Chalchat, J. C.; Garry, R.Ph.; Lecomte, E.; Michet, A.: *Flavour and Fragrance Journal* **1991**, *6*, 179.
- [9] Chalk, A. J., in *Catalysis of Organic Reactions*, Rylander, R. N.; Greenfield, H.; Augustine, R. L. (Eds.), New York: Marcel Dekker, **1998**; Vol.22. p. 43.
- [10] Foca, C. M.; dos Santos, E. N.; Gusevskaya, E. V.: *Journal Molecular Catalysis* **2002**, *185*, 17.
- [11] da Silva, J. G.; Barros, H. J. V.; dos Santos, E. N.; Gusevskaya, E. V: *Applied Catalysis* **2006**, *309*, 169.
- [12] da Silva, J. G.; Barros, H. J. V.; Balanta, A.; Bolamos, A.; Novoa, M. L.; Reyes, M.; Contreras, R.; Bayón, J. C.; Gusevskaya, E. V.; dos Santos, E. N: *Applied Catalysis* **2007**, *326*, 219.
- [13] Barros, H. J. V.; da Silva, J. G.; Guimarães, C. C.; dos Santos, E. N.; Gusevskaya, E. V: *Organometallics* **2008**, *27*, 4523.
- [14] da Silva, A. C.; de Oliveira, K. C. B.; Gusevskaya; dos Santos, E.: *Journal Molecular Catalysis* **2002**, *179*, 133.
- [15] Paganelli, S.; Battois, F.; Marchetti, M.; Lazzaroni, R.; Settambolo, R.; Rocchiccioli, S.: *Journal Molecular Catalysis* **2006**, *246*, 195.
- [16] Frátter, G., Baijgrowicz, J. A., Krat, P.: *Tetrahedron* **1998**, *54*, 7633.
- [17] Dias, A. O.; Augusti, R. dos Santos, E. N.; Gusevskaya, E. V.: *Tetrahedron Letters* **1997**, *38*, 41.

- [18] dos Santos, E. N.; Pittman, C. U.; Toghiani, H.: *Journal Molecular Catalysis* **1993**, 83, 51.
- [19] Gusevskaya, E. V.; dos Santos, E. N.; Augusti, R.; Dias, A. O.: *Journal Molecular Catalysis* **2000**, 152, 15.
- [20] Peixoto, A. F.; Melo, D. S.; Fernandes, T. F.; Fonseca, Y.; Gusevskaya, E. V.; Silva, A. M. S.; Contreras, R. R.; Reyes, M.; Usbillaga, A.; dos Santos, E. N.; Pereira, M. M.; Bayón, J. C.: *Applied Catalysis A: General* **2008**, 340, 212.
- [21] Abdallah, R.; Breuzard, J. A. J.; Bonnet, M. C.; Lemaire, M.: *Journal Molecular Catalysis* **2008**, 249, 218.
- [22] N. B. Oliveira: *Quím. Nova* **2005**, 28, S79.
- [23] Van Leeuwen, P. W. N. M. In *Rhodium Catalysed Hydroformylation*, Claver, C. (Eds.); Dordrecht; Kluwer Academic Publisher:2000.
- [24] Breit, B.; Seiche, W. *Synthesis* **2001**, 1, 1.
- [25] Doyle, M. P.; Shanklin, M. S.; Zlokazov, M.V.: *Synlett* **1994**, 615.
- [26] Guo, Y.; Fu, H.; Chen, H. Li, X.: *Catalysis Communications* **2008**, 9, 1842.
- [27] Craveiro, A. A.; Machado, M. I. L.: *Ciência Hoje* **1986**, 23, 54.
- [28] van Rooy, A.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.: *Journal of Organometallic Chemistry* **1997**, 535, 201.
- [29] Eilbracht, P.; Barfacker, L.; Buss, C.; Hollmann, C.; Kitsos-Rzychon, B. E.; Kranemann, C. L.; Rische, T.; Roggenbuck, R.; Schmidt, A.: *Chemical Reviews* **1999**, 99, 3329.
- [30] Ali, B. E.; Tijani, J.; Fettouhi, M.: *Applied Catalysis* **2006**, 303, 213.
- [31] Ali, B. E.; Tijani, J.; Fettouhi, M.: *Journal Molecular Catalysis* **2005**, 230, 9.
- [32] Frediani, P.; Mariani, P.; Rosi, L.; Frediani, M.; Comucci, A. *Journal Molecular Catalysis* **2007**, 271, 80.
- [33] Fernández, E.; Castellón, S.: *Tetrahedron Letters* **1994**, 15, 2361.
- [34] Fogg, D. E.; dos Santos, E. N.: *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, 248, 2365.
- [35] Denmark, S. E.; Thorarensen, A. *Chemical Reviews* **1996**, 96, 137.
- [36] Jongsma, T.; Challa, G.; van Leeuwen, P. W. N. M.: *Journal of Organometallics Chemistry* **1991**, 00,1.
- [37] Barros, H. J. V.; Guimarães, C. C.; dos Santos, E. N.; Gusevskaya, E. V.: *Catalysis Communications* **2007**, 8, 747.
- [38] Barros, H. J. V.; Guimarães, C. C.; dos Santos, E. N.; Gusevskaya, E. V.: *Organometallics* **2007**, 26, 2211.
- [39] Giordano, G.; Crabtree, R. H.: *Inorganic Synthesis* **1990**, 28, 88.
- [40] Uson, R.; Oro, L. A.; Cabeza, J. A.: *Inorganic Synthesis* **1985**, 23, 126.

[41] van Leeuwen, P. W. N. M.; Roobeek, C. F.: *Journal of Organometallics Chemistry* **1983**, 258, 343.

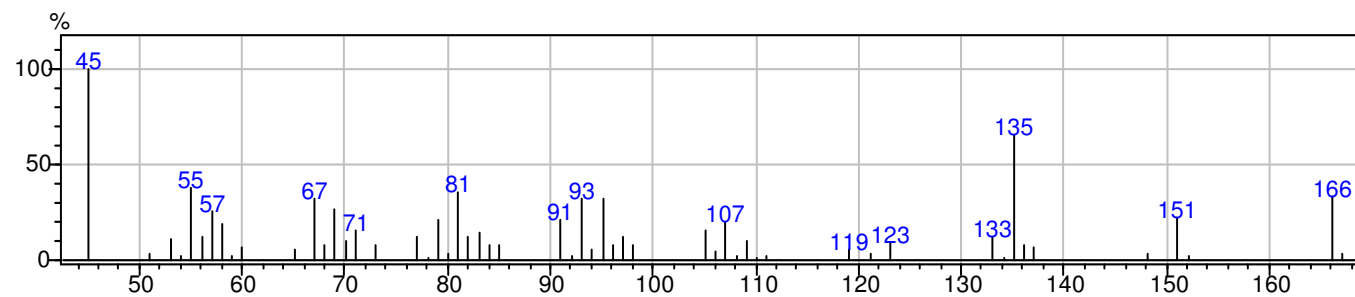
[42] Kollár, J.; Bakos, B.; Heil, B.; Sándor, P.; Szalontai, G.: *Journal of Organometallics Chemistry* **1990**, 385, 147.

[43] Breit, B.: *Accounts of Chemical Research* **2003**, 36, 264.

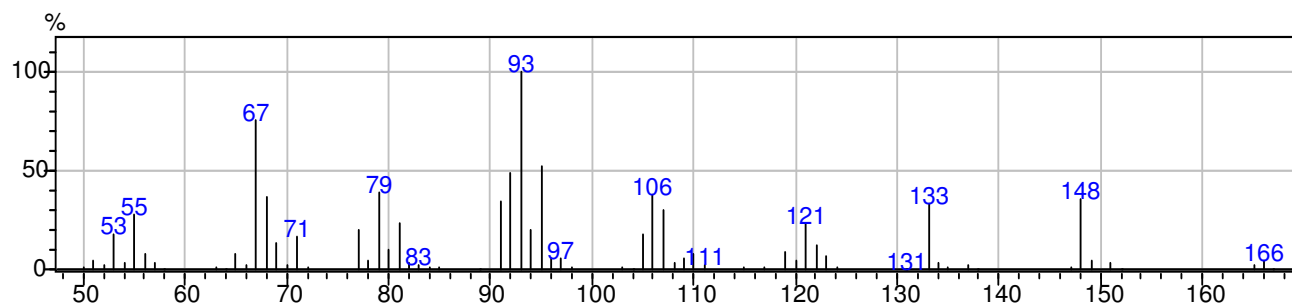
[44] Tolman, C. A.: *Chemical Reviews* **1977**, 77, 313.

