

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

ALEXANDRA GONÇALVES SANTOS

**METATESE CRUZADA DE ARILPROPENOS DE OCORRÊNCIA NATURAL COM
ACRILATOS PARA A SÍNTESE DE PRODUTOS DA QUÍMICA FINA**

Belo Horizonte
2013

UFMG/ICEX/DQ 948^a

D. 525^a

ALEXANDRA GONÇALVES SANTOS

**METATESE CRUZADA DE ARILPROPENOS DE OCORRÊNCIA NATURAL COM
ACRILATOS PARA A SÍNTESE DE PRODUTOS DA QUÍMICA FINA**

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

Belo Horizonte
2013

S237m Santos, Alexandra Gonçalves
2013 Metátese cruzada de arilpropenos de ocorrência
D natural com acrilatos para a síntese de produtos da
química fina / Alexandra Gonçalves Santos. 2013.
ix, 74 f. : il.

Orientador: Eduardo Nicolau dos Santos.

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

1. Química inorgânica - Teses 2. Metátese (Química)
- Teses 3. Química Fina - Teses I. Santos, Eduardo
Nicolau dos, Orientador II. Título.

CDU 043

UFMG

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

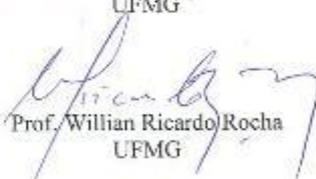


**"Metátese Cruzada de Arilpropenos de Ocorrência Natural com Acrilatos para
a Síntese de Produtos da Química Fina"**

Alexandra Gonçalves Santos

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. Eduardo Nicolau dos Santos
UFMG


Prof. Willian Ricardo Rocha
UFMG


Prof. Adão Aparecido Sabino
UFMG

Belo Horizonte, 28 de fevereiro de 2013.

Esta dissertação foi realizada sob a orientação
do professor **Dr. Eduardo Nicolau dos Santos**.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela sua presença constante na minha vida e por ser luz em meus caminhos.

Ao professor Eduardo Nicolau dos Santos pela orientação, confiança, amizade e pelos muitos ensinamentos durante esses anos.

À Kelley pela coorientação, relevante e imprescindível ajuda para o desenvolvimento deste trabalho, paciência e amizade nesses anos.

Aos amigos do Grupo de Catálise: Àgatha, Schubert, Luiza, Vinícius, Marina, Camila, Luciana, Augusto, Pedro, Rafaela Alvarenga, Rafaela Cotta, Matheus, Thiago, Arthur e Sebastião pela agradável companhia durante esses anos.

Ao meu esposo, Davidson, por estar ao meu lado em todos os momentos, me incentivando e apoiando.

Ao meu filho, Hudson, pelos momentos de alegria e pelo carinho.

Aos meus pais, Pedro e Maria de Fátima, por todo amor, carinho e apoio incondicionais.

As minhas irmãs, Adriana e Amanda, e ao meu sobrinho, Pablo, por estarem sempre presentes em minha vida me apoiando.

Aos professores e funcionários do Departamento de Química pela alegria nesses anos de convivência.

As funcionárias Paulete, Tatiana e Lilian pelo carinho, atenção e grande eficiência.

Aos amigos desta vida 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 e ao Departamento de Química pela oportunidade.

“Tudo que está no plano da realidade já foi sonho um dia.”

Leonardo Da Vinci

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	III
Lista de Tabelas.....	V
Lista de Abreviaturas.....	VI
Resumo.....	VIII
Abstract.....	IX
1. Introdução.....	1
1.1 Catálise.....	2
1.2 Química Fina.....	3
1.3 Metátese de olefinas.....	4
1.4 Catalisadores utilizados em metátese de olefinas.....	8
1.5 Metátese cruzada.....	14
2. Objetivo.....	20
3. Parte experimental.....	21
3.1 Reagentes.....	22
3.2 Instrumentação.....	23
3.3 Testes catalíticos.....	24
3.4 Caracterização dos produtos.....	26
4. Resultados e discussão.....	27
4.1 Estudo da reação de metátese cruzada em sistema isento de solvente empregando o catalisador Grubbs-Nolan.....	33
4.1.1 Variação da concentração do catalisador	37
4.1.2 Variação do tempo de reação.....	43
4.1.3 Variação da natureza do substrato.....	45
4.1.4 Variação da natureza do acrilato.....	47
4.2 Estudo da reação de metátese cruzada em sistema isento de solvente empregando o catalisador Hoveyda-Grubbs segunda geração.....	48
4.2.1 Variação do tempo de reação	50
4.2.2 Variação da temperatura	50
4.2.3 Reações realizadas na autoclave multiteste.....	51
4.2.4 Variação dos substratos e acrilatos	52

4.3 Melhor condição para metátese cruzada dos propenil aromáticos com diferentes acrilatos.....	55
4.4 Caracterização dos produtos de metátese cruzada.....	57
5. Conclusão.....	67
Referências bibliográficas.....	71
Anexos.....	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Reação de metátese de olefinas.....	4
Figura 2: Tipos de reações de metátese de olefinas.....	5
Figura 3: Mecanismo da reação de metátese de olefinas.....	6
Figura 4: Síntese de iriometeolídeo 3a através das reações de metátese cruzada e metátese por fechamento de anel.....	7
Figura 5: Reação de metátese cruzada de oleatos com 1-buteno.....	8
Figura 6: Catalisadores de Schrock.....	9
Figura 7: Formação do primeiro metalo-carbeno bem definido por Grubbs.....	9
Figura 8: Catalisador de Grubbs primeira geração.....	10
Figura 9: Catalisador de Grubbs segunda geração e catalisador de Grubbs-Nolan.....	10
Figura 10: Catalisador de Hoveyda-Grubbs primeira geração, catalisador de Hoveyda-Grubbs segunda geração, catalisador Hoveyda-Nolan segunda geração.....	11
Figura 11: Iniciação dos catalisadores Hoveyda-Grubbs.....	11
Figura 12: Catalisadores de Hoveyda-Grubbs terceira geração.....	12
Figura 13: Exemplos de catalisadores de Ru latentes para metátese de olefinas.....	13
Figura 14: Exemplos de catalisadores imobilizados de Ru para metátese de olefinas.....	13
Figura 15: Possíveis produtos da reação de metátese cruzada.....	14
Figura 16: Reação do 10-undecenoato com o acrilato de metila.....	15
Figura 17: Metátese cruzada do 1,9-decadieno com acrilato de etila.....	15
Figura 18: Reação do oleato de metila com o acrilato de etila.....	16
Figura 19: Reação de metátese cruzada do ricinoleato de metila com o acrilato de metila....	17
Figura 20: Reação de metátese cruzada do diidromircenol com o <i>n</i> -butil-acrilato.....	17
Figura 21: Reação de metátese cruzada do eugenol com o acrilato de metila.....	18
Figura 22: Frasco de vidro do tipo Schlenk e Frasco de vidro de 4 mL.....	25
Figura 23: Reator multitestes HEL7.....	25
Figura 24: Olefinas propenil aromáticas estudadas.....	28
Figura 25: Metátese cruzada de olefinas para produção de cinamatos e ferulatos.....	29
Figura 26: Abordagem proposta para “metátese renovável”.....	30
Figura 27: Possíveis produtos da reação de metátese cruzada das olefinas om os acrilatos...	31
Figura 28: Reação de autometátese dos acrilatos.....	32
Figura 29: Catalisador Grubbs-Nolan e catalisador Hoveyda-Grubbs segunda geração.....	32

Figura 30: Fenóis testados nas reações de metátese cruzada das olefinas propenil aromáticas.....	34
Figura 31: Gráfico: conversão do anetol (1a).....	36
Figura 32: Gráfico: rendimento para o produto de metátese cruzada (2a).....	36
Figura 33: Gráficos de conversão do anetol: com adição de 18 equivalentes de fenol, 250 equivalentes de fenol e 500 equivalentes de fenol.....	41
Figura 34: Gráficos de rendimento para o produto de metátese cruzada do anetol com acrilato de metila: com adição de 18 equivalentes de fenol, 250 equivalentes de fenol e 500 equivalentes de fenol.....	42
Figura 35: Gráfico: conversão do anetol e rendimento do produto de metátese cruzada.....	49
Figura 36: Produto metátese cruzada do anetol com o acrilato de metila.....	57
Figura 37: Produto metátese cruzada do anetol com o acrilato de etila.....	58
Figura 38: Produto metátese cruzada do anetol com o acrilato de 2-etil-hexila.....	59
Figura 39: Produto de metátese do isosafrol com o acrilato de metila.....	60
Figura 40: Produto de metátese do isosafrol com o acrilato de etila.....	61
Figura 41: Produto de metátese do isosafrol com o acrilato de 2-etil-hexila.....	62
Figura 42: Produto de metátese do isoeugenol com acrilato de metila.....	63
Figura 43: Produto de metátese do isoeugenol com acrilato de etila.....	64
Figura 44: Produto de metátese do isoeugenol com acrilato de 2-etil-hexila.....	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Influência do solvente na reação de metátese cruzada.....	33
Tabela 2: Influência da adição de fenóis na reação do anetol com o acrilato de metila.....	35
Tabela 3: Influência da quantidade de catalisador na reação do anetol (1,0 mol%).....	37
Tabela 4: Influência da quantidade de catalisador na reação do anetol (0,5 mol%).....	38
Tabela 5: Influência da quantidade de catalisador na reação do anetol (0,1 mol%).....	39
Tabela 6: Influência do tempo de reação na reação do anetol com o acrilato de metila com a adição de 2- <i>terc</i> -butilfenol.....	44
Tabela 7: Influência do tempo de reação na reação do anetol com o acrilato de metila com a adição de 4- <i>terc</i> -butilfenol.....	44
Tabela 8: Reação de metátese cruzada do isosafrol com o acrilato de metila.....	46
Tabela 9: Reação de metátese cruzada do isoeugenol com o acrilato de metila.....	46
Tabela 10: Reações das olefinas propenil aromáticas com acrilatos de etila e 2-etil-hexila.....	47
Tabela 11: Reações com o catalisador Hoveyda-Grubbs segunda geração.....	48
Tabela 12: Influência do tempo na reação do anetol com o acrilato de metila.....	50
Tabela 13: Influência da temperatura na reação do anetol com o acrilato de metila.....	51
Tabela 14: Reação realizada em autoclave multiteste.....	52
Tabela 15: Reações das olefinas propenil aromáticas com os acrilatos (0,5 mol% de catalisador).....	53
Tabela 16: Reações das olefinas propenil aromáticas com os acrilatos (0,1 mol% de catalisador).....	54
Tabela 17: Melhores rendimentos obtidos para os cinamatos e ferulatos.....	55
Tabela 18: Atribuições de RMN de ^1H e ^{13}C para o produto de metátese cruzada do anetol com o acrilato de metila.....	57
Tabela 19: Atribuições de RMN de ^1H e ^{13}C para o produto de metátese cruzada do anetol com o acrilato de etila.....	58
Tabela 20: Atribuições de RMN de ^1H e ^{13}C para o produto de metátese cruzada do anetol com o acrilato de 2-etil-hexila.....	59
Tabela 21: Atribuições de RMN de ^1H e ^{13}C para o produto de metátese cruzada do isosafrol com o acrilato de metila.....	60

Tabela 22: Atribuições de RMN de ^1H e ^{13}C para o produto de metátese cruzada do isosafrol com o acrilato de etila.....	61
Tabela 23: Atribuições de RMN de ^1H e ^{13}C para o produto de metátese cruzada do isosafrol com o acrilato de 2-etil-hexila.....	62
Tabela 24: Atribuições de RMN de ^1H e ^{13}C para o produto de metátese cruzada do isoeugenol com o acrilato de metila.....	63
Tabela 25: Atribuições de RMN de ^1H e ^{13}C para o produto de metátese cruzada do isoeugenol com o acrilato de etila.....	64
Tabela 26: Atribuições de RMN de ^1H e ^{13}C para o produto de metátese cruzada do isoeugenol com o acrilato de 2-etil-hexila.....	65

LISTA DE ABREVIATURAS

ADMET	acyclic Diene Metathesis Polymerization
CG	cromatógrafo a gás
CG/MS	cromatógrafo a gás acoplado a Espectrômetro de massas
CM	cross-metathesis
δ	deslocamento químico
J	frequência
IUPAC	International Union Of Pure and Applied Chemistry
ΔG	energia de Gibbs
RMN de ^1H	ressonância magnética nuclear de hidrogênio
RMN de ^{13}C	ressonância magnética nuclear de carbono
RCM	ring-closing metathesis
ROM	ring-opening metathesis
ROMP	ring-opening metathesis polymerization
SM	self-metathesis
TMS	tetrametilsilano

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas as reações de metátese cruzada dos substratos de origem natural (anetol, isosafrol e isoeugenol) com os seguintes acrilatos: acrilato de metila, acrilato de etila e acrilato de 2-etil-hexila em sistema isento de solvente, com excesso de acrilato e empregando os catalisadores: Grubb-Nolan [dicloro (2,5-dimesitilimidazolil-ilideno) (tricicloexilfosfina) benzilideno-rutênio II] e Hoveyda-Grubbs segunda geração [dicloro (3,4-dihidro-dimesitilimidazolil-ilideno) κ^2 - isopropoxi benzilideno-rutênio II]. Essas reações foram realizadas visando a síntese de produtos que possuem aplicações comerciais importantes, os cinamatos, moléculas absorventes de radiações UV e os ferulatos, moléculas com propriedades antioxidante, anti-inflamatória e anticancerígena.

As reações realizadas empregando o catalisador de Grubbs-Nolan em sistema sem solvente e com excesso de acrilato ocorrem somente com adição de fenóis. Os fenóis melhoram a atividade do sistema e minimiza a formação dos homodímeros. Foram testados os fenóis: 2-*terc*-butilfenol, 4-*terc*-butilfenol e 2,6 *terc*-butilfenol. O 4-*terc*-butilfenol apresentou o melhor desempenho. Nas melhores condições, foram obtidos rendimentos para os cinamatos e ferulatos de 89% a 99% com a utilização de 2,8 mol% de [dicloro (2,5-dimesitilimidazolil-ilideno) (tricicloexilfosfina) benzilideno-rutênio II], 4 horas de reação, a 70 °C e com a adição de 500 equivalentes de 4-*terc*-butilfenol nas reações em presença do anetol e isosafrol e as em presença do isoeugenol de 18 equivalentes desse fenol.

As reações utilizando o catalisador Hoveyda-Grubbs segunda geração foram realizadas sem necessidade de adição de fenóis. Nas melhores condições, os cinamatos e ferulatos foram obtidos com rendimentos de 91% a 100% utilizando 0,5 mol% de [dicloro (3,4-dihidro-dimesitilimidazolil-ilideno) κ^2 - isopropoxi benzilideno-rutênio II], em sistema isento de solvente, com excesso de acrilato e 4 horas de reação a 70 °C. Com a utilização de 0,1 mol% desse catalisador, nas mesmas condições reacionais acima, foram obtidos rendimentos de 73% a 88% para os cinamatos e ferulatos.

A metátese cruzada das olefinas propenil aromáticas (anetol, isosafrol e isoeugenol) com os acrilatos: de metila, de etila e de 2-etil-hexila é uma rota sucinta, altamente eficiente e sustentável para síntese de cinamatos e ferulatos, produtos de interesse para Química Fina.

ABSTRACT

In this work, the reactions of cross-metathesis of substrates of natural origin (anethole, isoeugenol and isosafrole) were studied with the following acrylates: methyl acrylate, ethyl acrylate and 2-ethylhexyl acrylate in a solvent-free system, with excess acrylate and employing the catalysts: Grubb-Nolan [dichloro (2,5-dimesitylimidazolyl-ilidene) (tricyclohexylphosphine) benzyliideneruthenium (II)] and Hoveyda-Grubbs second generation [dichloro (3,4-dihidro-dimesitylimidazolyl-ilidene) κ^2 - isopropoxihenylideneruthenium (II)] These reactions were aimed for the synthesis of products which have significant commercial applications, the cinnamates, UV absorbing molecules and ferulates, molecules with antioxidant properties, anti-inflammatory and anticancer.