**ANEXOS**

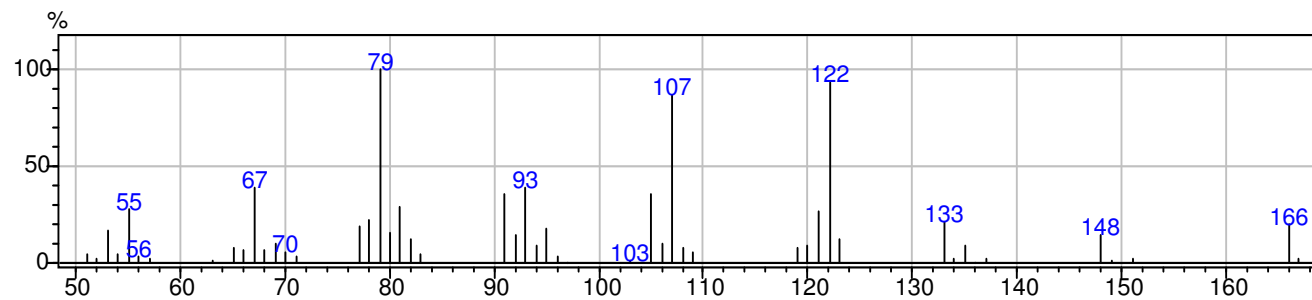
## ANEXO 1: ESPECTROS DOS PRODUTOS OBTIDOS



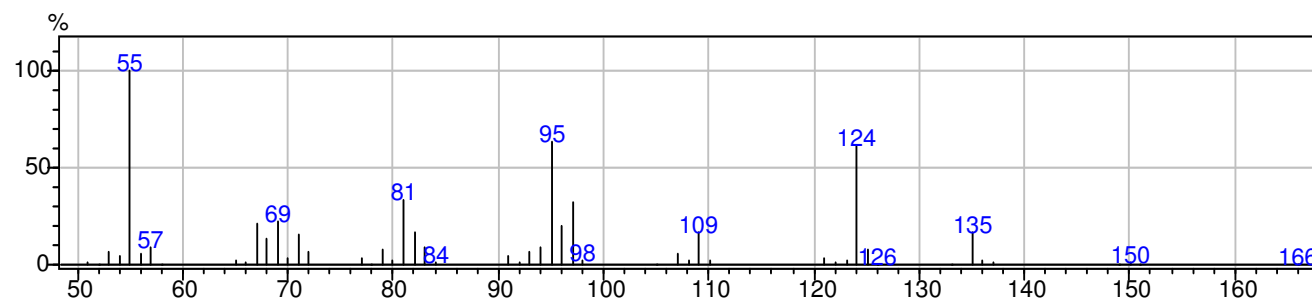
Espectro de massas para o composto 2-metil-5-(1-metiletilideno)ciclohexano-1-carbaldeído (**4**).



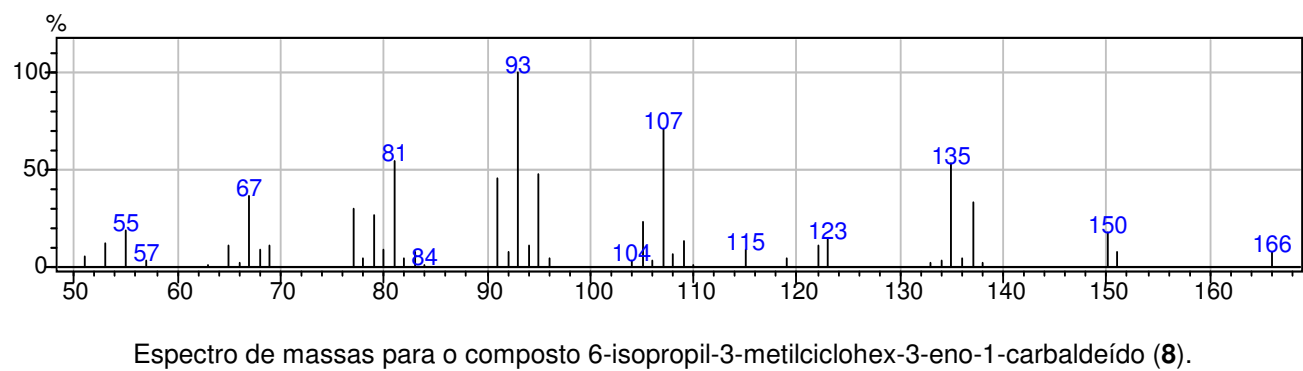
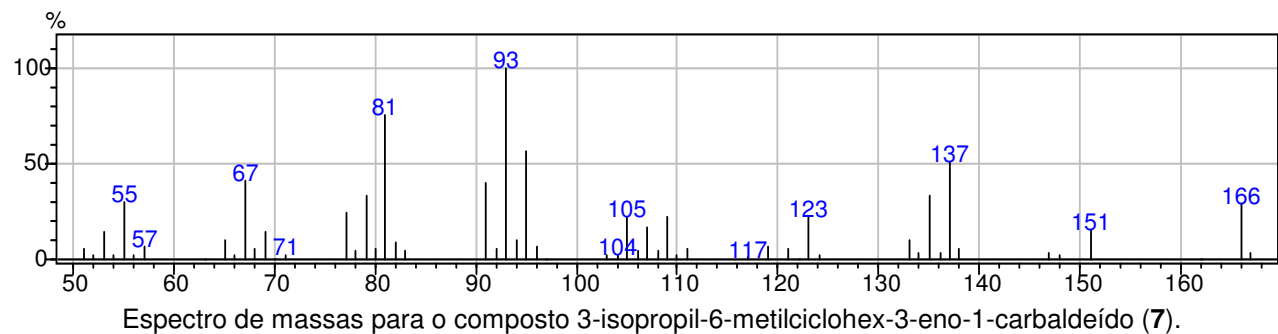
Espectro de massas para o composto (4*R*, 8*R*)- e (4*R*, 8*S*)-3-(4-metilciclohex-3-eno)butanal (**5a**).



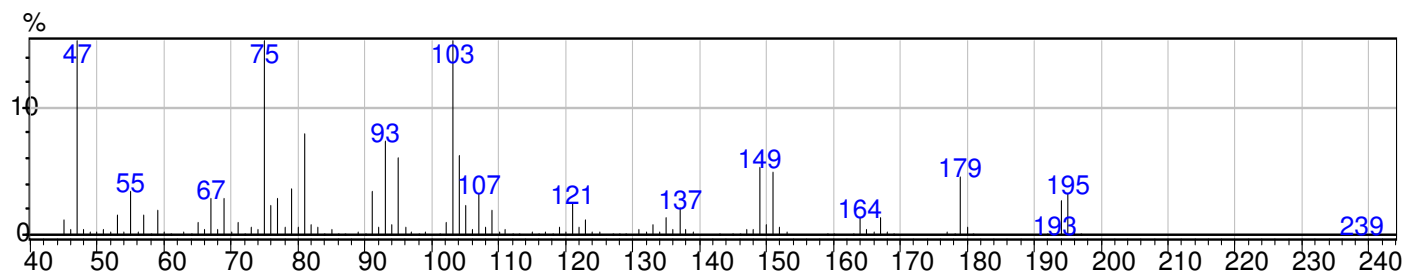
Espectro de massas para o composto (4*S*, 8*R*)- e (4*S*, 8*S*)-3-(4-metilciclohex-3-eno)butanal (**5b**).



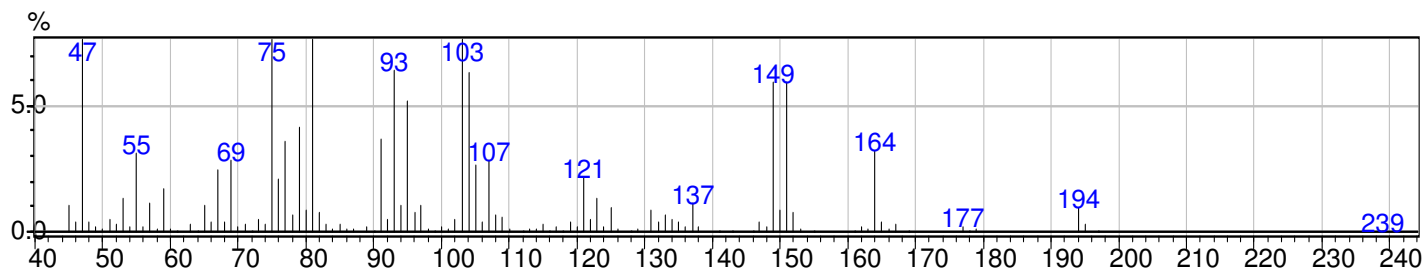
Espectro de massas para o composto 3-isopropil-6-metilciclohex-2-eno-1-carbaldeído (**6**).