The reactions performed using the Grubbs-Nolan catalyst in a system without solvent and with an excess of acrylate occur only with the addition of phenols. Phenols improve the activity the system and minimize the formation of homodimers. The phenols tested were: 2-tert-butylphenol, 4-tert-butylphenol and 2,6 tert-butylphenol. The 4-tert-butylphenol showed the best performance. Under the best conditions, yields for cinnamates and ferulates from 89% to 99% were obtained by using 2.8 mol% [dichloro (2,5-dimesitylimidazolyl-ilidene) (tricyclohexylphosphine) benzyliideneruthenium (II)], 4 hours of reaction at 70 °C and with the addition of 500 equivalents of 4-tert-butylphenol in the reactions in the presence of anethole and isosafrole and of 18 equivalents of this phenol in the presence isoeugenol.

The reactions using the second generation Hoveyda-Grubbs catalyst were carried out without addition of phenol. Under the best conditions, the ferulates and cinnamates were obtained in yields of 91% and 100% using 0.5 mol% [dichloro (3,4-dihidro-dimesitylimidazolyl-ilidene) κ^2 - isopropoxihenylideneruthenium (II)] in solvent-free system, with an excess of acrylate and 4 hours of reaction at 70 °C. By using 0.1 mol% of this catalyst under the same reaction conditions above yields of 73% to 88% for cinnamates and ferulates were obtained.

The cross-metathesis of the propenyl benzenes (anethole, isosafrole and isoeugenol) with methyl, ethyl and 2-ethylhexyl acrylates is a short, highly efficient and sustainable route for the synthesis of cinnamates and ferulates, which area products of interest for fine chemistry.

1.INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

1.1 CATÁLISE

Segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) catálise é um processo no qual uma substância denominada catalisador aumenta a velocidade de uma reação química sem ser consumido nessa reação [1]. O catalisador aumenta a velocidade de uma reação química porque fornece caminhos alternativos de menor energia de ativação para esta reação. O efeito de um catalisador é, portanto unicamente cinético, acelerando reações termodinamicamente possíveis, pois apesar de modificar o mecanismo reacional o catalisador não altera a variação da energia de Gibbs (ΔG) da reação global [2].

Os catalisadores são classificados como homogêneos se estiverem presentes na mesma fase que os reagentes e heterogêneos se estiverem presentes em uma fase diferente daquela dos reagentes. Ambos os catalisadores apresentam vantagens e desvantagens. A catálise heterogênea apresenta como principais vantagens a facilidade de separação e recuperação do catalisador e a resistência a altas temperaturas. A catálise homogênea, por outro lado, tem como grande vantagem a possibilidade de operar em condições mais suaves de temperatura e pressão, alta seletividade e a facilidade de ajuste do catalisador (a troca de um ligante no complexo pode alterar significativamente o desempenho do catalisador) [2].

Desde 2001 três prêmios Nobel em Química foram atribuídos a cientistas pelo desenvolvimento de trabalhos na área de catálise. Em 2001 a William S. Knowles e Ryoji Noyori por estudos de reações catalíticas de hidrogenação assimétrica, prêmio compartilhado com K. Sharpless, por estudos em oxidações catalíticas assimétricas [3]. Em 2005 a Yves Chauvin pela proposta do mecanismo da reação de metátese e a Robert H. Grubbs e Richard Schrock pelo desenvolvimento de catalisadores para reações de metátese de olefinas [4,5] e, em 2010, a Richard Heck, Ei-ichi Negishi e Akira Suzuki pelo estudo das reações de acoplamento C-C catalisadas por paládio em síntese orgânica [6].

Atualmente, os catalisadores têm uma grande importância econômica nos processos industriais, estima-se que 90% de todos os produtos químicos produzidos envolvam a utilização de catalisador em algum dos seus estágios de produção. O desenvolvimento de novos catalisadores tem permitido que as reações sejam não só mais rápidas, mas também

mais limpas e menos consumidoras de energia, o que torna os processos cada vez mais ecológicos e econômicos [7].

A Catálise é um dos princípios fundamentais da Química Verde. A Química Verde envolve a utilização de uma série de princípios que reduz ou elimina o uso ou a geração de substâncias perigosas na produção e aplicação de produtos químicos. Além da catálise a Química Verde apresenta os seguintes princípios: prevenção da formação de resíduos, economia atômica nas reações químicas, sínteses seguras tanto para o meio ambiente quanto para a saúde humana, desenvolvimento de produtos seguros que apresentam a menor toxicidade possível, diminuição do uso de solventes e auxiliares em reações, eficiência energética, uso de matérias-primas renováveis, redução da utilização de reagentes de proteção ou desproteção em sínteses, síntese de produtos biodegradáveis, análise em tempo real dos processos para prevenção de poluição e química segura para a prevenção de acidentes. Atualmente esses princípios estão conquistando cada vez mais espaço nas indústrias, universidades e governos, mostrando a enorme necessidade em desenvolver métodos de produção de acordo com os princípios da sustentabilidade e de responsabilidade social [8, 9].

Em geral, as sínteses catalíticas, devido à elevada seletividade, fornecem rotas sintéticas alternativas mais eficientes, que evitam a formação de subprodutos indesejáveis, permitem o uso de matérias-primas renováveis, além de diminuir a energia de ativação da reação e, assim, o gasto de energia. Essas características da Catálise fazem com que sejam atendidos vários outros princípios da Química Verde.

1.2 QUÍMICA FINA

O seguimento de Química Fina caracteriza-se pela produção de manufaturados em menor escala, que possuem um maior valor agregado, requerem várias etapas para sua produção e apresentam normalmente um elevado conteúdo tecnológico incorporado [10]. Exemplos de produtos deste setor são: fármacos, medicamentos, defensivos agrícolas, corantes, agroquímicos, cosméticos, aromas e fragrâncias, aditivos alimentares, catalisadores, entre outros [11,12].

A Química Fina pode ser subdividida em dois grandes segmentos: o primeiro é o das especialidades químicas que são os produtos prontos para o consumo como medicamentos, defensivos agrícolas, perfumes, cosméticos e catalisadores. O segundo é o de intermediários

de síntese e princípios ativos que são substâncias químicas puras utilizadas no preparo das especialidades [13].

O Brasil tem um bom mercado e um parque industrial razoavelmente desenvolvido no segmento das especialidades químicas, mas há uma carência muito grande no de intermediários de síntese e de princípios ativos que deverá passar por uma forte expansão nos próximos anos com boas perspectivas de futuro [13]. Neste contexto de elevado interesse do segmento da Química Fina está à reação de metátese de olefinas que permite obter produtos de interesse comercial através de processos catalíticos eficientes.

1.3 METÁTESE DE OLEFINAS

A metátese de olefinas é uma reação entre dois substratos insaturados, na qual ocorre a quebra da ligação dupla dando origem a fragmentos alquilidênicos que se recombina formando novos substratos insaturados, como exemplificado na Figura 1 [14].



Figura 1: Reação de metátese de olefinas.

A reação de metátese pode ser dividida nos seguintes subtipos: a metátese com fechamento de anel (*Ring-Closing Metathesis* ou RCM), a metátese com abertura de anel (*Ring-Opening Metathesis* ou ROM), a polimerização via metátese de dienos acíclicos (*Acyclic Diene Metathesis Polymerization* ou ADMET), a polimerização via metátese por abertura do anel (*Ring-Opening Metathesis Polymerization* ou ROMP), a metátese cruzada (*Cross-Metathesis* ou CM) e a autometátese (*Self-Metathesis* ou SM) [14,15].

A metátese de fechamento de anel (RCM) é a reação entre duas ligações duplas na mesma molécula. Essa reação permite a síntese de compostos cíclicos com anéis médios ou

grandes (Figura 2(a)). A reação inversa a RCM é a metátese com abertura de anel (ROM), nesta reação ocorre abertura do anel de olefinas cíclicas, formando dienos não conjugados (Figura 2(a)).

Reações de polimerização por reações de metátese podem ocorrer entre alcenos cíclicos, através do processo de abertura de anel por metátese (ROMP) (Figura 2(b)) ou entre dienos acíclicos (ADMET) (Figura 2(c)).

A metátese cruzada (CM) é a reação entre duas olefinas distintas (Figura 2(d)) e autometátese (SM) é a reação entre duas olefinas iguais (Figura 2(e)).

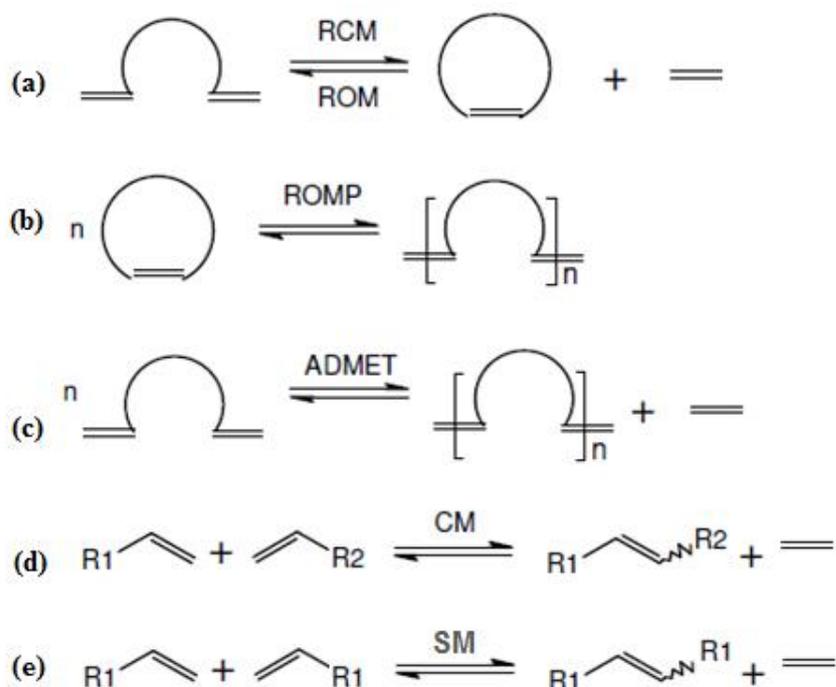


Figura 2: Tipos de reações de metátese de olefinas [14].

O mecanismo geral da reação de metátese de olefinas está ilustrado na Figura 3. Essa reação é catalisada por compostos de metais de transição apresentando um alquilideno na esfera de coordenação (a). Inicialmente ocorre a coordenação da olefina a esse complexo, formando um intermediário metalociclobutano (b) (etapa I). Este intermediário forma uma nova olefina e um novo metal-carbeno (c) (etapa II). Na etapa III esse novo metal-carbeno reage com outra olefina formando novamente um intermediário metalociclobutano (d) que na

etapa (IV) forma uma nova olefina e regenera o complexo-metal carbeno (a) para reiniciar o ciclo catalítico [16].

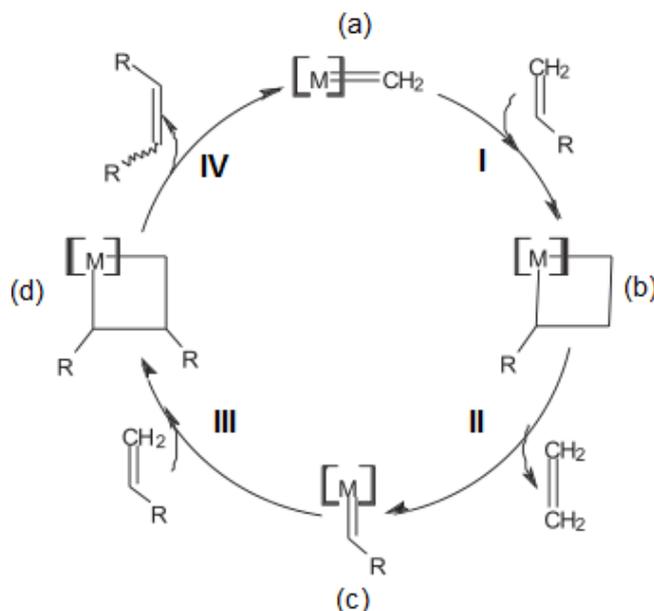


Figura 3: Mecanismo da reação de metátese de olefinas [16].

A metátese de olefinas vem estabelecendo-se nas duas últimas décadas como uma poderosa ferramenta de síntese para formação de ligações carbono-carbono de maneira seletiva sob condições suaves. Uma das grandes vantagens dessa reação consiste em possibilitar uma rota para a obtenção de moléculas insaturadas, cujo preparo por qualquer outro método é frequentemente muito difícil, por isso a metátese de olefinas tem sido amplamente utilizada em sínteses orgânicas, na química medicinal e na química de polímeros [17].

Como exemplo de aplicação da reação de metátese de olefinas tem-se a síntese do iriometeolídeo 3a (Figura 4), uma macrocíclo de estrutura complexa que apresenta potencial citotoxicidade. Essa síntese foi realizada através das reações de metátese cruzada e metátese por fechamento de anel utilizando catalisadores de rutênio [18]. A síntese do iriometeolídeo 3a foi estereosseletiva para a formação do produto E tanto na reação de metátese cruzada quanto na reação por fechamento de anel.

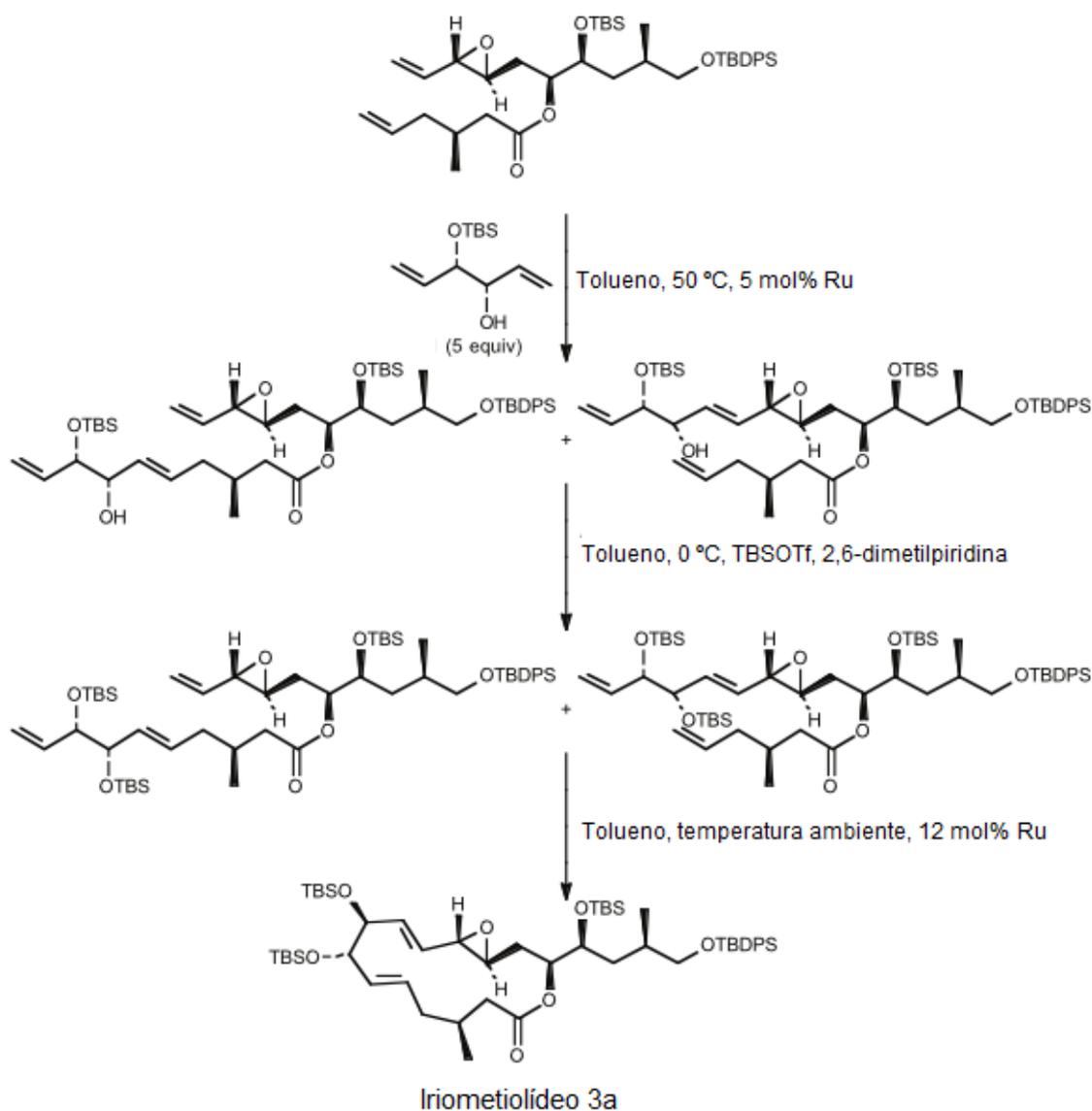


Figura 4: Síntese de iriometolideo 3a através das reações de metátese cruzada e metátese por fechamento de anel [18].