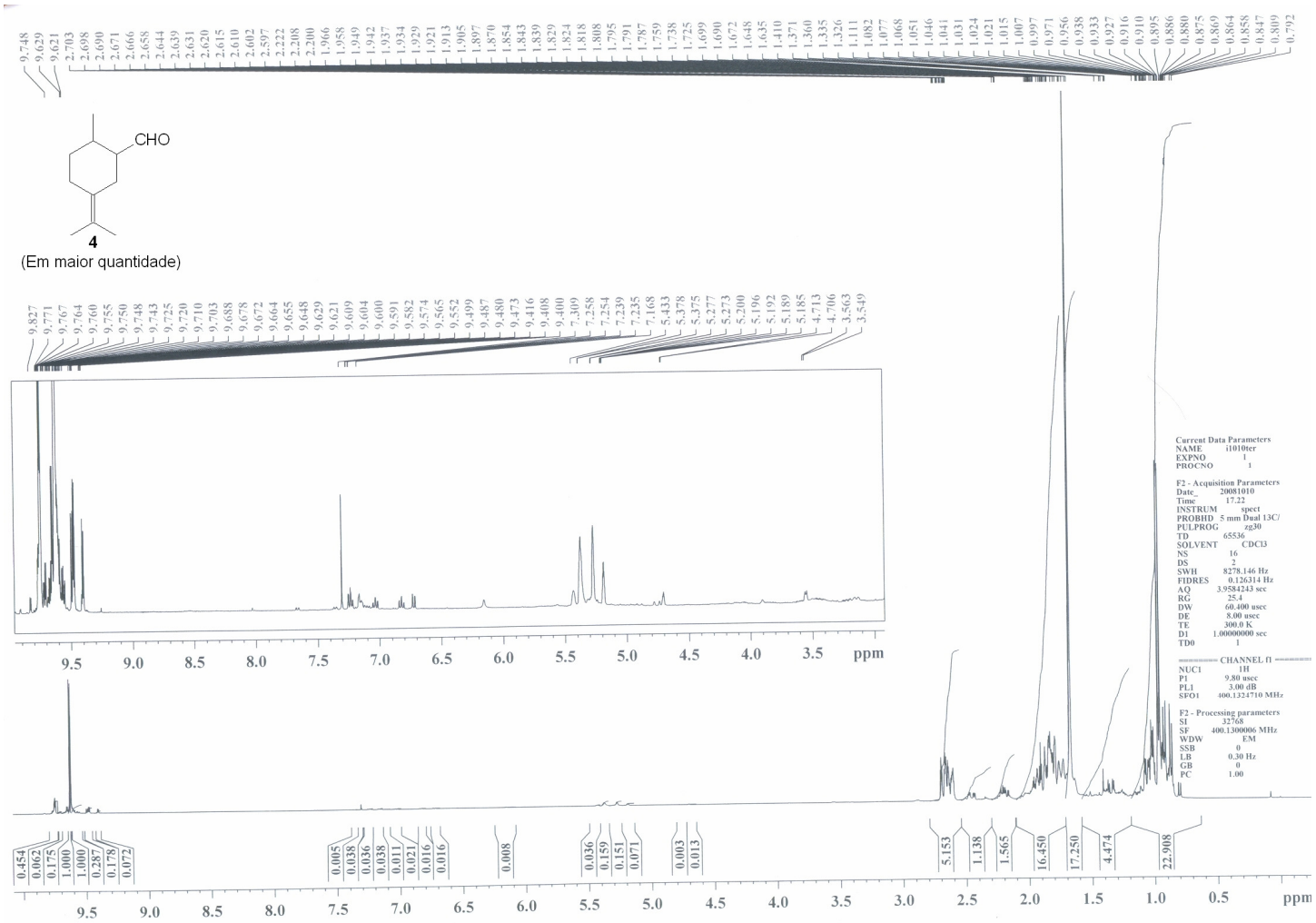




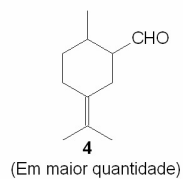
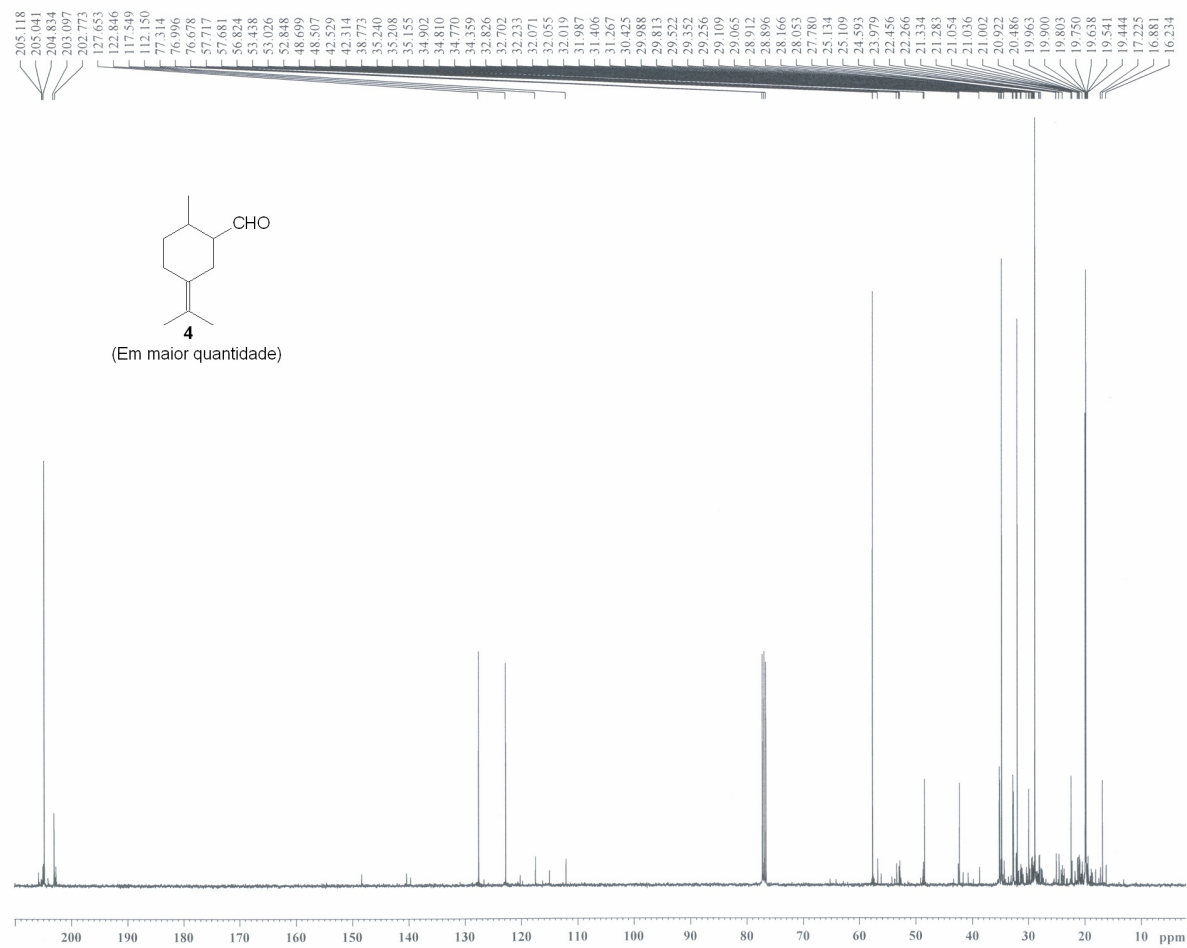
Espectro de massas para o composto 3-(diethoximetil)-1-isopropil-4-metilciclohex-1-eno (10).



Espectro de massas para o composto 3-(diethoximetil)-4-isopropil-1-metilciclohex-1-eno (11).



Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 Hz) para o composto 2-metil-5-(1-metiletilideno)ciclohexano-1-carbaldeído (**4**).



```

Current Data Parameters
NAME      11010ter
EXPNO     2
PROCNO    1

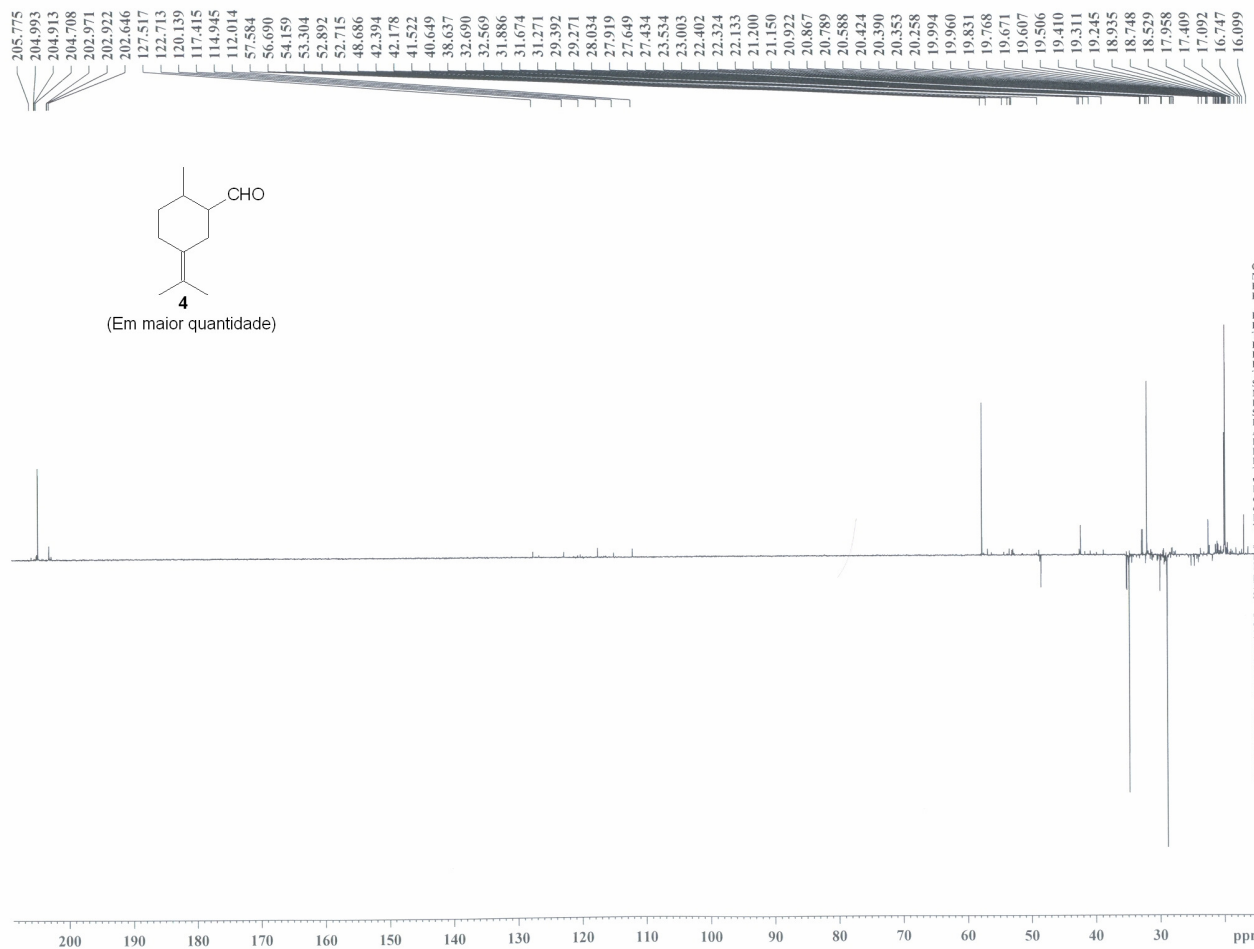
F2 - Acquisition Parameters
Date_     20081010
Time      18.08
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm Dual 13C/
PULPROG   zgpg30
TD        32768
SOLVENT   CDCl3
NS         1024
DS         0
SWH        26178.010 Hz
FIDRES     0.798889 Hz
AQ         0.6259188 sec
RG         32768
DW         19.100 usec
DE         8.00 usec
TE         300.0 K
D1         2.00000000 sec
d11        0.03000000 sec
DELTA     1.89999998 sec
TD0        1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1       13C
P1         7.80 usec
PL1        3.00 dB
SFO1      100.6238364 MHz

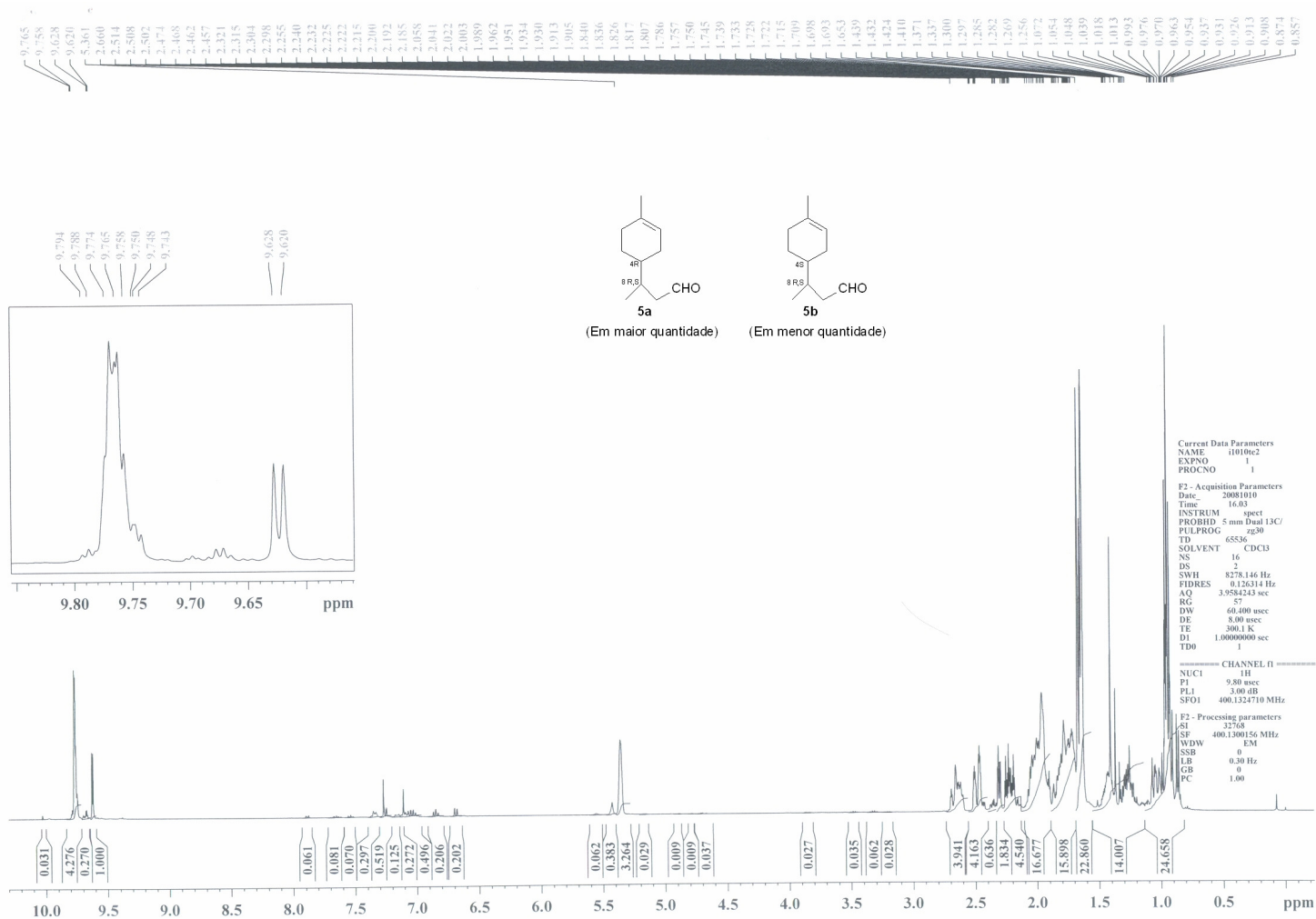
===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2    waltz16
NUC2       1H
PCPD2     100.00 usec
PL2        3.00 dB
PL12       23.18 dB
PL13       20.00 dB
SFO2      400.1316005 MHz

F2 - Processing parameters
SI         32768
SF        100.6127788 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         1.00 Hz
GB         0
PC         1.40
  
```

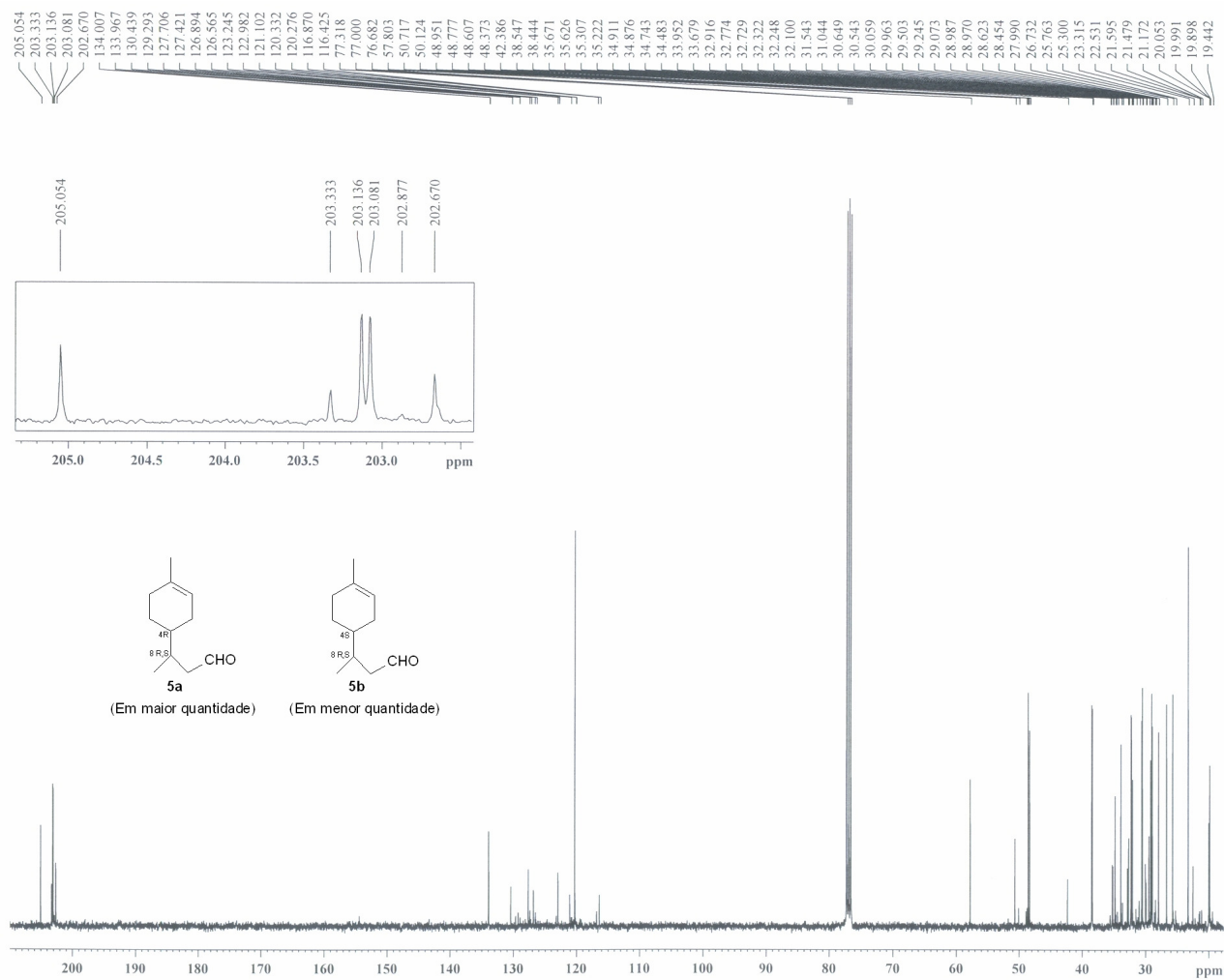
Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 Hz) para o composto 2-metil-5-(1-metiletilideno)ciclohexano-1-carbaldeído (**4**).



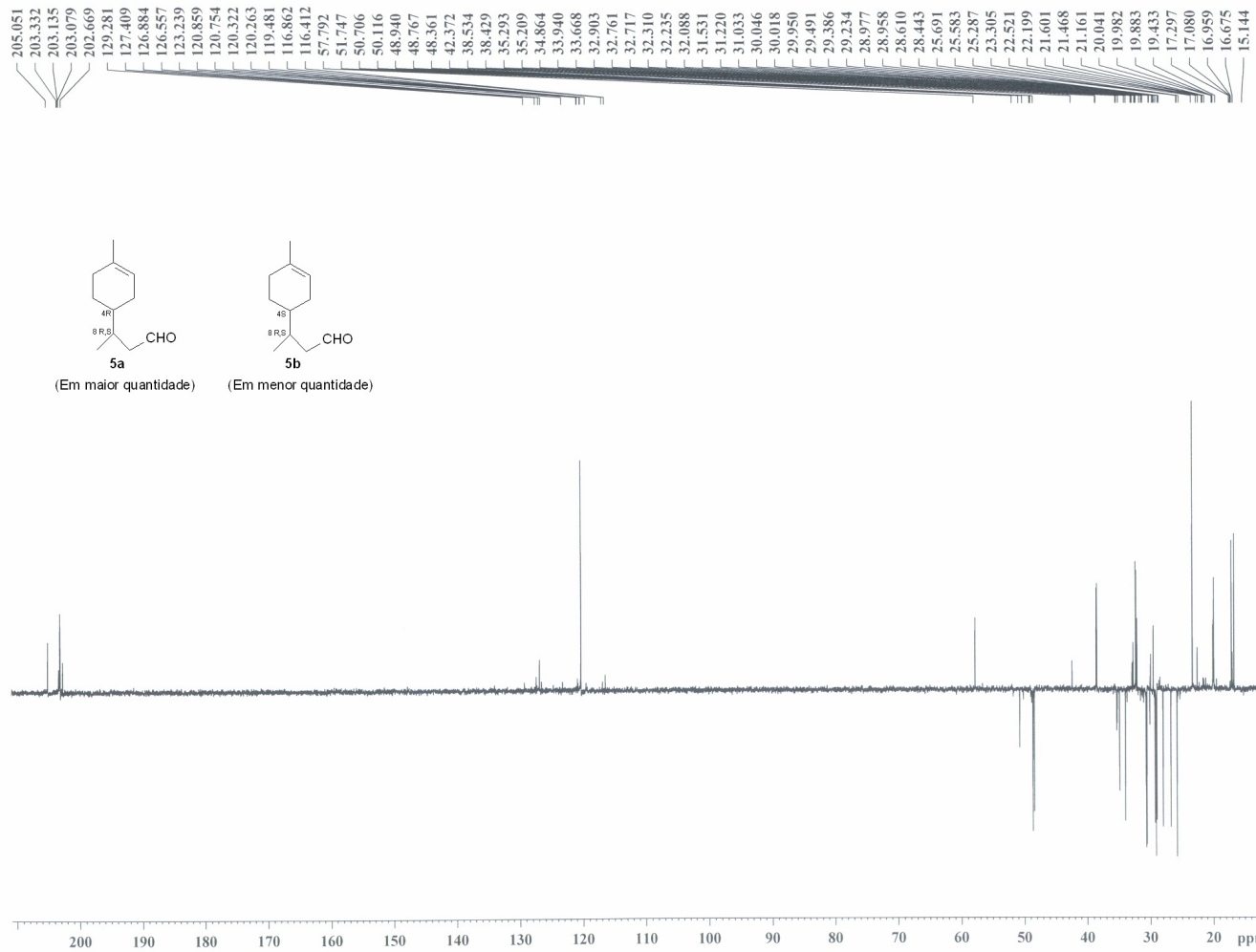
Espectro de RMN de DEPT (CDCl<sub>3</sub>, 400 Hz) para o composto 2-metil-5-(1-metiletilideno)ciclohexano-1-carbaldeído (**4**).



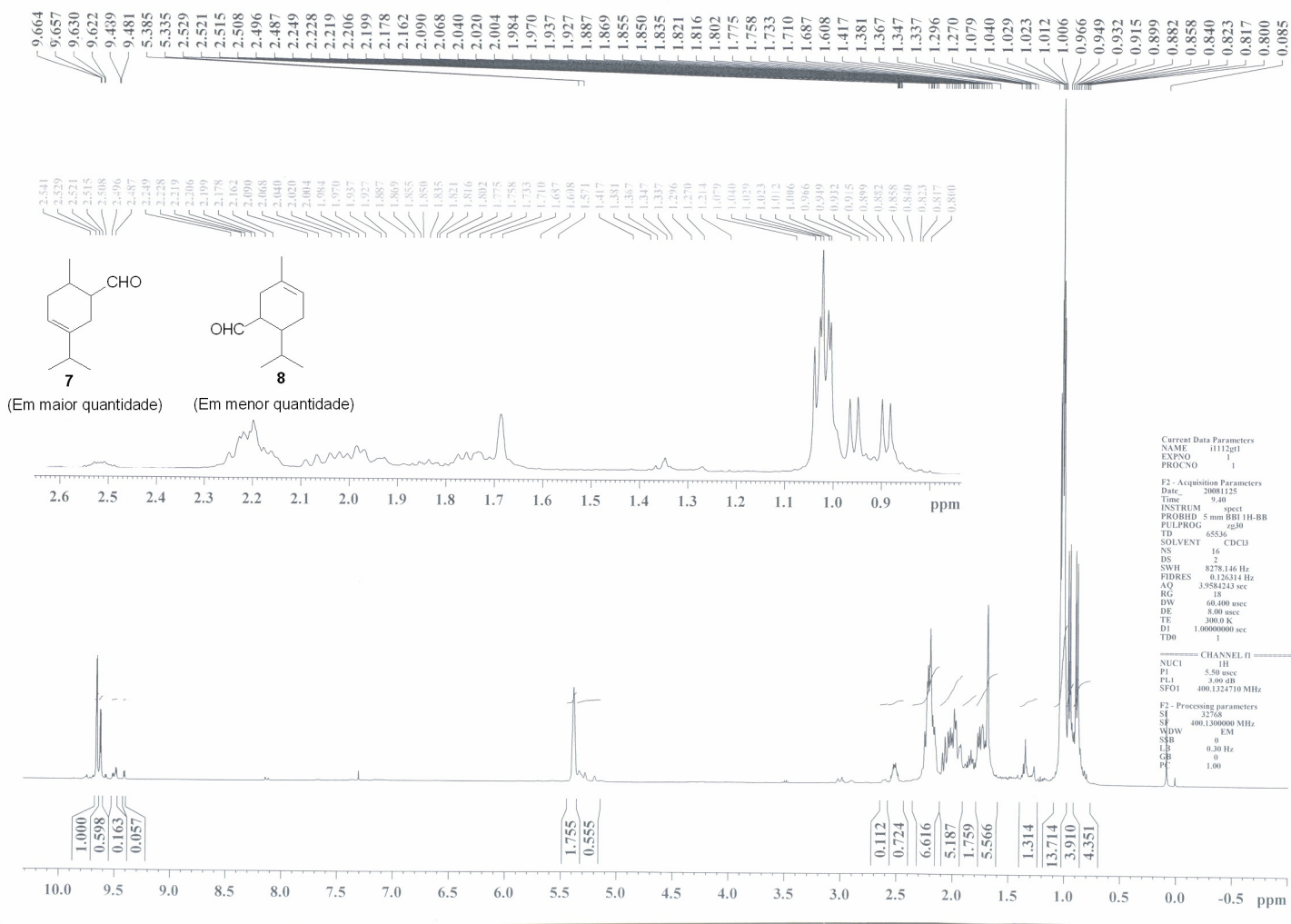
Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 Hz) para os compostos (4*R*, 8*R*)- e (4*R*, 8*S*)-3-(4-metilciclohex-3-eno)butanal (**5a**) e (4*S*, 8*R*)- e (4*S*, 8*S*)-3-(4-metilciclohex-3-eno)butanal (**5b**).



Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 Hz) para os compostos (4*R*, 8*R*)- e (4*R*, 8*S*)-3-(4-metilciclohex-3-eno)butanal (**5a**) e (4*S*, 8*R*)- e (4*S*, 8*S*)-3-(4-metilciclohex-3-eno)butanal (**5b**).