Devido à redução inevitável dos suprimentos petroquímicos, muita atenção tem-se voltado para transformações dos recursos renováveis. A metátese de olefinas tem-se revelado uma importante ferramenta para a valorização de biomassas. Na literatura podem ser encontrados vários exemplos de aplicações dessa reação na transformação de matérias-primas renováveis, um exemplo é a reação de oleatos de alquila com 1-buteno (Figura 5) que produz hidrocarbonetos e ésteres importantes para a indústria química [19].

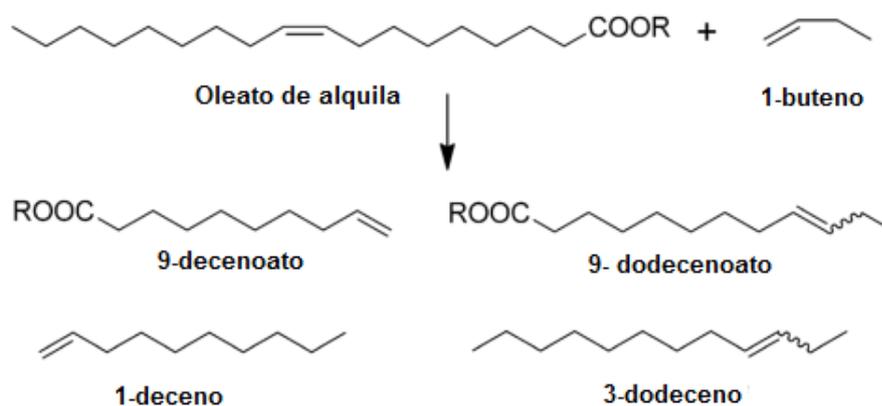


Figura 5: Reação de metátese cruzada de oleatos com 1-buteno [19].

Outra preocupação recorrente em estudos realizados com a reação de metátese de olefinas é a redução dos impactos ambientais dessas reações, por isso estão sendo relatados na literatura vários estudos visando à eliminação de solventes dessas reações [20-22] ou a sua substituição por solventes alternativos como a água [23-26], líquidos iônicos [27-29] e outros solventes ambientalmente benignos [30-32].

1.4 CATALISADORES UTILIZADOS EM METÁTESE DE OLEFINAS

Desde seu descobrimento até o final da década de 1980 a aplicação das reações de metátese de olefinas era reduzida devido à limitação quanto à sensibilidade dos catalisadores utilizados. Em 1990 Schrock e colaboradores desenvolveram complexos alquilidenos de molibdênio e tungstênio bastante estáveis. Os catalisadores de Schrock são altamente ativos para reações de metátese de uma variedade de substratos com elevadas demandas estéreas e eletrônicas. Esses catalisadores, porém, mostram acentuada sensibilidade frente a grupos funcionais polares, umidade, oxigênio e impurezas presentes em solventes e reagentes, o que limita bastante o seu uso (Figura 6) [33,34].

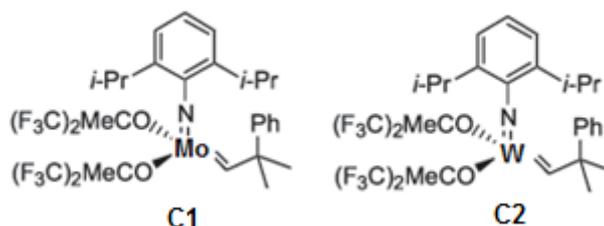


Figura 6: C1 e C2- Catalisadores de Schrock [33].

Em 1992 Grubbs e colaboradores relataram a formação do primeiro complexo carbênico de rutênio a partir da reação entre o $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e o difenilciclopropeno. Esse complexo se mostrou ativo somente para metátese de olefinas ricas em elétrons e tensionadas. Com a substituição do ligante trifenilfosfina pela tricicloexilfosfina esse complexo passou a promover as mesmas reações catalisadas pelos complexos de molibdênio e tungstênio de Schrock, e apresentavam maior tolerância a grupos funcionais (figura 7) [35, 36].

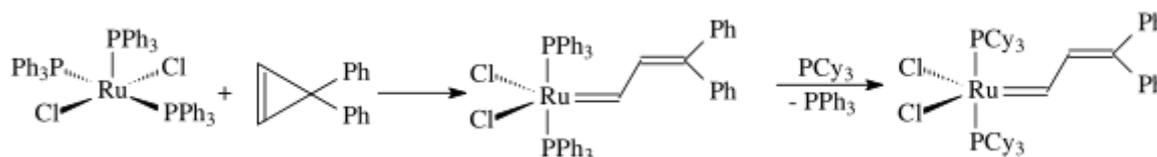


Figura 7: Formação do primeiro metalo-carbeno bem definido por Grubbs [35].

Grubbs e colaboradores em pesquisas buscando facilitar a síntese desse primeiro metalo-carbeno usaram diazoalcanos, por questões de facilidade de obtenção desses compostos em comparação com o difenilciclopropeno. A reação de $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ com fenildiazometano, seguida pela troca do ligante trifenilfosfina pela tricicloexilfosfina, resultaram no catalisador de Grubbs de primeira geração (figura 8). Esse catalisador é utilizado desde 1995 na síntese de compostos contendo grupos funcionais polares, a tolerância a estes grupos funcionais fez com que novos substratos pudessem ser utilizados na metátese de olefinas [37].

Grubbs primeira e segunda geração pelo benzilideno contendo um grupo alcoxi na posição orto.

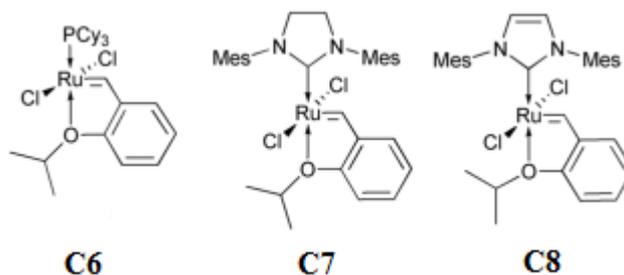


Figura 10: C6- catalisador de Hoveyda-Grubbs primeira geração, C7- catalisador de Hoveyda-Grubbs segunda geração, C8- catalisador Hoveyda-Nolan segunda geração.

O catalisador Hoveyda-Grubbs segunda geração possui reatividade comparada ao catalisador de Grubbs de segunda geração. Esse catalisador é empregado em todos os tipos de reação de metátese, mas especialmente em reações de metátese cruzada utilizando olefinas impedidas estericamente ou diretamente funcionalizadas com grupos retiradores de elétrons [41].

Os catalisadores Hoveyda-Grubbs de primeira e segunda geração são suficientemente estáveis para serem recuperados com rendimentos quase quantitativos a partir das misturas reacionais e serem reutilizados em ciclos múltiplos de metátese, com doses adicionais de substratos. Isso se deve ao mecanismo de ação desses catalisadores (mecanismo de liberação/retorno): A clivagem da ligação Ru→O forma a espécie catalítica ativa de 14 elétrons e depois da reação estar completa, a ligação Ru→O forma-se novamente para regenerar novamente o pré-catalisador (figura 11). Este comportamento não pode ser observado para os catalisadores de Grubbs de primeira e segunda geração [42,43].

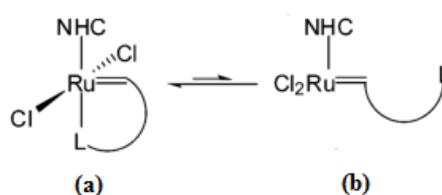


Figura 11: Iniciação dos catalisadores Hoveyda-Grubbs (a): pré-catalisador e (b) espécie catalítica ativa [43].

A funcionalização do anel aromático dos catalisadores Hoveyda-Grubbs de segunda geração levou ao desenvolvimento de uma terceira geração de catalisadores (figura 12) [44].

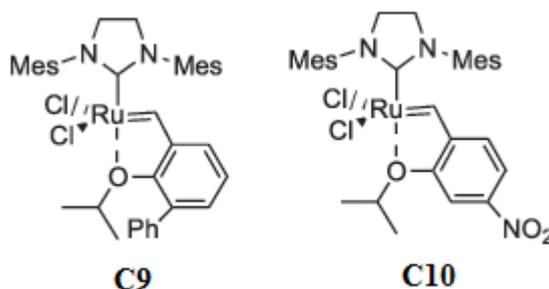


Figura 12: Catalisadores de Hoveyda-Grubbs terceira geração [44].

Desde que Grubbs desenvolveu a primeira geração de catalisadores de rutênio bem definidos, a maioria dos esforços de grupos de pesquisa para concepção de novos catalisadores foi concentrada em encontrar versões de catalisadores mais e mais reativos. No entanto, os catalisadores mais reativos não são adequados a determinados processos como reações de polimerização de abertura de anel por metátese ou reações de metátese realizadas a altas temperaturas. Para resolver este problema, nos últimos anos foram desenvolvidos catalisadores latentes que não apresentam nenhuma reatividade à temperatura ambiente e reatividade significativa é alcançada quando o catalisador é ativado por métodos químicos ou físicos como calor e luz. A estratégia mais amplamente utilizada para o desenvolvimento desses catalisadores latentes é a modificação do ligante quelante para abrandar sua dissociação. Exemplos desses catalisadores são apresentados na figura 13 [45].

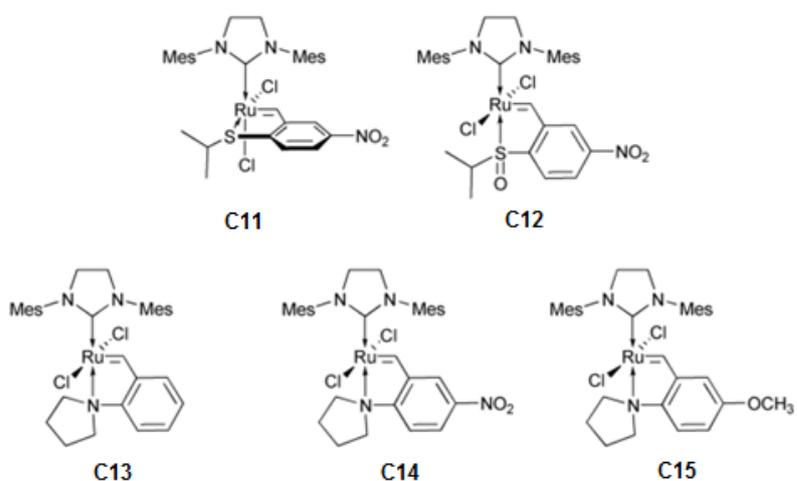


Figura 13: Exemplos de catalisadores de Ru latentes para metátese de olefinas [45].

A busca de catalisadores para metátese de olefinas de fácil separação a partir da mistura reacional para sua reutilização e para evitar a contaminação dos produtos finais da reação têm-se tornado objetivo de intensa investigação, uma das estratégias mais utilizadas é a imobilização desses catalisadores em suportes sólidos como polímeros e a sílica. Exemplos desses catalisadores são apresentados na figura 14 [42,46].

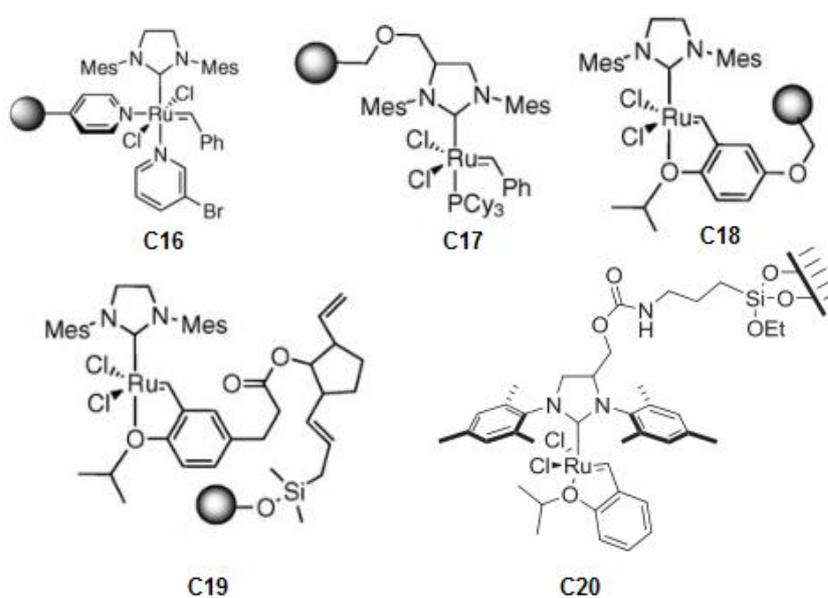


Figura 14: Exemplos de catalisadores imobilizados de Ru para metátese de olefinas [42,46].

O desenvolvimento de modernos e eficientes catalisadores de metátese de olefinas, como os catalisadores citados, que combinam elevada atividade, excelente tolerância a grupos funcionais e estabilidade permitiram que a metátese de olefinas emergisse como uma excelente ferramenta para síntese orgânica e a química de polímeros.

1.5 METÁTESE CRUZADA

A metátese cruzada de olefinas permite a produção de olefinas altamente funcionalizadas de cadeias maiores a partir da formação de ligações duplas entre duas moléculas contendo ligações duplas carbono-carbono. Na figura 15 são representados os possíveis produtos dessa reação: o heterodímero desejado, produto do acoplamento cruzado das olefinas e dois homodímeros, produtos do homoacoplamento das olefinas. A otimização dessa reação depende da minimização da formação desses homodímeros [47].

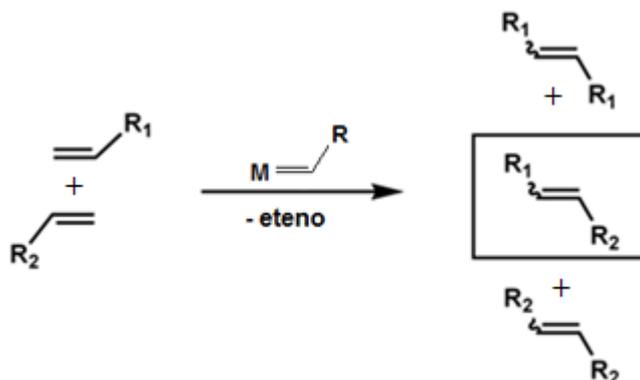


Figura 15: Possíveis produtos da reação de metátese cruzada [47].

Um exemplo de aplicação da metátese cruzada é a reação do 10-undecenoato (**1**) com o acrilato de metila descrita por Meier e Djigoué. A metátese cruzada desses substratos foi realizada empregando excesso de acrilato de metila que atuou como solvente, os catalisadores: Grubbs de segunda geração e Hoveyda-Grubbs de segunda e terceira geração em concentrações que variaram de 0,05 a 1,0 mol% e temperatura entre 30 °C a 90 °C. Foram

obtidos diésteres que possuem aplicações na indústria de polímeros na síntese de poliésteres e poliamidas. Em 1 hora de reação utilizando 1,0 mol% de catalisador a 70 °C foi obtido rendimentos para o produto de metátese cruzada (**2**) de 41% a 88% (Figura 16) [48].

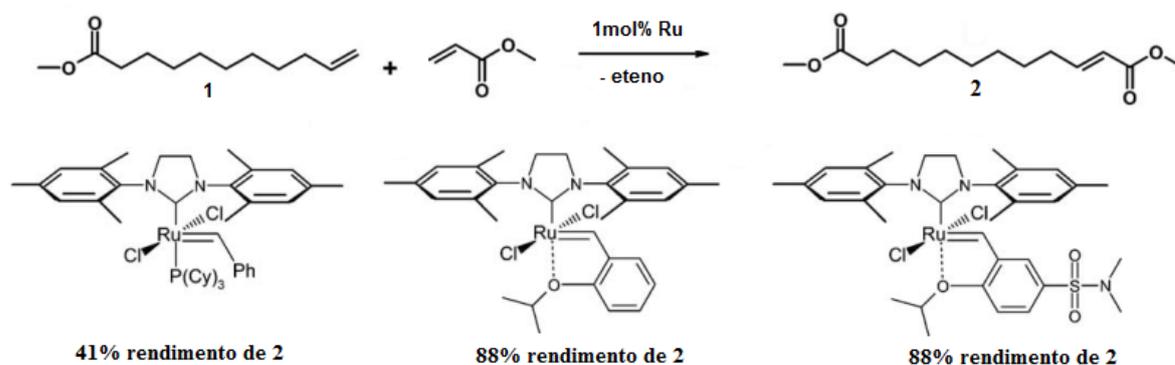


Figura 16: Reação do 10-undecenoato com o acrilato de metila [48].