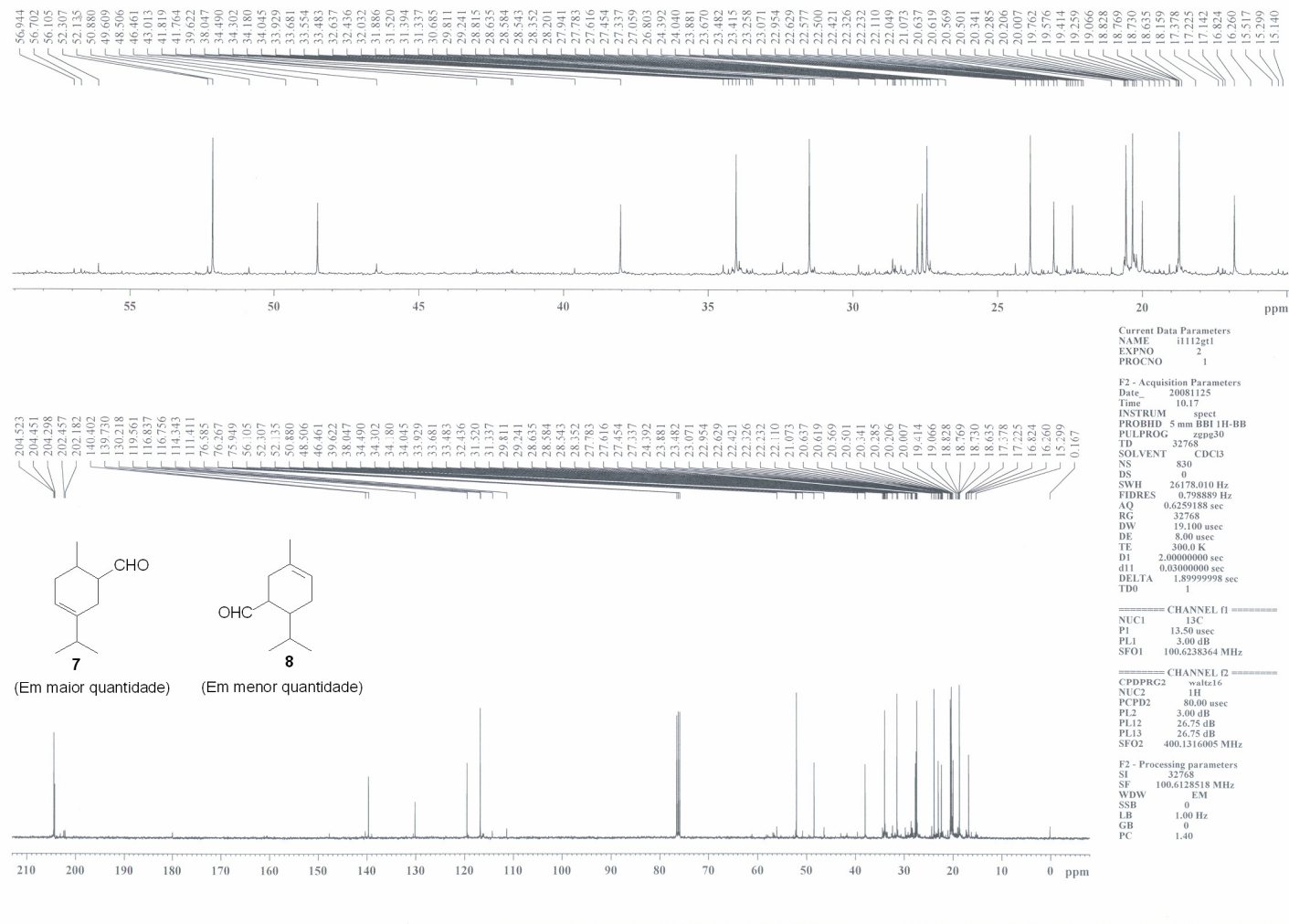


Espectro de RMN de DEPT (CDCl<sub>3</sub>, 400 Hz) para os compostos (4*R*, 8*R*)- e (4*R*, 8*S*)-3-(4-metilciclohex-3-eno)butanal (**5a**) e (4*S*, 8*R*)- e (4*S*, 8*S*)-3-(4-metilciclohex-3-eno)butanal (**5b**).

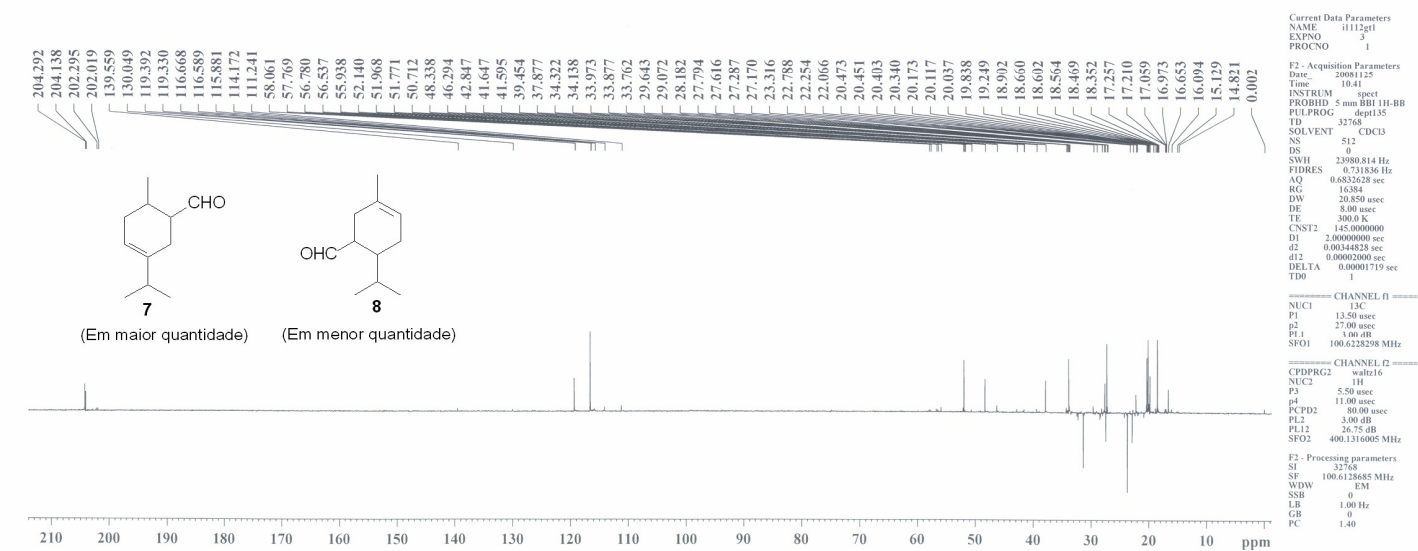
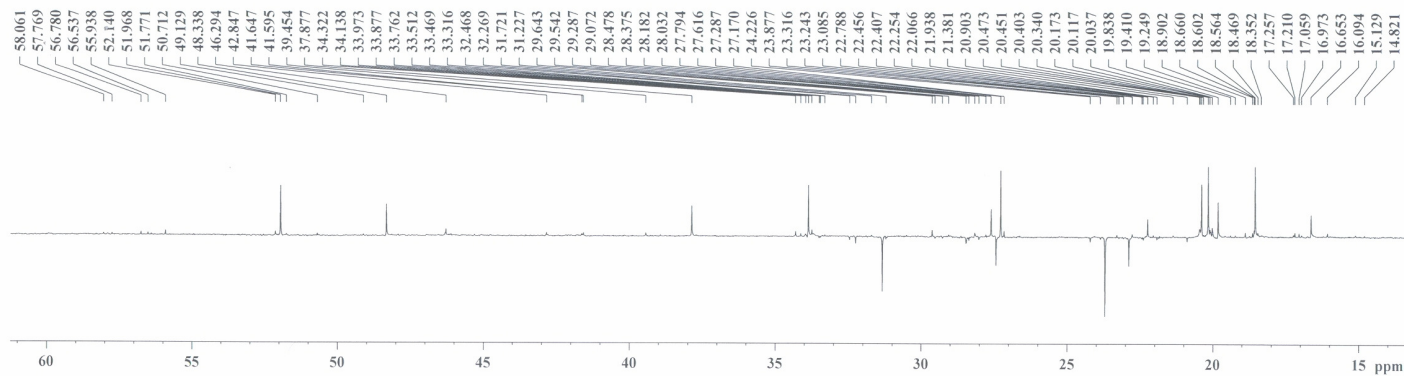


Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 Hz) para o composto 3-isopropil-6-metilciclohex-3-eno-1-carbaldeído (**7**) e para o composto 6-isopropil-3-metilciclohex-3-eno-1-carbaldeído (**8**).





Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 Hz) para o composto 3-isopropil-6-metilciclohex-3-eno-1-carbaldeído (7) e para o composto 6-isopropil-3-metilciclohex-3-eno-1-carbaldeído (8).