Outro exemplo de aplicação da metátese cruzada é a reação do 1,9-decadieno (**3**) com acrilato de etila descrita por Slugovc e Abbas. As reações foram realizadas na ausência de solvente utilizando excesso de acrilato de etila. Foram testados uma série de catalisadores de Grubbs e Hoveyda-Grubbs em concentrações que variaram de 0,0016 a 0,1 mol % em temperaturas de 50 °C a 100 °C. A 80 °C a conversão do 1,9 decadieno (**3**) foi completa utilizando 0,02 mol% de catalisador e os rendimentos para o produto de metátese cruzada (**4**) obtidos foram de 94% para os catalisadores mostrados na figura 17 [49].

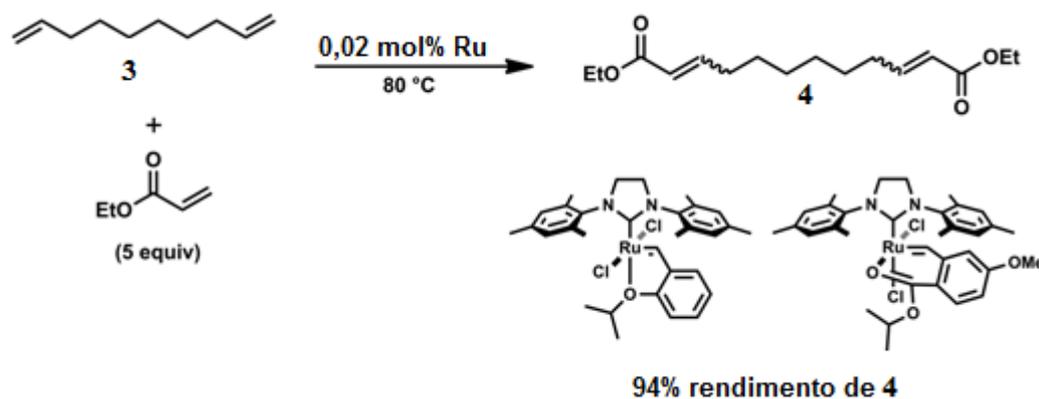


Figura 17: Metátese cruzada do 1,9-decadieno com acrilato de etila [49].

Baseados nesse estudo Slugov e Abbas também descreveram a reação de metátese cruzada do oleato de metila (**5**) com o acrilato de etila também em meio isento de solvente utilizando três diferentes catalisadores Hoveyda-Grubbs e excesso de acrilato de etila. Os produtos dessa reação são intermediários valiosos para muitos produtos diferentes como agentes tensoativos, poliolefinas, poliamidas ou poliésteres. As reações foram realizadas a 80 °C e com a adição de 1 mol% de di-*tert*-butilmetilfenol para evitar a polimerização do acrilato de etila. A ênfase desse trabalho era a determinação da menor quantidade de catalisador necessária para a conversão completa do oleato de metila. Em 4 horas de reação utilizando 0,3 mol% de catalisador obteve-se conversão do oleato de metila de 35%, 88% e 92% com os catalisadores mostrados na Figura 18. Aumentando-se o tempo para 16 horas na reação realizada com o catalisador que em 4 horas obteve-se 35% de conversão, a mesma aumentou para 97% [50].

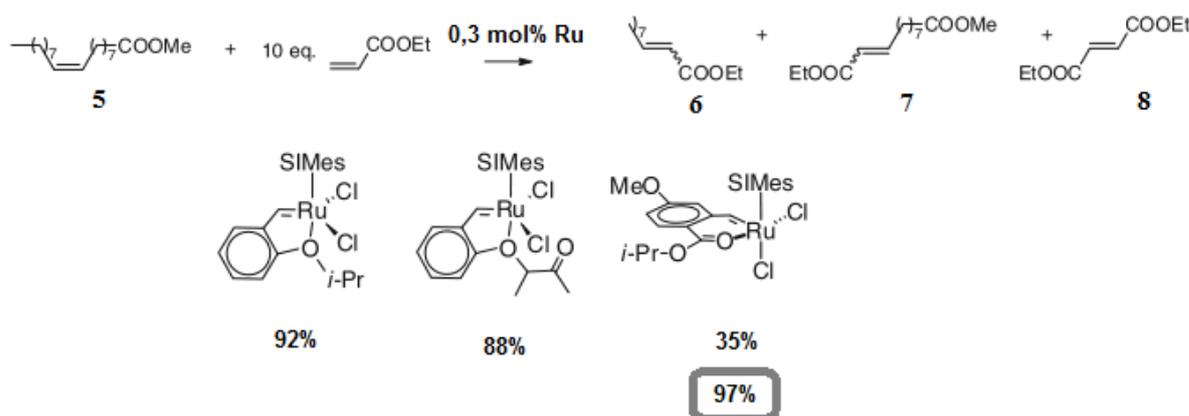


Figura 18: Reação do oleato de metila com o acrilato de etila [50].

Outra aplicação da reação de metátese cruzada é o seu uso para produção de derivados bifuncionalizados que podem ser utilizados como matéria-prima para a indústria química. Um exemplo é a metátese cruzada do ricinoleato de metila (**9**) com o acrilato de metila que tem como produtos um diéster (**10**) e um álcool (**11**) (Figura 19). Os derivados ricinolécicos são uma matéria prima interessante, pois apresentam um grupo hidroxila abrindo oportunidades para diversas reações. Miao e colaboradores demonstraram que a maneira de adição do catalisador de Hoveyda Grubbs de segunda geração influencia na seletividade e na atividade do sistema. Na adição de 0,5 mol% catalisador em dose única, observa-se um numero de

rotação (NR) de 200, enquanto que na adição de 0,1 mol% de catalisador gota à gota, observa-se um aumento considerável de NR para 900 [51].

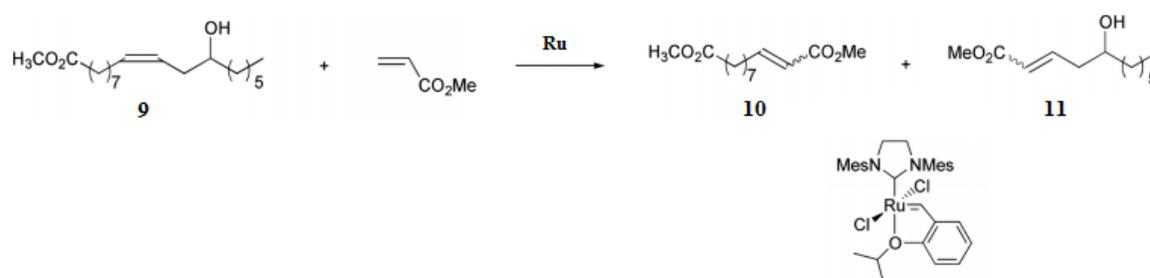


Figura 19: Reação de metátese cruzada do ricinoleato de metila com o acrilato de metila [51].

Borré e colaboradores realizaram estudos das reações de metátese cruzada com diversos compostos terpênicos, mesmo com a dificuldade de tais compostos possuírem mais de uma ligação dupla carbono-carbono. A estratégia utilizada para aumentar a seletividade, foi utilizar o composto com uma das ligações duplas na forma hidratada. A reação de metátese cruzada do diidromircenol (**12**) com o *n*-butil-acrilato (figura 20) com diferentes catalisadores, em condições otimizadas apresentou rendimentos entre 63-73%. Essas reações demonstraram que este procedimento tem um potencial significativo para a síntese de intermediários sintéticos valiosos, a partir de matérias-primas renováveis como os terpenos.

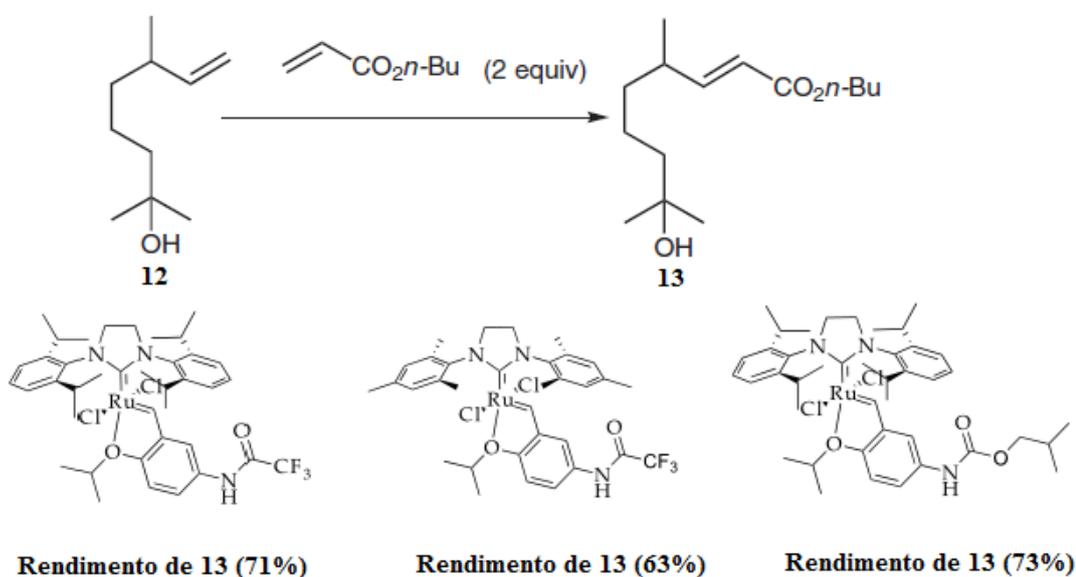


Figura 20: Reação de metátese cruzada do diidromircenol com o *n*-butil-acrilato [52].

Recentemente foi relatada a reação de metátese cruzada do eugenol (**14**) com as olefinas deficientes em elétrons: acrilato de etila, metacrilato de metila, acrilamidas e acrilonitrilas. Em 8 horas de reação do eugenol com o acrilato de metila, em carbonato de metila, a 80 °C, utilizando 1 mol% do catalisador Hoveyda-Grubbs (Figura 21) e com a adição de 5 mol% de 1,4-benzoquinona para impedir a isomerização do eugenol obteve-se 100% de conversão do eugenol e 73% de rendimento para o produto desejado. Aumentando o tempo de reação para 16 horas o rendimento para o produto de metátese cruzada foi de 78% [53].

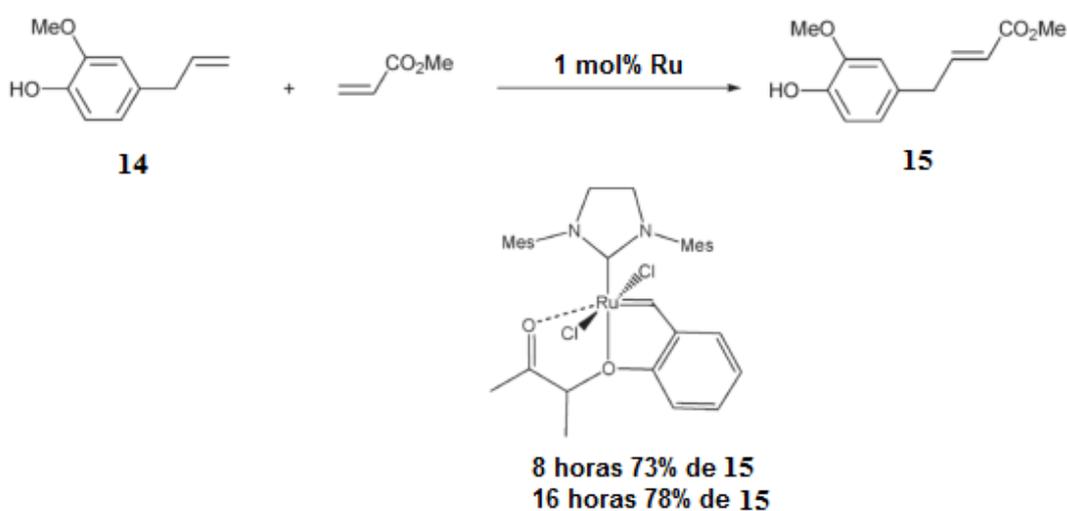


Figura 21: Reação de metátese cruzada do eugenol com o acrilato de metila [53].

Desta forma, as reações de metátese cruzada têm se mostrado um excelente método de síntese, permitindo o desenvolvimento de novos compostos de forma simples, eficiente e em menor número de etapas. O estudo das reações de metátese cruzada ainda é um vasto campo a ser explorado no sentido de procurar novos catalisadores e sistemas que sejam mais ativos e seletivos para diferentes olefinas. Neste trabalho, propõe-se a metátese cruzada de olefinas propenil aromáticas com diferentes acrilatos (acrilato de metila, acrilato de etila e acrilato de 2-etil-hexila) no intuito de explorar o potencial dos produtos da reação, e propor uma metodologia isenta de solvente, minimizando os impactos ambientais e atendendo aos princípios exigidos pela Química Verde.

2. OBJETIVO

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi o estudo das reações de metátese cruzada aplicada à valorização de substratos de origem natural, anetol, isosafrol e isoeugenol, com acrilatos, acrilato de metila, acrilato de etila e acrilato de 2- etil-hexila, empregando os catalisadores de Grubbs-Nolan e Hoveyda-Grubbs segunda geração. Essas reações foram realizadas visando à síntese de produtos que possuem aplicações comerciais importantes, os cinamatos, moléculas absorventes de radiações UV e os ferulatos, moléculas com propriedades antioxidante, anti-inflamatória e anticancerígena.

3.PARTE EXPERIMENTAL

3. PARTE EXPERIMENTAL

3. 1. REAGENTES COMERCIAIS

a) Substratos

Isoeugenol 98%, *Sigma-Aldrich*

Trans-Anetol 99%, *Sigma-Aldrich*

Isosafrol 97%, *Sigma-Aldrich*

b) Pares de Metátese

O acrilato de metila, o acrilato de etila e o acrilato de 2-etil-hexila foram comprados da *Sigma-Aldrich* e purificados em coluna de alumina neutra e em seguida desaerados sob fluxo de argônio por 10 minutos.

c) Fenóis

O 2-*terc*-butilfenol, 4-*terc*-butilfenol e o 2,6-di-*terc*-butilfenol foram comprados da *Sigma-Aldrich*. O 2-*terc*-butilfenol foi purificado por procedimento semelhante ao dos acrilatos.

d) Padrão

O *para*-xileno da *Sigma-Aldrich* foi utilizado como padrão interno para as análises de cromatografia gasosa nas reações de metátese cruzada das olefinas propenil aromáticas com os acrilatos.

e) Solvente

O dicloroetano (*Synth*) foi purificado sob atmosfera de argônio em refluxo por 8 horas com pentóxido de fósforo, destilado e recolhido em vidraria schlenk sob atmosfera inerte.

f) Catalisador

O catalisador de Grubbs-Nolan foi sintetizado segundo procedimento descrito na literatura [54], no laboratório da professora Deryn Fogg - Ottawa.

O catalisador Hoveyda-Grubbs segunda geração foi comprado da *Sigma-Aldrich*.

3.2. INSTRUMENTAÇÃO**a) Análises cromatográficas:**

Cromatógrafo a gás SHIMADZU GC-2010.

Coluna capilar apolar RTx ® - 5MS (30m x 0,25mm)

Detector de ionização em chama (330⁰C)

Injetor no modo split com razão de divisão 1:50 (310⁰C)

Gás de arraste: H₂

Software: programa CG-Solution

Programa de aquecimento

- Temperatura inicial: 50 °C em isoterma por 3 minutos.
- Rampa de aquecimento: 20 °C por minuto até 310 °C/ 310 °C por 2 minutos.

b) Espectrometria de massas acoplada ao cromatógrafo a gás:

Espectrômetro SHIMADZU QP2010 - PLUS.

- Método de ionização: impacto eletrônico à 70 eV.
- Coluna capilar apolar RTx ® - 5MS (30m x 0,25mm)

c) Espectrometria de ressonância magnética nuclear:

Espectrômetro Bruker DRX-200 Avance.

- Padrão interno: Tetrametilsilano.
- Solvente: CDCl₃, 99,9% (*Sigma-Aldrich*).