Current Data Parameters  
 NAME 1113g1  
 EXPNO 3  
 PROCNO 1

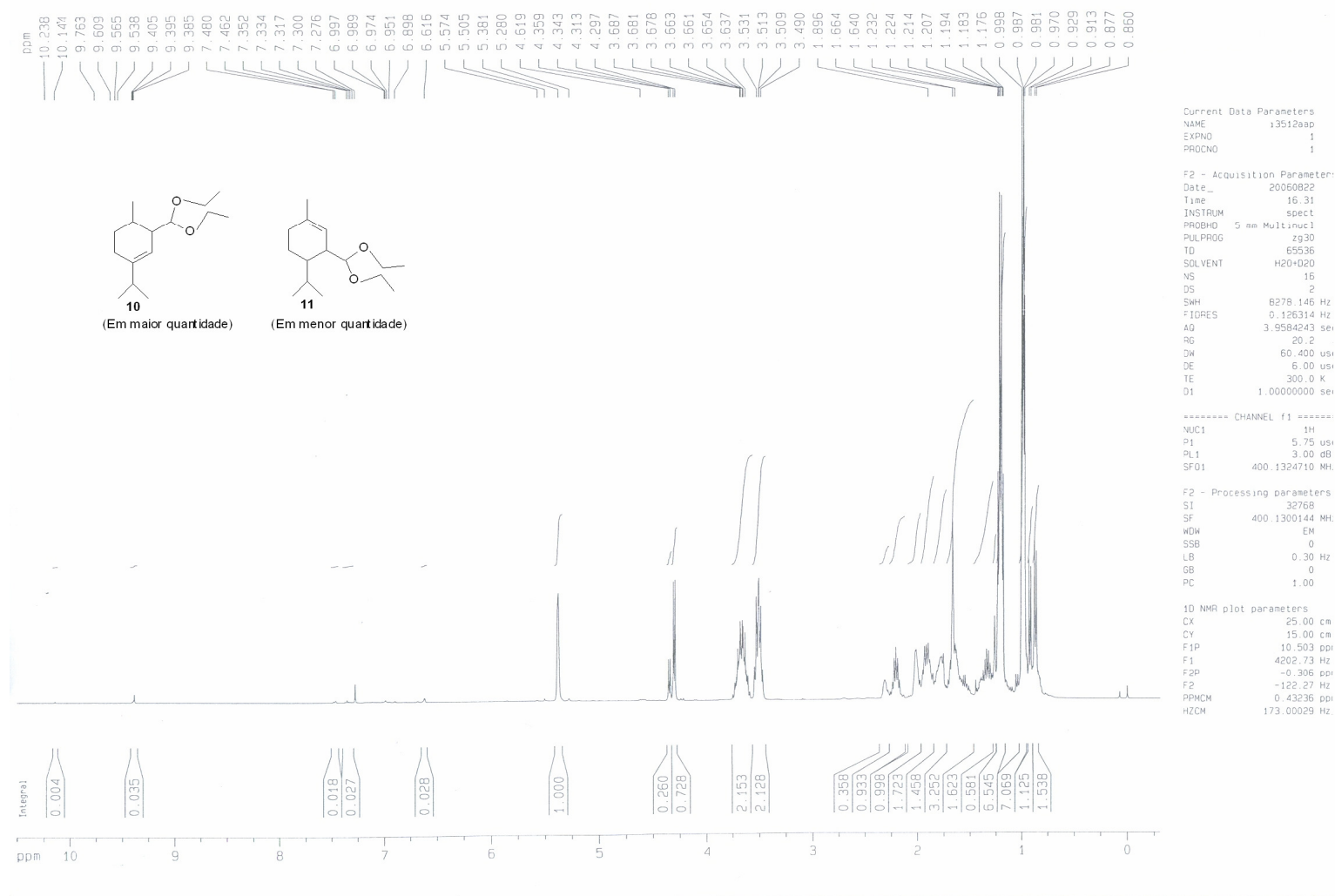
F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_ 20081122  
 Time 10:41  
 INSTRUM spect  
 PROBD 5 mm BBI 1H-BB  
 PULPROG dept135  
 TD 32768  
 SOLVENT CDCl3  
 NS 512  
 DS 0  
 SWH 23980.814 Hz  
 FIDRES 0.731836 Hz  
 AQ 0.6832628 sec  
 RG 16384  
 DW 20.850 usec  
 DE 8.00 usec  
 TE 300.2 K  
 CNST2 145.0000000  
 D1 2.0000000 sec  
 d2 0.00344828 sec  
 d12 0.00002000 sec  
 DELTA 0.00001719 sec  
 TDO 1

----- CHANNEL f1 -----  
 NUC1 13C  
 P1 13.50 usec  
 p2 27.00 usec  
 PL1 8.00 dB  
 SFO1 100.623298 MHz

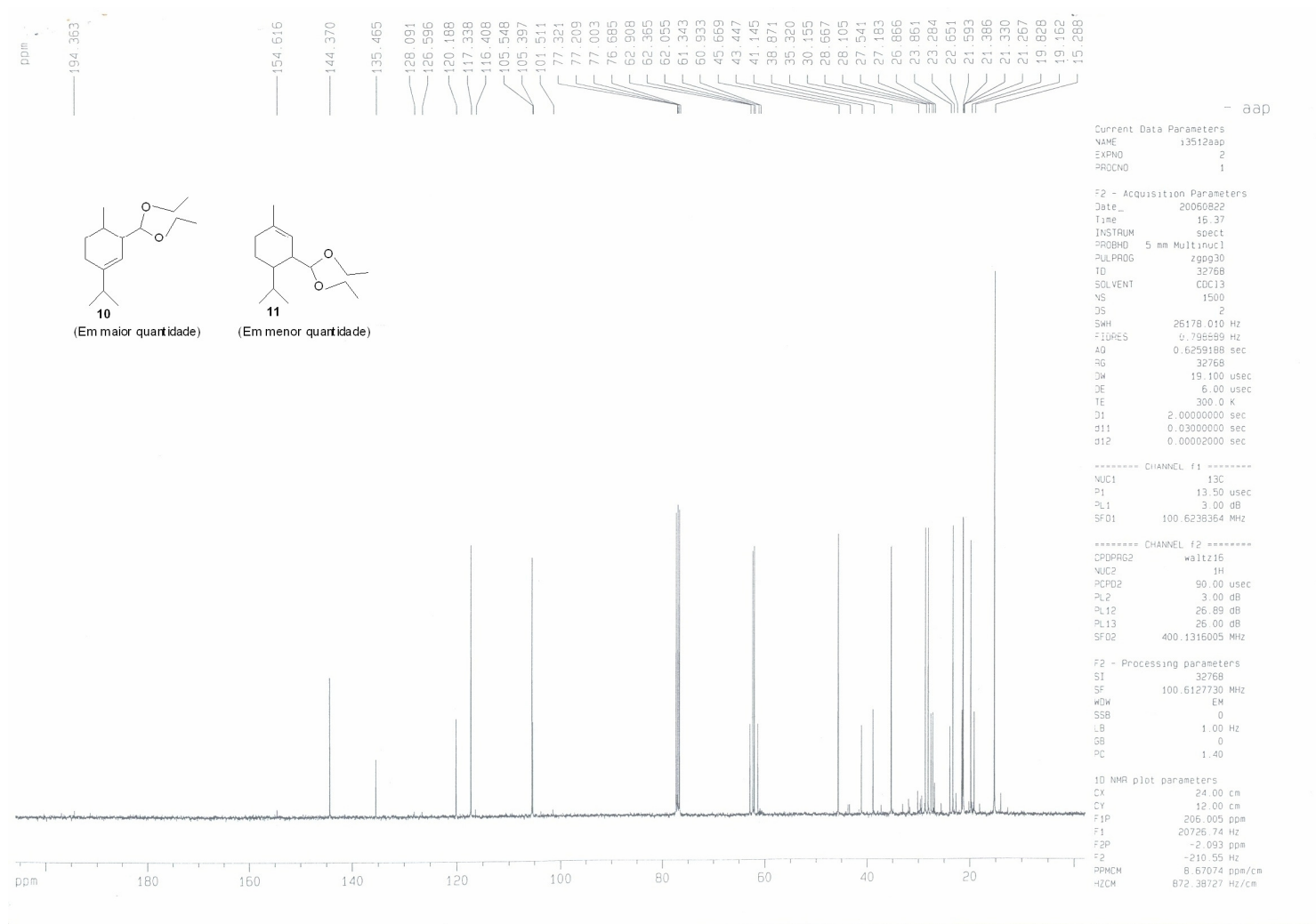
----- CHANNEL f2 -----  
 CDPGR2 waltz16  
 NUC2 1H  
 P3 5.50 usec  
 p4 11.00 usec  
 PCPD2 80.00 usec  
 PL2 3.00 dB  
 PL12 26.75 dB  
 SFO2 400.1316085 MHz

F2 - Processing parameters  
 SI 32768  
 SF 100.612685 MHz  
 WDW EM  
 SSB 0  
 LB 1.00 Hz  
 GB 0  
 PC 1.40

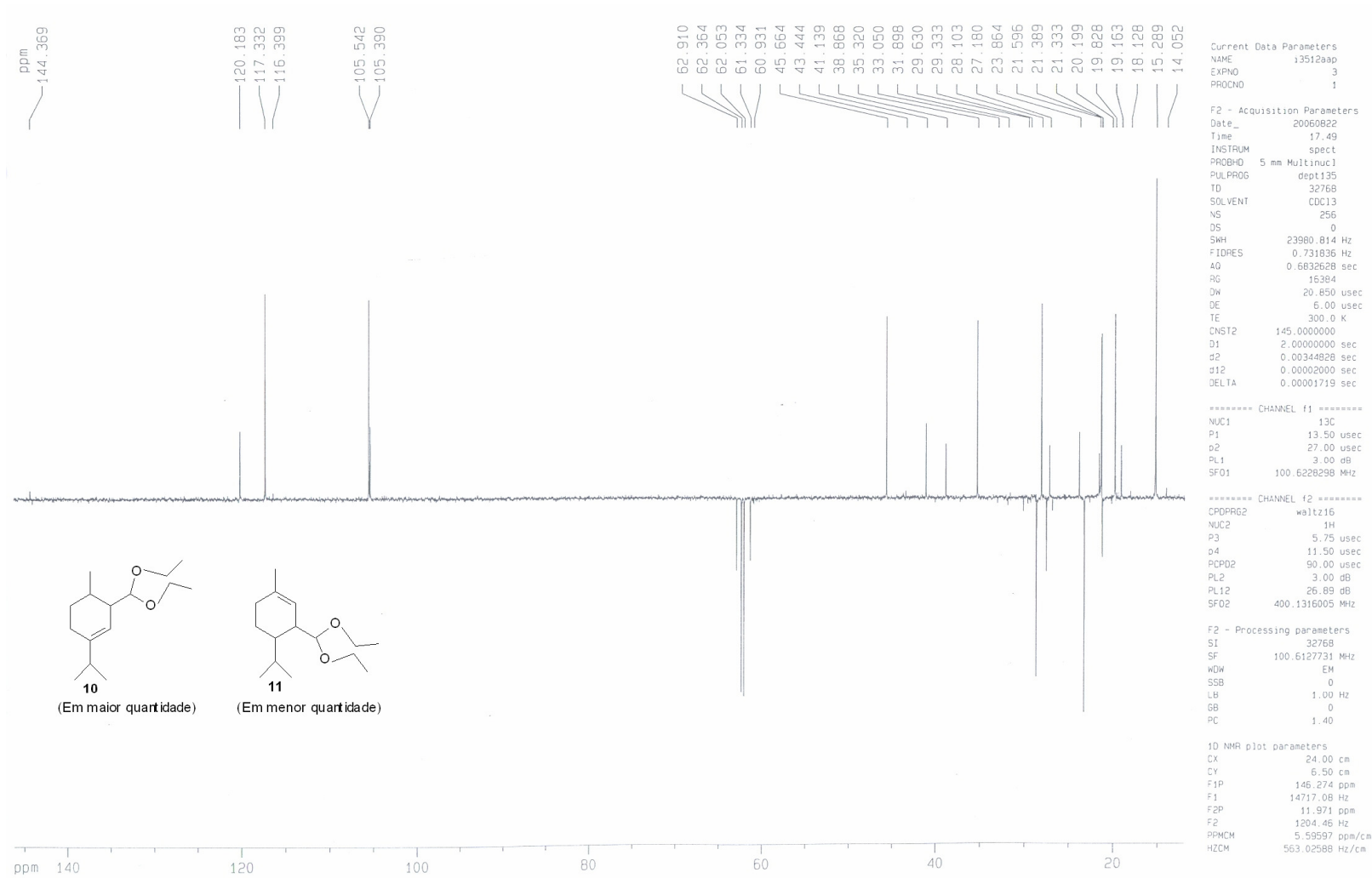
Espectro de RMN de DEPT ( $\text{CDCl}_3$ , 400 Hz) para o composto 3-isopropil-6-metilciclohex-3-eno-1-carbaldeído (**7**) e para o composto 6-isopropil-3-metilciclohex-3-eno-1-carbaldeído (**8**).



Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 Hz) para os compostos 3-(dietoximetil)-1-isopropil-4-metilciclohex-1-eno (**10**) e 3-(dietoximetil)-4-isopropil-1-metilciclohex-1-eno (**11**).



Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 Hz) para os compostos 3-(dietoximetil)-1-isopropil-4-metilciclohex-1-eno (**10**) e 3-(dietoximetil)-4-isopropil-1-metilciclohex-1-eno (**11**).



Espectro de RMN de DEPT ( $\text{CDCl}_3$ , 400 Hz) para os compostos 3-(dietoximetil)-1-isopropil-4-metilciclohex-1-eno (**10**) e 3-(dietoximetil)-4-isopropil-1-metilciclohex-1-eno (**11**).

## **ANEXO 2: TRABALHOS, PUBLICAÇÃO E PATENTE ORIUNDOS DESTA DISSERTAÇÃO**

### ***Artigo publicado em periódico internacional***

#### **1. Applied Catalysis A: General (2009), 365, 231-236.**

José G. da Silva, Camila G. Vieira, Eduardo N. dos Santos, Elena V. Gusevskaya. “Hydroformylation of endocyclic bonds in para-menthenic terpenes under mild conditions”.

### ***Trabalhos completos publicados em anais de congresso***

#### **1. 15º Congresso Brasileiro de Catálise, 2009, Armação de Búzios/RJ (Aceito).**

Camila G. Vieira, José G. da Silva, Eduardo N. dos Santos, Elena V. Gusevskaya. “Hidroformilação do terpinoleno catalisada por sistema ródio/ tris(o-tercbutilfenil)fosfito sob condições brandas”.

#### **2. 15º Congresso Brasileiro de Catálise, 2009, Armação de Búzios/RJ (Aceito).**

Camila G. Vieira, José G. da Silva, Eduardo N. dos Santos, Elena V. Gusevskaya. “Hidroformilação do  $\gamma$ -terpineno catalisada por sistema ródio/ tris(o-tercbutilfenil)fosfito sob condições brandas”.

### ***Depósito de Patente***

#### **1. INPI (2009) – Em andamento.**

Camila G. Vieira, José G. da Silva, Eduardo N. dos Santos, Elena V. Goussevskaia. “Processo de síntese de aldeídos derivados de monoterpenos para-mentênicos através da reação de hidroformilação e aldeído derivado do  $\gamma$ -terpineno”.





## Hydroformylation of endocyclic double bonds in *para*-menthene terpenes under mild conditions

José G. da Silva, Camila G. Vieira, Eduardo N. dos Santos, Elena V. Gusevskaya\*

Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brazil

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 31 March 2009

Received in revised form 9 June 2009

Accepted 12 June 2009

Available online 18 June 2009

#### Keywords:

*para*-Menthene terpenes

Hydroformylation

Rhodium catalyst

Bulky phosphite

### ABSTRACT

Rhodium-catalyzed hydroformylation of a series of *para*-menthene terpenes, i.e., terpinolene (1),  $\gamma$ -terpinene (2), and  $\alpha$ -terpinene (3), has been studied. The hydroformylation of conjugated diene 3 can be performed at a reasonable rate using triphenylphosphine as an auxiliary ligand ( $P/Rh = 20$ ), whereas non-conjugated dienes 1 and 2 have showed an extremely low reactivity in the Rh/ $PPh_3$  system. The use of a bulky phosphite ligand, i.e.,  $P(O-o\text{-}^iBuPh)_3$ , significantly increased the rate of the hydroformylation of sterically crowded endocyclic double bonds in all three substrates. Dienes 1–3 have been efficiently hydroformylated to a mixture of fragrance *para*-menthene aldehydes with excellent combined yields (ca. 90%) under relatively mild conditions (80 °C, 80 atm). Two or three main aldehydes account for 80–90% of the mass balance for each substrate. Differently from the Rh/ $PPh_3$  system, the hydroformylation of conjugated diene 3 in the presence of  $P(O-o\text{-}^iBuPh)_3$  is not complicated by partial catalyst deactivation, probably, because the ligand prevents the formation of unreactive  $\eta^3$ -allyl rhodium complexes. The aldehydes obtained have a pleasant scent and can be useful as components of synthetic fragrances.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Terpenes are naturally occurring substances that can be used as a renewable feedstock to replace the present petroleum-based source of most of industry's hydrocarbons. In particular, terpenes represent a sustainable supply of intermediates for several segments of the fine chemical industry, e.g., the manufacture of flavors and fragrances [1–4]. Hydroformylation is a convenient method to transform monoterpene alkenes in much more valuable aldehydes and alcohols, almost all of which show interesting olfactory characteristics. Most of the published works on the hydroformylation of monoterpenes deal with the substrates containing terminal exocyclic double bonds, such as limonene,  $\beta$ -pinene, and camphene [4–17]. The hydroformylation of endocyclic monoterpenes, e.g.,  $\alpha$ -pinene, 2-carene, and 3-carene, is much more troublesome, mostly because of steric reasons; however, the reactivity of these substrates can be increased in the presence of special ligands [6,18].

Our recent study on the hydroformylation of monoterpene polyenes revealed a remarkable and unexpected effect of the conjugation of double bonds on their reactivity [19]. Although conjugated dienes are usually very resistant to hydroformylation [20,21], we have found that the use of a large excess of  $PPh_3$  can accelerate the reaction promoting the conversion of inactive  $\eta^3$ -

allylrhodium intermediates into much more reactive  $\eta^1$ -complexes [22,23]. Thus, the hydroformylation of conjugated substrates, such as myrcene and  $\alpha$ -terpinene, was performed under mild conditions using  $PPh_3$  as a ligand, while non-conjugated endocyclic double bonds showed very low reactivity in the Rh/ $PPh_3$  system.

Only few reports have appeared on the hydroformylation of terpinolene, an endocyclic *para*-menthene diene with non-conjugated double bonds [7,24]. These works describe the processes resulting in low aldehyde yields (ca. 25%) [7] or occurring under very severe conditions (ca. 300 atm) [24]. As concerns  $\gamma$ -terpinene, another *para*-menthene non-conjugated diene, to our knowledge, no attempts on its hydroformylation have been reported so far. However, the hydroformylation of these substrates is very attractive because it could lead directly to aldehydes useful as fragrances and hardly accessible by conventional synthetic routes.

In continuation of our ongoing project aimed at adding value to natural ingredients of renewable essential oils, we report herein the efficient rhodium-catalyzed hydroformylation of terpinolene (1),  $\gamma$ -terpinene (2), and  $\alpha$ -terpinene (3) under mild conditions.

### 2. Experimental

All chemicals were purchased from commercial sources and used as received, unless otherwise indicated.  $[Rh(COD)(OAc)_2]$  was prepared by a published method with slight modifications [25].  $Tris(O\text{-}^iBu\text{-}phenyl)phosphite$ ,  $P(O-o\text{-}^iBuPh)_3$ , was prepared as

\* Corresponding author. Tel.: +55 31 34995741; fax: +55 31 34995700.  
E-mail address: [elena@ufmg.br](mailto:elena@ufmg.br) (E.V. Gusevskaya).