3.3. TESTES CATALÍTICOS

Para uma reação de metátese cruzada com solvente foram adicionados 0,5 mmol de substrato, 2,0 mmol de acrilato de metila, $1,39 \times 10^{-2}$ mmol (0,0118 g) de catalisador de Grubbs-Nolan e 2,5 mL de dicloroetano.

Para uma reação de metátese cruzada sem solvente foram adicionados 0,5 mmol de substrato, 5 mmol de acrilato e o catalisador de Grubbs-Nolan ou Hoveyda-Grubbs segunda geração em quantidades que variaram de 0,1 a 2,8 mol%. (OBS: Quando necessário, o aditivo derivado de fenol foi acrescentado após a sequência mencionada dos reagentes).

Todos os reagentes foram manipulados dentro da caixa de luvas (MBraun) e adicionados em um frasco de vidro do tipo schlenk (figura 22 (a)) ou em um frasco de vidro de 4 mL (figura 22 (b)) ou em um reator HEL7 (figura 23). Os frascos de vidro ou o reator foram retirados da caixa seca selados e mantidos sob temperatura controlada e agitação magnética. A reação no reator foi realizada sob fluxo contínuo de argônio.

Ao término da reação, foi retirada uma alíquota da reação, adicionado o padrão interno e a amostra foi analisada em um cromatógrafo a gás. Foi preparado um branco, com padrão e todos os reagentes exceto o catalisador e analisado em um cromatógrafo a gás, para cálculos de conversão e seletividade dos produtos.

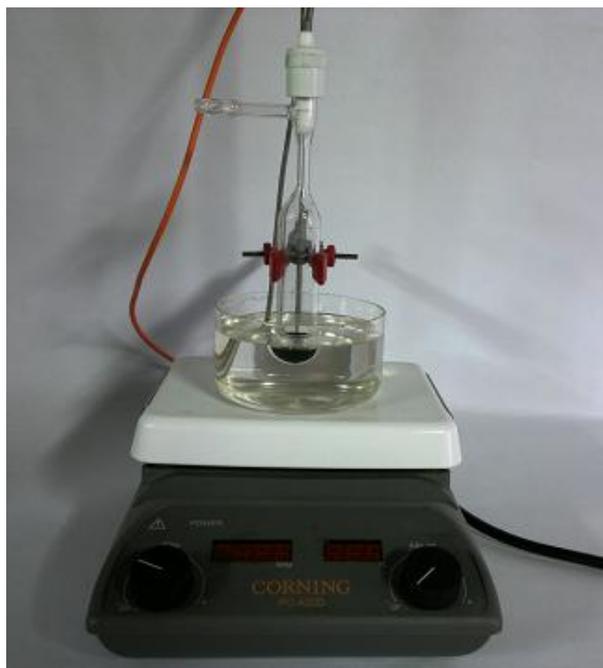
A conversão é a quantidade de substrato que foi convertida em um intervalo de tempo.

$\% C = [(\text{número de mols do substrato (tempo inicial)} - \text{número de mols do substrato (tempo t)}) \times 100] / (\text{número de mols do substrato (tempo inicial)})$.

A seletividade é a fração do substrato que foi convertida no produto desejado.

$\% S = [(\text{número de mols do produto desejado}) / (\text{número de mols do substrato convertido})] \times 100$.

O rendimento cromatográfico é igual a $[(\text{conversão} \times \text{seletividade}) / 100]$.



(a)



(b)

Figura 22: (a) - Frasco de vidro do tipo Schlenk e (b) – Frasco de vidro de 4 mL.



Figura 23: Reator multitestete HEL7.

3.4. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS

Os produtos de metátese cruzada foram isolados por cromatografia em camada delgada preparativa. Foi empregado como adsorvente sílica gel de alta pureza (Merck Grade 7749) com indicador fluorescente e como eluente solução hexano e acetato de etila (15:1). A mistura reacional (100 mg) a ser separada foi aplicada na placa de vidro com auxílio de uma pipeta Pasteur adaptada com um chumaço de algodão em sua ponta. A placa foi colocada para eluir 3 vezes na solução hexano e acetato de etila (15:1) e para a revelação da mancha dos produtos foi utilizada uma lâmpada UV. A mancha do produto foi removida da placa, solubilizada em dicloroetano e filtrada em papel de filtro. O solvente foi retirado no rotaevaporador obtendo-se o produto de metátese cruzada.

A análise qualitativa dos produtos foi feita por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM). Os espectros de massas dos produtos de metátese cruzada estão apresentados no anexo I.

Os produtos provenientes das reações de metátese cruzada foram analisados utilizando as técnicas de RMN de ^1H e RMN de ^{13}C . Os espectros de RMN de ^1H e RMN de ^{13}C dos produtos de metátese cruzada estão apresentados no anexo II.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho foram estudadas as reações de metátese cruzada das olefinas propenil aromáticas (anetol, isosafrol e isoeugenol) (Figura 24) com os seguintes acrilatos: acrilato de metila, acrilato de etila e acrilato de 2-etil-hexila.

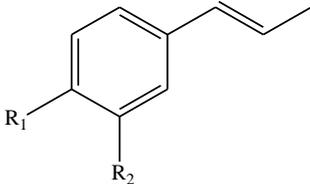
		R₁	R₂
1a	ANETOL	OCH ₃	H
1b	ISOSAFROL	-O-CH ₂ -O-	
1c	ISOEUGENOL	OH	OCH ₃

Figura 24: Olefinas propenil aromáticas estudadas.

Fenilpropanóides como o estragol, o safrol e o eugenol são os principais constituintes dos óleos essenciais. Esses fenilpropanóides são facilmente isomerizados produzindo as olefinas propenil aromáticas (anetol, isosafrol e isoeugenol). O anetol pode ser extraído a partir do anis (*pimpinela anisum*), anis estrelado (*Illiciaceae*) e do funcho/erva-doce (*foeniculum vulgare*); e o isoeugenol a partir do ylang-ylang (*cananga odorata*). O anetol e o isosafrol são precursores para síntese das anfetaminas: *para*-metoxianfetamina e 3,4-metilenodioximetanfetamina, conhecido como Ecstasy, e o isoeugenol é utilizado na fabricação de vanilina [55,56].

A metátese de olefinas cria novas oportunidades para ampliar a utilização e agregar valor a esses substratos de origem natural. A partir destes podem ser obtidos cinamatos e ferulatos, compostos de interesse comercial para a indústria de Química Fina.

A partir da reação de metátese cruzada do anetol e do isosafrol com acrilatos (acrilato de metila, acrilato de etila ou acrilato de 2-etil-hexila) são obtidos os cinamatos (Figura 25), compostos que podem ser utilizados como filtros UV. Os cinamatos devido ao seu elevado

nível de conjugação são moléculas absorventes de radiações UV. O *p*-metoxicinamato de octila é um filtro solar usado mundialmente [57].

Os cinamatos também apresentam potencial propriedade antioxidante. Propriedade que é compartilhada com os ferulatos, produtos obtidos a partir da metátese cruzada do isoeugenol com os acrilatos (acrilato de metila, acrilato de etila e acrilato de 2-etil-hexila) (Figura 25). Esses compostos atuam em desordens associadas com danos oxidativos, incluindo artrite e outras doenças inflamatórias, neurodegeneração como a doença de Alzheimer, e alguns cânceres [58].

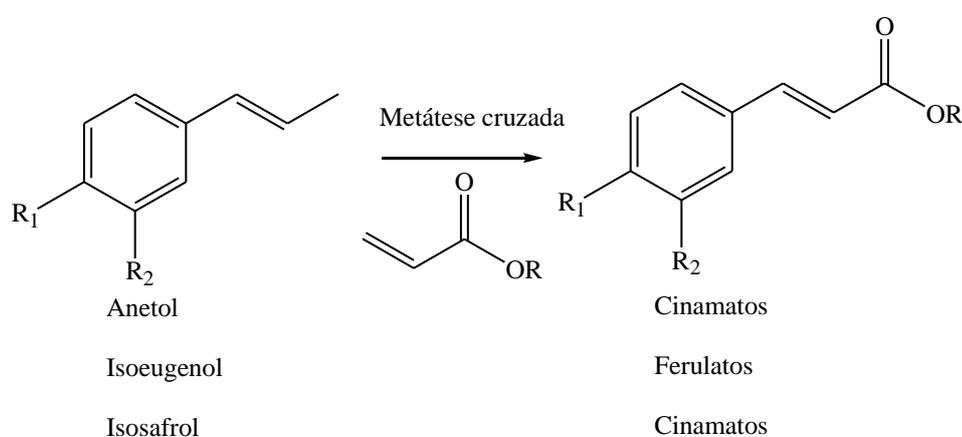


Figura 25: Metátese cruzada de olefinas para produção de cinamatos e ferulatos.

Ácidos cinâmicos são muito utilizados para síntese de cinamatos. Esses ácidos são facilmente preparados a partir da reação de Perkin, mas essa reação apresenta algumas desvantagens como o tempo de reação (8 a 12 horas), temperaturas maiores que 180 °C e os rendimentos obtidos são de apenas 80% [56]. Reações de Heck também são muito utilizadas, mas apresentam as mesmas desvantagens apresentadas pela via de Perkin [59] e rotas convencionais para preparação desses cinamatos requerem várias etapas de reação [57].

Os ferulatos podem ser obtidos a partir do ácido ferúlico, encontrado abundantemente no farelo de arroz, trigo, cevada, tomate, milho doce e café torrado. A produção dos ferulatos a partir do ácido ferúlico pode ocorrer por esterificação desse ácido. Os métodos biocatalíticos são os preferenciais. Essas reações apresentam como inconveniente o tempo de reação, geralmente muito alto. Um exemplo é a síntese do ferulato de etila a partir da esterificação enzimática do ácido ferúlico com etanol a 75 °C. Em 2 dias de reação o ferulato de etila é obtido com um rendimento de 87 % [60].

Recentemente nosso grupo descreveu a reação de metátese cruzada das olefinas propenil aromáticas (anetol, isosafrol e isoeugenol) com os acrilatos: de metila, de etila e de 2-etil-hexila para a síntese de cinamatos e ferulatos. Essas reações foram realizadas utilizando excesso de 6 vezes de acrilato, dicloroetano, 70 °C, 6 horas de reação e 2,0 mol% de catalisador Hoveyda-Grubbs segunda geração. Foram obtidos excelentes rendimentos para os cinamatos e ferulatos (97% a 100%) [61].

Este trabalho, por ser uma nova abordagem para o aproveitamento de biomassas como matéria-prima sustentável, ganhou destaque e foi divulgada em nota à imprensa no portal da American Chemical Society [62]. A fragmentação de substâncias obtidas a partir de biomassas através da metátese de olefinas para a obtenção de produtos comerciais como substitutos sustentáveis de matérias-primas está recebendo muita atenção [19]. Neste trabalho foi realizada uma abordagem complementar, utilizando a metátese, que envolveu o aumento da complexidade de substâncias que ocorrem naturalmente em plantas de forma a sintetizar os cinamatos e os ferulatos. Essa abordagem poderá abrir novas oportunidades econômicas, por meio do cultivo sustentável dessas plantas e elaboração de substâncias de alto valor agregado para os países tropicais que representam os principais produtores de óleos essenciais (Figura 26) [61,62].

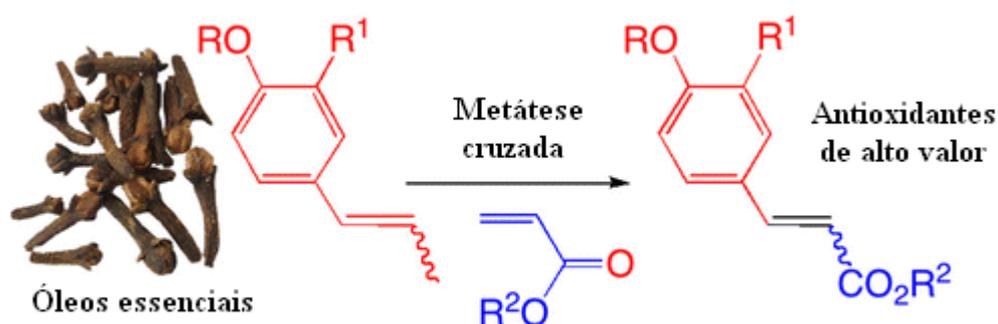
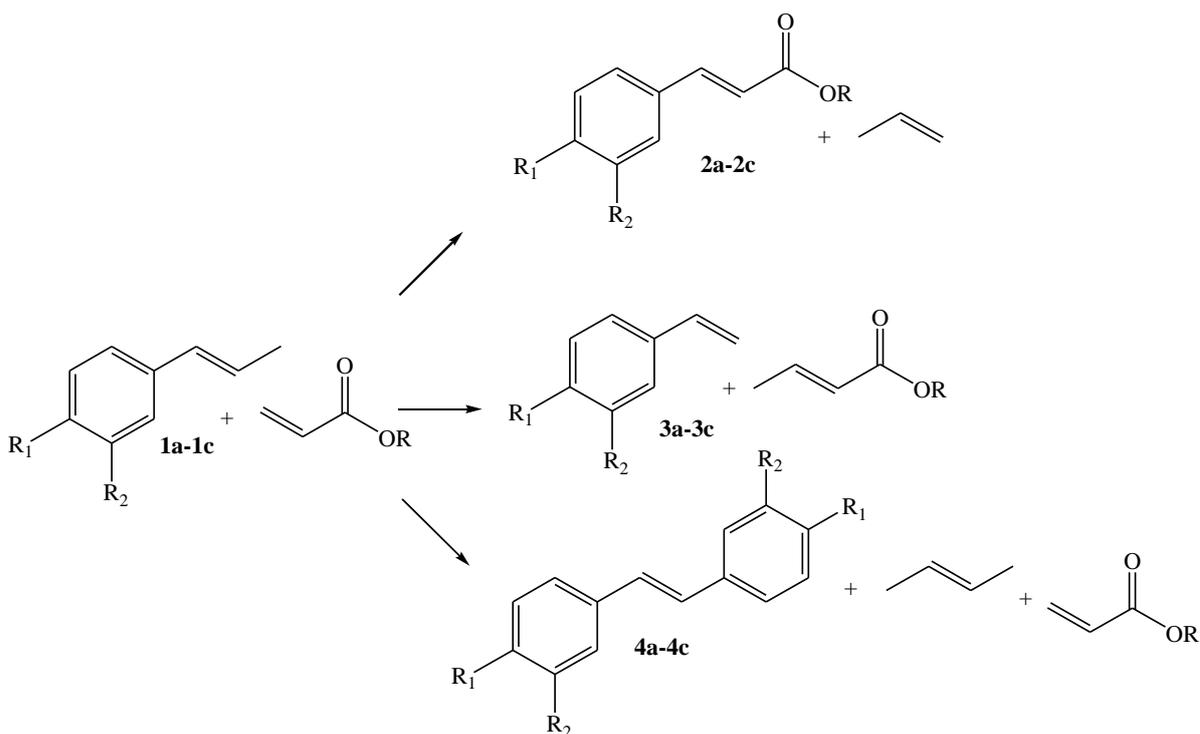


Figura 26: Abordagem proposta para “metátese renovável” [61].

No presente trabalho foi desenvolvida uma nova metodologia para a síntese desses cinamatos e ferulatos que apresenta como principais vantagens: a utilização de menores concentrações de catalisador e a ocorrência da reação na ausência de solventes.

A reação de metátese cruzada das olefinas propenil aromáticas com os acrilatos pode formar: o produto de metátese cruzada (**2a-2c**), os subprodutos provenientes das reações paralelas como o vinil aromático (**3a-3c**), o butenoato (de metila, de etila ou de 2-etil-hexila), e o produto de autometátese das olefinas propenil aromáticas (**4a-4c**) (Figura 27).



R ₁	R ₂	Substrato	Produto de metátese cruzada	Produto vinil aromático	Produto de autometátese
OCH ₃	H	(1a) ANETOL	2a	3a	4a
-O-CH ₂ -O-		(1b) ISOSAFROL	2b	3b	4b
OH	OCH ₃	(1c) ISOEUGENOL	2c	3c	4c

Figura 27: Possíveis produtos da reação de metátese cruzada das olefinas com os acrilatos^a.

^aA figura dos possíveis produtos da reação de metáteses cruzada das olefinas propenil aromáticas com os acrilatos está na página 70 para acompanhamento durante a análise dos resultados obtidos, apresentados nas tabelas.

Os produtos de autometátese dos acrilatos (Figura 28) também podem ser formados, entretanto não entrarão nos cálculos de distribuição dos produtos, pois esses produtos não são produtos obtidos a partir do substrato, apesar de terem sido observados em quantidades pequenas nas análises das amostras das reações por cromatografia gasosa.

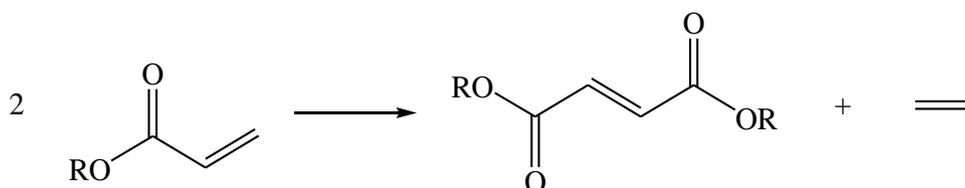


Figura 28: Reação de autometátese dos acrilatos.

Os catalisadores utilizados neste estudo foram: o catalisador de Grubbs Nolan e o catalisador de Hoveyda Grubbs de segunda geração (Figura 29).

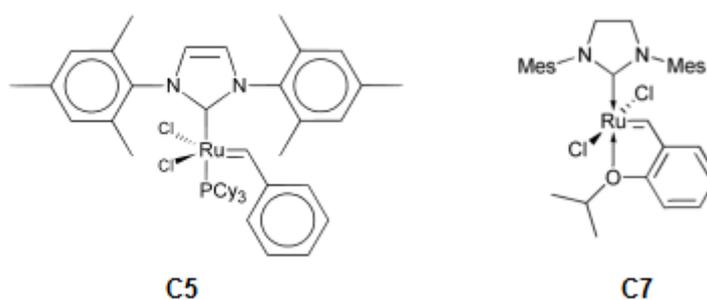


Figura 29: C5- catalisador Grubbs-Nolan, C7- catalisador Hoveyda-Grubbs segunda geração.

4.1 ESTUDO DA REAÇÃO DE METÁTESE CRUZADA EM SISTEMA ISENTO DE SOLVENTE EMPREGANDO O CATALISADOR GRUBBS-NOLAN

Foi realizada a reação de metátese cruzada do anetol com o acrilato de metila na proporção 1:4, a 70 °C, utilizando 2,8 mol% de catalisador de Grubbs-Nolan em dicloroetano como solvente (teste 1, Tabela 1, pág. 33). Nessa reação a conversão do anetol (**1a**) foi de 30% e o rendimento para o produto de metátese cruzada (**2a**) apenas 11% em 24 horas. Como foi dito anteriormente, são relatados na literatura vários estudos visando à eliminação de solventes das reações de metátese de olefinas (pág. 8), assim realizou-se a reação de metátese cruzada do anetol com o acrilato de metila sem adição de solvente utilizando excesso de acrilato de metila e 2,8 mol% de catalisador de Grubbs-Nolan. Observou-se que a reação de metátese cruzada do anetol não ocorreu na ausência de solvente (teste 2, Tabela 1, pág. 33).

Tabela 1: Influência do solvente na reação de metátese cruzada.

Teste	Solvente	Conv. (%)	Seletividade (%)			Rendimento ^c (%)
			2a (E:Z)	3a	4a	2a
1 ^a	Dicloroetano	30	37 (98:2)	33	30	11
2 ^b	-	0	0	0	0	0

^a 0,5 mmol anetol, 2 mmol acrilato de metila, 2,8 mol% Grubbs-Nolan, 2,5 mL de dicloroetano, 70 °C, 24 horas. Reação realizada em schlenk.

^b 0,5 mmol anetol, 5 mmol acrilato de metila, 2,8 mol% Grubbs-Nolan, 70 °C, 24 horas. Reação realizada em schlenk.

^cRendimento cromatográfico.

Forman e colaboradores observaram que em reações de metátese utilizando os catalisadores de Grubbs na presença de fenóis, esses atuam como promotores da reação de metátese. A adição desses fenóis resulta em sistemas mais ativos e conseqüentemente, possibilita a utilização de menores quantidades de catalisador, além de evitar a formação de produtos indesejados e diminuir o tempo de reação. A interação do fenol com o catalisador de Grubbs favorece a perda da tricicloexilfosfina ativando o catalisador para a reação com a olefina e evita a religação da mesma, estabilizando assim a espécie cataliticamente ativa de 14 elétrons [63,64].

Nosso grupo já havia verificado que em reações de metátese cruzada das olefinas propenil aromáticas (anetol, isosafrol e isoeugenol) com o acrilato de metila em sistemas com solvente, a conversão do substrato e a seletividade para o produto de metátese cruzada apresentam melhora significativa com a adição de fenóis [65]. Para avaliar o efeito da adição de fenóis nas reações de metátese cruzada sem solvente realizou-se reações de metátese cruzada do anetol com o acrilato de metila adicionando-se o *2-terc*-butilfenol, o *4-terc*-butilfenol ou o *2,6-di-terc*-butilfenol (Figura 30) (Tabela 2).

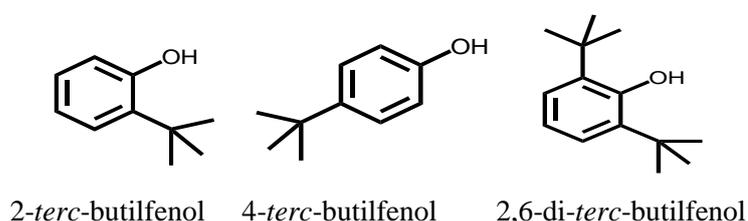


Figura 30: Fenóis testados nas reações de metátese cruzada das olefinas propenil aromáticas.

Com adição de 18, 250 e 500 equivalentes dos derivados de fenóis: *2-terc*-butilfenol, *4-terc*-butilfenol e *2,6-di-terc*-butilfenol na reação do anetol com o acrilato de metila, sem utilização de solvente, observou-se atividade para o sistema. As conversões do anetol variaram de 7%, com a adição de *2,6-di-terc*-butilfenol, até 100% para reações com adição de 250 equivalentes de *4-terc*-butilfenol (comparar testes 7 e 9, Tabela 2, pág. 35).

Tabela 2: Influência da adição de fenóis na reação do anetol com o acrilato de metila.

Teste	ArOH	Equivalentes ArOH	Conv. (%)	Seletividade (%)			Rendimento ^a (%) 2a
				2a	3a	4a	
3		18	62	51	42	7	32
4	2- <i>tert</i> - butilfenol	250	71	74	20	7	53
5		500	90	72	11	17	65
6		18	80	57	40	3	46
7	4- <i>tert</i> - butilfenol	250	100	83	13	4	83
8		500	100	92	3	5	92
9		18	7	20	51	29	1
10	2,6-di- <i>tert</i> - butilfenol	250	16	11	80	9	2
11		500	28	22	72	6	6

0,5 mmol anetol, 5 mmol de acrilato de metila, 2,8 mol% Grubbs-Nolan, 70 °C, 24 horas. Reação realizada em frasco de 4mL. Seletividade para E de **2a** >99%. ^a Rendimento cromatográfico.

Comparando as reações com a adição de 18 equivalentes dos três fenóis testados (Figuras 31 e 32) observa-se que a reação com a adição de 4-*tert*-butilfenol apresentou a melhor conversão do anetol (80%) (Figura 31) e o melhor rendimento (46%) para o produto de metátese cruzada (Figura 32). Na reação com a adição de 2-*tert*-butilfenol a conversão foi de 62% (Figura 31) e o rendimento para **2a** 32% (Figura 32). Na presença de 2,6-di-*tert*-butilfenol a reação apresentou conversão de apenas 7% (Figura 31) e rendimento para o produto de metátese cruzada de 1% (Figura 32).

Com a adição de 250 equivalentes de fenol a reação na presença do 4-*tert*-butilfenol apresentou 100% de conversão do anetol e rendimento de 83% para o produto de metátese cruzada. Para a reação com a adição de 250 equivalente de 2-*tert*-butilfenol a conversão foi de 71% e o rendimento para **2a** de 53% e de 2,6-di-*tert*-butilfenol a conversão foi de 16% e o rendimento de 2% (Figuras 31 e 32).

Adicionando 500 equivalentes do 4-*tert*-butilfenol o rendimento para o produto de metátese cruzada aumenta para 92%. O teste com a adição de 500 equivalentes de 2-*tert*-butilfenol apresentou conversão de 90% e rendimento de 65% para **2a** e a reação na presença

de 500 equivalentes de 2,6-di-*terc*-butilfenol apresentou apenas 28% de conversão e rendimento para o produto de metátese cruzada de 6% (Figuras 31 e 32).

As reações com adição de 2,6-di-*terc*-butilfenol apresentaram o pior desempenho devido ao maior impedimento estérico dos dois grupos *terc*-butila o que dificulta a interação desse fenol com o catalisador. O 4-*terc*-butilfenol apresenta o melhor desempenho devido ao seu menor impedimento estérico; o que favorece uma melhor interação com o catalisador.

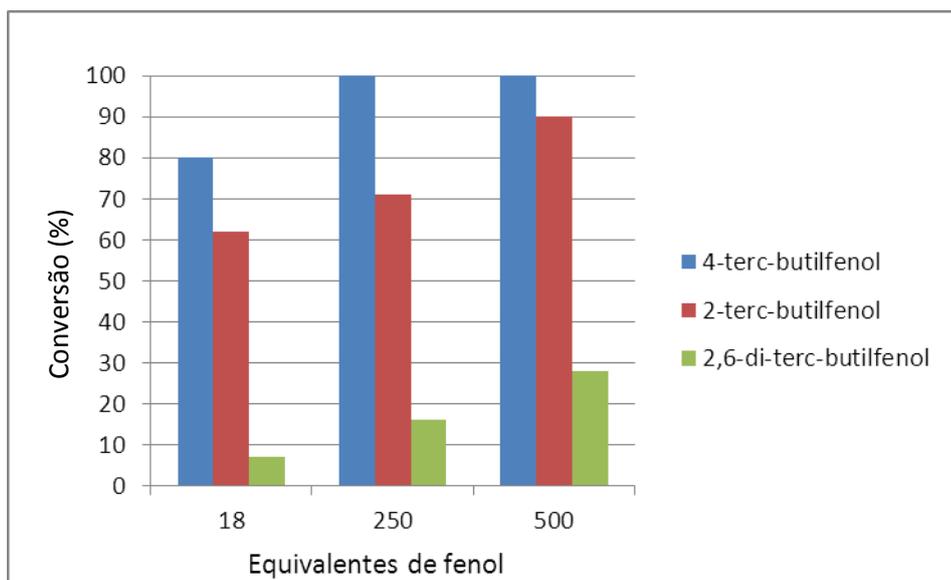


Figura 31: Gráfico: conversão do anetol (1a).

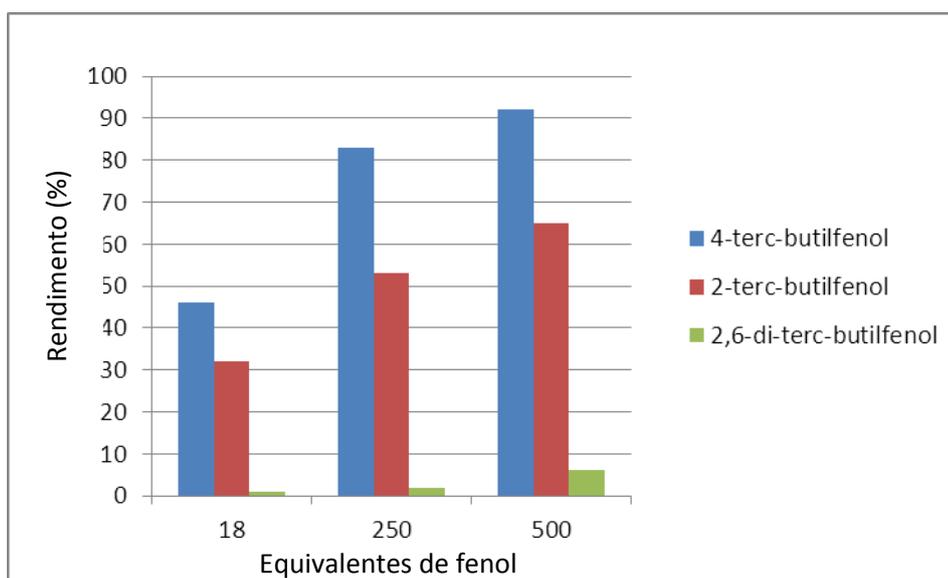


Figura 32: Gráfico: rendimento para o produto de metátese cruzada (2a).

4.1.1 VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO CATALISADOR

Com a finalidade de diminuir a quantidade de catalisador utilizada, realizou-se a reação do anetol com o acrilato de metila na ausência de solvente utilizando excesso de acrilato de metila e 1,0 mol% de catalisador de Grubbs-Nolan (Tabela 3, pág. 37), a 70 °C em 24 horas de reação. Foram testados todos os derivados de fenol estudados neste trabalho.

Tabela 3: Influência da quantidade de catalisador na reação do anetol (1,0 mol%).

Teste	ArOH	Equivalentes ArOH	Conv. (%)	Seletividade (%)			Rendimento ^a (%)
				2a	3a	4a	2a
12		18	52	43	35	22	22
13	2- <i>terc</i> - butilfenol	250	72	63	33	4	45
14		500	81	60	35	5	49
15		18	73	51	44	5	37
16	4- <i>terc</i> - butilfenol	250	93	70	24	6	65
17		500	100	70	25	5	70
18		18	3	22	47	31	1
19	2,6-di- <i>terc</i> - butilfenol	250	16	15	79	6	2
20		500	26	19	76	5	5

0,5 mmol anetol, 5 mmol acrilato de metila, 1,0 mol% Grubbs-Nolan, 70 °C, 24 horas. Reação realizada em frasco de 4mL. Seletividade para E de **2a** >99%. ^a Rendimento cromatográfico.

Foi realizada a reação do anetol com o acrilato de metila na ausência de solvente utilizando excesso de acrilato de metila, reduzindo ainda mais a quantidade de catalisador de Grubbs-Nolan para 0,5 mol% (Tabela 4, página 38) e 0,1 mol% (Tabela 5, página 39).

Tabela 4: Influência da quantidade de catalisador na reação do anetol (0,5 mol%).

Teste	ArOH	Equivalentes ArOH	Conv. (%)	Seletividade (%)			Rendimento ^a (%)
				2a	3a	4a	2a
21		18	59	25	72	3	15
22	2- <i>terc</i> - butilfenol	250	61	50	39	11	31
23		500	76	49	29	22	37
24		18	73	45	41	14	33
25	4- <i>terc</i> - butilfenol	250	83	40	50	10	33
26		500	90	69	13	18	62
27		18	4	20	42	38	1
28	2,6-di- <i>terc</i> - butilfenol	250	10	13	80	7	1
29		500	16	16	82	3	3

0,5 mmol anetol, 5 mmol acrilato de metila, 0,5 mol% Grubbs-Nolan, 70 °C, 24 horas. Reação realizada em frasco de 4mL. Seletividade para E de **2a** >99%. ^a Rendimento cromatográfico.

Tabela 5: Influência da quantidade de catalisador na reação do anetol (0,1 mol%).

Teste	ArOH	Equivalentes ArOH	Conv. (%)	Seletividade (%)			Rendimento ^a (%)
				2a	3a	4a	2a
30		18	32	65	19	16	21
31	2- <i>terc</i> - butilfenol	250	57	42	47	11	24
32		500	73	34	62	4	26
33		18	55	50	35	15	28
34	4- <i>terc</i> - butilfenol	250	61	45	37	18	28
35		500	66	53	18	29	35
36		18	4	19	43	38	1
37	2,6-di- <i>terc</i> - butilfenol	250	6	25	66	9	1
38		500	16	1	80	4	0,2

0,5 mmol anetol, 5 mmol acrilato de metila, 0,1 mol% Grubbs-Nolan, 70 °C, 24 horas. Reação realizada em frasco de 4mL. Seletividade para E de **2a** >99%. ^a Rendimento cromatográfico.

Observando os gráficos das Figuras 33 e 34 obtidos a partir dos resultados apresentados nas tabelas 2-5 percebe-se que diminuindo a concentração do catalisador de Grubbs-Nolan ocorre a diminuição da conversão do anetol (Figura 33) e do rendimento para o produto de metátese cruzada (Figura 34). Entretanto é possível diminuir a concentração do catalisador para até 0,1 mol% e o sistema permanece ativo. Em um sistema com adição de 500 equivalentes de 4-*terc*-butilfenol é possível obter 66% de conversão do anetol utilizando apenas 0,1 mol% de catalisador Grubbs-Nolan (Figura 33 (c)). Porém o rendimento para o produto de metátese cruzada também diminui bastante de 92%, na reação com 2,8 mol% de Grubbs-Nolan, para 35%, na reação com 0,1 mol% de Grubbs-Nolan (Figura 34(c)). Logo apesar de o sistema continuar ativo em menores concentrações de catalisador, para um melhor rendimento do produto de metátese cruzada é necessário uma concentração maior de catalisador.

O sistema permanece ativo mesmo com a adição do 2,6-di-*terc*-butilfenol, apesar de apresentar baixas conversões do anetol (3% a 28%) (Figura 33) e baixíssimos rendimentos para o produto de metátese cruzada (1% a 6%) (Figura 34).

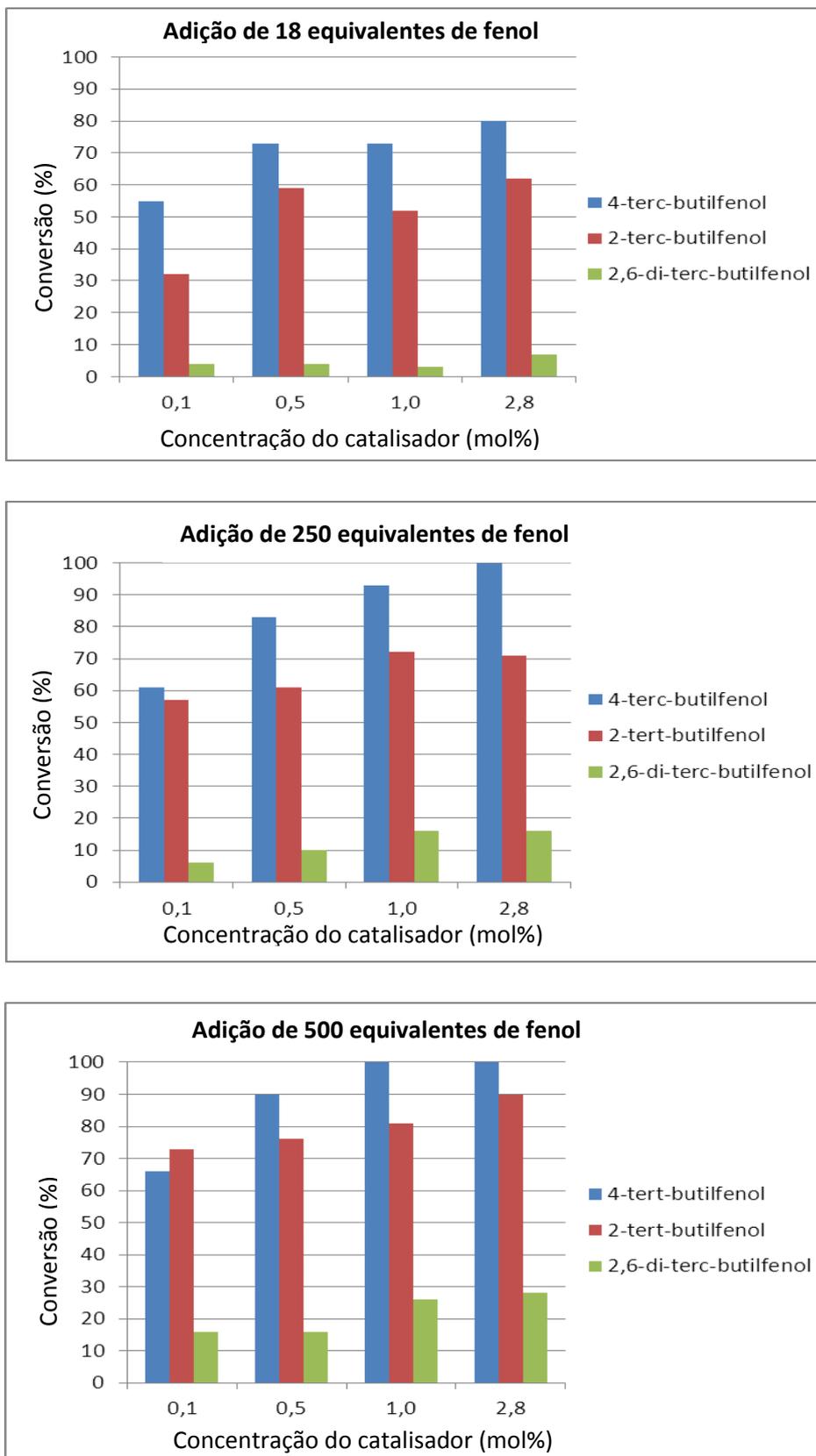


Figura 33: Gráficos de conversão do anetol: com adição de 18 equivalentes de fenol, 250 equivalentes de fenol e 500 equivalentes de fenol.

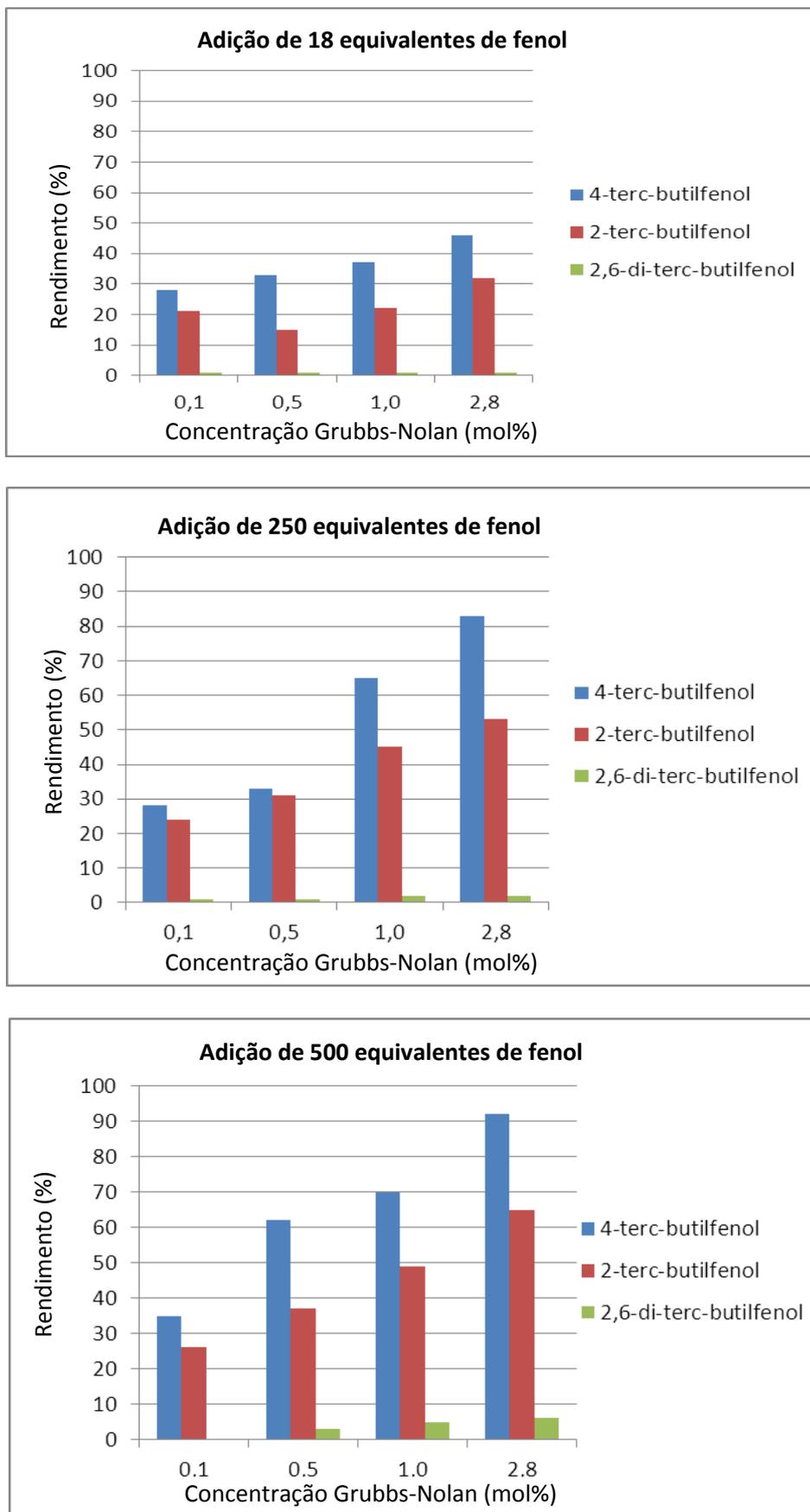


Figura 34: Gráficos de rendimento do produto de metátese cruzada: com adição de 18 equivalentes de fenol, 250 equivalentes de fenol e 500 equivalentes de fenol.

4.1.2 VARIAÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO

Com o objetivo de diminuir o tempo de reação, nas reações empregando o catalisador Grubbs-Nolan, realizou-se a reação do anetol com acrilato de metila na ausência de solvente com excesso de acrilato de metila e 2,8 mol% de catalisador de Grubbs-Nolan em 4 horas (Tabelas 6 e 7, pág. 44).

As reações com a adição de 2-*terc*-butilfenol (18, 250 e 500 equivalentes) apresentaram em 4 horas de reação conversões do anetol de 62% a 93% e rendimentos para o produto de metátese cruzada (**2a**) de 19 a 68% (testes 39,40 e 41, Tabela 6, pág. 44). Com a adição de 18 e 250 equivalentes desse fenol a conversão do anetol é igual tanto nas reações realizadas em 24 horas quanto em 4 horas (comparar testes 3 e 39, 4 e 40, Tabela 6, pág. 44), mas o rendimento para **2a** em 4 horas é menor que o obtido em 24 horas de reação. Isto se explica pelo fato de que, nas reações realizadas com a adição de 18 equivalentes de fenol, o produto de autometátese (**4a**) reage com o acrilato de metila, para formar o produto de metátese cruzada quando a reação é realizada em 24 horas, aumentando o rendimento de **2a** nas reações realizadas em 24 horas (comparar teste 3 com 39, Tabela 6, pág. 44) e nas reações com a adição de 250 equivalentes desse fenol é o produto vinil aromático (**3a**) que reage com o acrilato de metila, para formar o produto de metátese cruzada quando a reação é realizada em 24 horas (comparar testes 4 e 40, Tabela 6, pág. 44). Para o sistema com adição de 500 equivalentes de 2-*terc*-butilfenol (teste 41, Tabela 6, pág. 44) a conversão do anetol e o rendimento para **2a** não apresentam diferenças significativas quando comparados às reações em 24 horas (teste 5, Tabela 6, pág. 44), o que demonstra que esse fenol, nessa concentração, já atinge seu melhor desempenho em 4 horas de reação.

Nas reações com a adição de 4-*terc*-butilfenol (18, 250 e 500 equivalentes) em 4 horas obteve-se 13%, 80% e 96% de rendimento para o produto de metátese cruzada (**2a**) (testes 42,43 e 44, Tabela 7, pág. 44). Com a adição de 18 equivalentes desse fenol, o rendimento para **2a** em 4 horas (13%) é muito menor que o obtido em 24 horas de reação (46%). Em 4 horas ocorreu maior formação do produto vinil aromático (**3a**) (72%), que reage com o acrilato de metila para formar o produto de metátese cruzada quando a reação é realizada em 24 horas, aumentando o rendimento para **2a** na reação realizada em 24 horas (comparar testes 6 e 42, Tabela 7, pág. 44). Os rendimentos de **2a** obtidos nas reações realizadas com 250 equivalentes desse fenol não apresentam diferenças significativas quando realizadas em 24 horas (83%) ou em 4 horas (80%) (testes 7 e 43, Tabela 7, pág. 44). Para o sistema com

adição de 500 equivalentes de 4-*terc*-butilfenol (teste 44, Tabela 7, pág. 44) o rendimento para **2a** foi maior que o da reação em 24 horas (teste 8, Tabela 7, pág. 44).

Tabela 6: Influência do tempo de reação na reação do anetol com o acrilato de metila com a adição de 2-*terc*-butilfenol.

Teste	Tempo de reação (horas)	Equivalentes ArOH	Conv. (%)	Seletividade (%)			Rendimento ^a (%)
				2a	3a	4a	
3		18	62	51	42	7	32
4	24	250	71	74	20	7	53
5		500	90	72	11	17	65
39		18	62	31	46	23	19
40	4	250	70	67	32	1	47
41		500	93	73	25	2	68

0,5 mmol anetol, 5 mmol acrilato de metila, 2,8 mol% Grubbs-Nolan, 2-*terc*-butilfenol, 70 °C. Reação realizada em frasco de 4mL. Seletividade para E de **2a** >99%. ^a Rendimento cromatográfico.

Tabela 7: Influência do tempo de reação na reação do anetol com o acrilato de metila com a adição de 4-*terc*-butilfenol.

Teste	Tempo de reação (horas)	Equivalentes ArOH	Conv. (%)	Seletividade (%)			Rendimento ^a (%)
				2a	3a	4a	
6		18	80	57	40	3	46
7	24	250	100	83	13	4	83
8		500	100	92	3	5	92
42		18	65	20	72	8	13
43	4	250	98	81	15	4	80
44		500	100	96	0	4	96

0,5 mmol anetol, 5 mmol acrilato de metila, 2,8 mol% Grubbs-Nolan, 70 °C, 4-*terc*-butilfenol. Reação realizada em frasco de 4mL. Seletividade para E de **2a** >99%. ^a Rendimento cromatográfico.

4.1.3 VARIAÇÃO DA NATUREZA DO SUBSTRATO

Foram realizadas também reações de metátese cruzada dos substratos: isosafrol e isoeugenol, utilizando 2,8 mol% de catalisador Grubbs-Nolan, excesso de acrilato, 70 °C, durante 4 horas em presença dos fenóis: 2-*terc*-butilfenol e 4-*terc*-butilfenol (Tabelas 8 e 9, pág. 46).

Na reação do isosafrol com a adição de 18 equivalentes de 2-*terc*-butilfenol obteve-se 76% de conversão de **1b** e 34% de rendimento para o produto de metátese cruzada (teste 45, Tabela 8, pág. 46) e com adição de 250 e 500 equivalentes desse fenol a conversão aumentou para 94% e os rendimentos para **2b** foram de 60% e 72%, respectivamente (testes 46 e 47, Tabela 8, pág. 46). Com a adição de 18 equivalentes de 4-*terc*-butilfenol obteve-se 84% de conversão de **1b** e rendimento para **2b** de 38% (teste 48, Tabela 8, pág. 46). Utilizando 250 e 500 equivalentes de 4-*terc*-butilfenol a conversão de **1b** aumentou para 99% e o rendimento para o produto de metátese cruzada aumentou para 88% e 96%, respectivamente (testes 49 e 50, Tabela 8, pág. 46).

As reações de metátese cruzada do isoeugenol tanto na presença do 2-*terc*-butilfenol quanto do 4-*terc*-butilfenol apresentaram excelentes conversões, em torno de 100%, e ótimos rendimentos para o produto de metátese cruzada, de 84% a 99% (Tabela 9, pág. 46). A partir dos resultados obtidos para as reações com o isoeugenol observa-se que esse substrato apresentou-se muito mais reativo, essa maior reatividade deve-se à presença da hidroxila fenólica em sua estrutura, como vimos anteriormente fenóis promovem as reações de metátese cruzada realizadas com os catalisadores de Grubbs.

Tabela 8: Reação de metátese cruzada do isosafrol com o acrilato de metila.

Teste	ArOH	Equivalentes ArOH	Conv. (%)	Seletividade (%)			Rendimento ^a (%) 2b
				2b	3b	4b	
45		18	76	45	42	13	34
46	2- <i>terc</i> - butilfenol	250	94	64	32	4	60
47		500	94	77	20	3	72
48		18	84	45	42	13	38
49	4- <i>terc</i> - butilfenol	250	99	89	11	0	88
50		500	99	97	2	1	96

0,5 mmol isosafrol, 5 mmol acrilato de metila, 2,8 mol% Grubbs segunda geração, 70 °C, 4 horas. Reação realizada em frasco de 4mL. Seletividade para E de **2b** >99%.^a Rendimento cromatográfico.

Tabela 9: Reação de metátese cruzada do isoeugenol com o acrilato de metila.

Teste	ArOH	Equivalentes ArOH	Conv. (%)	Seletividade (%)			Rendimento ^a (%) 2c
				2c	3c	4c	
51		18	98	86	3	11	84
52	2- <i>terc</i> - butilfenol	250	100	98	1	4	98
53		500	100	98	2	0	98
54		18	100	99	1	0	99
55	4- <i>terc</i> - butilfenol	250	100	99	0	1	99
56		500	100	98	1	1	98

0,5 mmol isoeugenol, 5 mmol acrilato de metila, 2,8 mol% Grubbs segunda geração, 70 °C, 4 horas. Reação realizada em frasco de 4mL. Seletividade para E de **2c** >95%.^a Rendimento cromatográfico.

4.1.4 VARIAÇÃO DA NATUREZA DO ACRILATO

Utilizando as melhores condições obtidas das reações das olefinas propenil aromáticas: anetol, isosafrol e isoeugenol com o acrilato de metila foram testadas a reação dessas olefinas com acrilato de etila e com o acrilato de 2-etil-hexila (Tabela 10, página 47).

As reações do anetol e do isosafrol foram realizadas na presença de 500 equivalentes de 4-*terc*-butilfenol e a as reações do isoeugenol foram realizadas utilizando 18 equivalentes desse fenol, pois como observado anteriormente (Tabela 9, pág. 47) esse substrato é muito mais reativo o que faz com que a quantidade de 18 equivalentes seja suficiente para obter bons rendimentos para o produto de metátese cruzada.

Nas reações com os outros acrilatos também obtivemos ótimos rendimentos para o produto de metátese cruzada, com o acrilato de etila os rendimentos obtidos foram de 89% a 93% (testes 57, 58 e 59, Tabela 10, página 47) e com o acrilato de etil-hexila de 94% a 98% (testes 60, 61 e 62, Tabela 10, página 47).

Tabela 10: Reações das olefinas propenil aromáticas com acrilatos de etila e 2-etil-hexila.

Teste	Acrilato	Substrato	Equiv. ArOH	Conv. (%)	Seletividade (%)			Rendimento ^a
					2a-2c	3a-3c	4a-4c	(%) 2a-2c
57		1a	500	100	93	7	0	93
58	de etila	1b	500	99	90	8	2	89
59		1c	18	96	93	3	4	89
60		1a	500	100	98	2	0	98
61	de etil-hexila	1b	500	94	100	0	0	94
62		1c	18	97	97	0	3	94

0,5 mmol substrato, 5 mmol acrilato de metila, 2,8 mol% Grubbs-Nolan, 4-*terc*-butilfenol, 70 °C, 4 horas. Reação realizada em frasco de 4mL. Seletividade para E de **2a-2c** >99%. O valor “zero” significa não observado ou < 0,5%. ^a Rendimento cromatográfico.

4.2 ESTUDO DA REAÇÃO DE METÁTESE CRUZADA EM SISTEMA ISENTO DE SOLVENTE EMPREGANDO O CATALISADOR HOVEYDA-GRUBBS SEGUNDA GERAÇÃO

Foram realizadas reações do anetol com o catalisador Hoveyda-Grubbs segunda geração na ausência de solvente utilizando excesso de acrilato de metila (tabela 11, pág. 48). O catalisador Hoveyda-Grubbs segunda geração inicia mais facilmente com menores temperaturas por isso essas reações foram realizadas a 50 °C [41]. Em trabalhos anteriores do nosso grupo com reações de metátese cruzada das olefinas propenil aromáticas com acrilatos em sistemas com solvente em reações empregando o catalisador Hoveyda-Grubbs segunda geração observou-se que podem ser utilizadas menores concentrações desse catalisador para obtermos boas conversões dos substratos e bons rendimentos para o produto de metátese cruzada [61], por isso foram testadas concentrações de 0,1, 0,5 e 0,8 mol% de catalisador Hoveyda-Grubbs segunda geração nos sistemas sem solvente.

Tabela 11: Reações com o catalisador Hoveyda-Grubbs segunda geração.

Teste	C7 (mol%)	Conv. (%)	Seletividade (%)			Rendimento ^a (%)
			2a	3a	4a	2a
63	0,8	93	74	20	6	69
64	0,5	93	67	30	3	62
65	0,1	86	54	43	3	46

0,5 mmol anetol, 5 mmol acrilato de metila, 50 °C, 24 horas. Reação realizada em frasco de 4mL. Seletividade para E de **2a** >99%. ^a Rendimento cromatográfico.

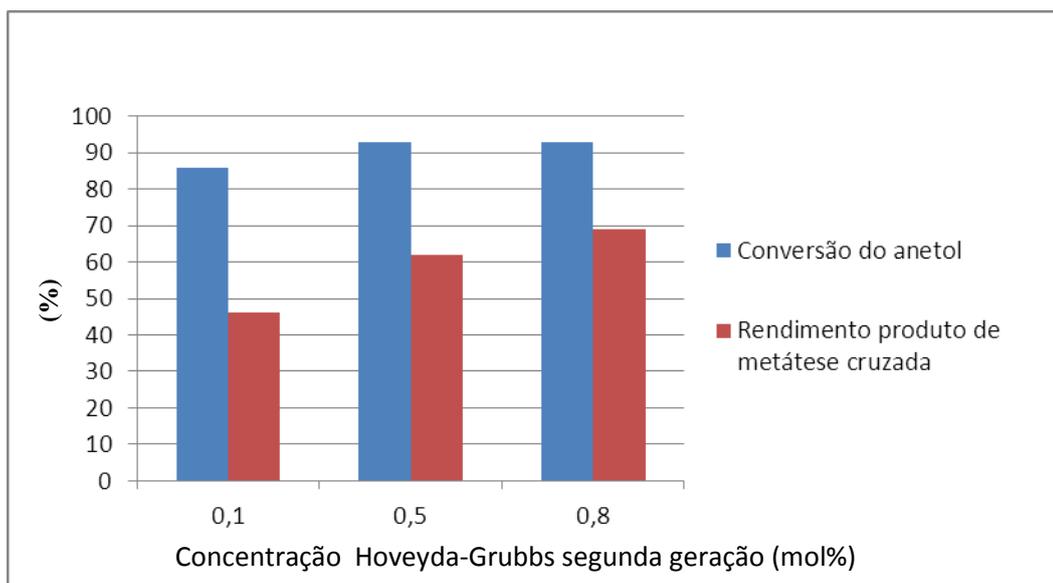


Figura 35: Gráfico: conversão do anetol e rendimento do produto de metátese cruzada (**2a**).

Observando o gráfico da figura 35 obtido a partir dos resultados apresentados na tabela 20 nota-se, que o aumento da concentração do catalisador Hoveyda-Grubbs segunda geração leva ao aumento da conversão do anetol e do rendimento para o produto de metátese cruzada (**2a**) (Figura 35). Utilizando 0,8 mol% desse catalisador em 24 horas de reação a 50 °C obteve-se 93% de conversão para o anetol e rendimento para o produto de metátese cruzada (**2a**) de 69%, diminuindo a concentração desse catalisador para 0,5 mol% a conversão do anetol manteve-se a mesma (93%), mas o rendimento para **2a** diminuiu para 62%. Utilizando 0,1 mol% desse catalisador a conversão do anetol e o rendimento para o produto de metátese cruzada diminuem para 86% e 46% respectivamente (Figura 35).

4.2.1 VARIAÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO

Com o objetivo de diminuir o tempo de reação, nas reações empregando o catalisador Hoveyda-Grubbs segunda geração, realizou-se a reação do anetol com acrilato de metila na ausência de solvente com excesso de acrilato de metila em 4 horas (Tabela 12, pág. 50).

A partir dos resultados obtidos nas reações realizadas em 4 horas observa-se que a conversão e o rendimento para o produto de metátese cruzada (**2a**) não apresentam diferenças significativas quando comparados a reações realizadas em 24 horas, estando dentro do erro cromatográfico, tanto para reações empregando 0,5 mol% desse catalisador quanto para reações utilizado 0,1 mol% (Comparar testes 64 e 67, 65 e 68, Tabela 12, página 50).

Tabela 12: Influência do tempo na reação do anetol com o acrilato de metila.

Teste	Tempo de reação (horas)	C7 (mol%)	Conv. (%)	Seletividade (%)			Rendimento ^a (%)
				2a	3a	4a	2a
64	24	0,5	93	67	30	3	62
65		0,1	86	54	43	3	46
66	4	0,5	94	63	37	1	59
67		0,1	83	58	40	2	48

0,5 mmol anetol, 5 mmol acrilato de metila, 50 °C. Reação realizada em frasco de 4mL. Seletividade para E de **2a** >99%. ^a Rendimento cromatográfico.

4.2.2 VARIAÇÃO DA TEMPERATURA

Para observar a influência da temperatura sobre a reação do anetol com excesso de acrilato de metila na presença do catalisador Hoveyda-Grubbs segunda geração realizou-se a reação a 30 °C utilizando 0,1 mol% desse catalisador.

A reação realizada a 30 °C mostrou-se ativa, porém apresentando uma diminuição da conversão do anetol de 86% para 51% e do rendimento de **2a** de 46% para 17% (Comparar

testes 65 e 66, Tabela 13, pág. 51). Em 4 horas de reação a 30 °C o sistema se mostrou ativo com uma conversão do anetol (**1a**) de 27%. (teste 69, Tabela 13, pág. 51).

Tabela 13: Influência da temperatura na reação do anetol com o acrilato de metila.

Teste	Tempo de reação (horas)	Temp. (°C)	Conv. (%)	Seletividade (%)			Rendimento ^a (%)
				2a	3a	4a	2a
65 ^a	24	50	86	54	43	3	46
68 ^b		30	51	34	45	21	17
67 ^a	4	50	83	58	40	2	48
69 ^b		30	27	21	46	33	6

0,5 mmol anetol, 5 mmol acrilato de metila, 0,1 mol% catalisador Hoveyda-Grubbs segunda geração, 4 horas. Reação realizada em frasco de 4mL. Seletividade para E de **2a** >99%. ^aRendimento cromatográfico.

4.2.3 REAÇÕES REALIZADAS NA AUTOCLAVE MULTITESTE

A retenção de produtos voláteis formados nas reações de metátese cruzada realizadas em sistema fechado (schlenk ou frasco de 4mL) como etileno, propeno e buteno, limitam a eficácia e a vida do catalisador, assim para retirar esses voláteis foram realizadas reações em um reator multiteste HEL7, conforme apresentado na parte experimental, página 25. Nesse reator é possível que a reação proceda sob fluxo contínuo de argônio o que retira os produtos voláteis da reação. As reações realizadas nessa autoclave favorecem o aumento do tempo de vida útil do catalisador, uma vez que elimina as olefinas leves como etileno e propeno, e evita a formação da espécie Ru=CH₂ que desativa o catalisador [62].

Observando o teste 70 (realizado no reator multiteste) (Tabela 14, pág. 52), observa-se que a reação sob fluxo contínuo de argônio não houve formação do produto vinil aromático devido à impossibilidade de reação do anetol com os voláteis, porque esses são retirados do reator pelo fluxo de argônio.

Tabela 14: Reação realizada em autoclave multiteste.

Teste	Reator	Conv. (%)	Seletividade (%)			Rendimento ^a (%)
			2a	3a	4a	2a
70	Multiteste	99	100	0	0	99

0,5 mmol anetol, 5 mmol acrilato de metila, 4 horas, 0,5 mol% de catalisador Hoveyda-Grubbs segunda geração. 70 °C. Seletividade para E de **2a** >99%.^a Rendimento cromatográfico.

4.2.4 VARIAÇÃO DOS SUBSTRATOS E ACRILATOS

Devido à melhora na seletividade e conversão das reações obtidas na autoclave multiteste, foram realizadas novas reações utilizando 0,5 e 0,1 mol% de catalisador Hoveyda-Grubbs segunda geração, 70 °C em 4 horas, utilizando o reator multiteste, com o anetol e com os outros substratos: isosafrol e isoeugenol e os acrilatos: acrilato de metila, acrilato de etila e acrilato de 2-etil-hexila. Foram obtidos excelentes rendimentos para os produtos de metátese cruzada (**3a-3c**), conforme Tabela 15, pág. 53 e Tabela 16 da pág. 54.

Nas reações em presença de 0,5 mol% de catalisador Hoveyda-Grubbs segunda geração no reator multi-teste obteve-se conversões dos substratos (**1a-1c**) de 96% a 100% e rendimentos para os produtos de metátese cruzada proveniente da reação dos substratos com os diferentes acrilatos de 91% a 100% (Tabela 15, pág. 53).

Nas reações em presença de 0,1 mol% de catalisador Hoveyda-Grubbs segunda geração no reator multi-teste obteve-se conversões dos substratos de 89% a 99% e rendimentos para os produtos de metátese proveniente da reação dos substratos com os diferentes acrilatos de 73% a 88 (Tabela 16, pág. 54).

Tabela 15: Reações das olefinas propenil aromáticas com os acrilatos (0,5 mol% de catalisador).

Teste	Acrilato	Substrato	Conv. (%)	Seletividade (%)			Rendimento ^a (%)
				2a-2c	3a-3c	4a-4c	2a-2c
70		1a	99	100	0	0	99
71	de metila	1b	100	93	0	7	93
72		1c	100	94	0	6	94
73		1a	100	100	0	0	100
74	de etila	1b	100	96	1	3	96
75		1c	100	92	0	8	92
76		1a	100	99	0	0	99
77	de etil-hexila	1b	99	95	1	4	94
78		1c	96	95	1	4	91

0,5 mmol substato, 5 mmol acrilato, 0,5 mol% Hoveyda-Grubbs segunda geração, 70 °C, 4 horas. Reação realizada em autoclave multiteste. Seletividade para E de **2a-2c** >99%. O valor “zero” significa não observado ou < 0,5%. ^a Rendimento cromatográfico.

Tabela 16: Reações das olefinas propenil aromáticas com os acrilatos (0,1 mol% de catalisador).

Teste	Acrilato	Substrato	Conv. (%)	Seletividade (%)			Rendimento ^a (%)
				2a-2c	3a-3c	4a-4c	
79		1a	95	81	2	17	77
80	de metila	1b	99	77	4	19	76
81		1c	99	77	5	18	76
82		1a	83	92	8	0	76
83	de etila	1b	97	81	14	5	79
84		1c	90	82	4	14	74
85		1a	92	96	4	0	88
86	de etil-hexila	1b	89	82	12	6	73
87		1c	89	89	4	7	79

0,5 mmol substrato, 5 mmol acrilato, 0,1 mol% Hoveyda-Grubbs segunda geração, 70 °C, 4 horas. Reação realizada em autoclave multiteste. Seletividade para E de **2a-2c** >99%. O valor “zero” significa não observado ou < 0,5%.^a Rendimento cromatográfico.

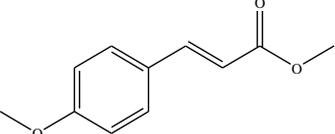
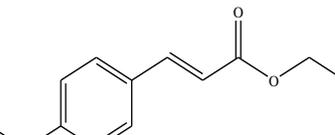
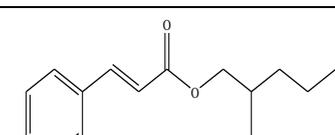
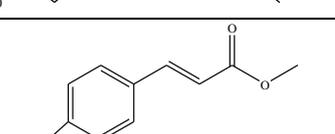
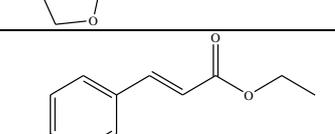
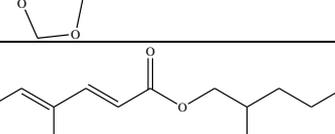
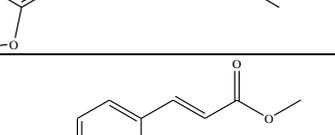
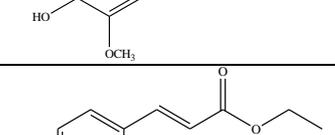
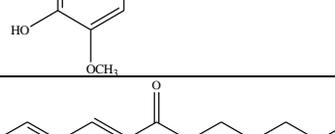
4.3 MELHOR CONDIÇÃO PARA METÁTESE CRUZADA DOS PROPENIL AROMÁTICOS COM DIFERENTES ACRILATOS

Na tabela 17 (página 56) são apresentados os melhores rendimentos obtidos para os cinamatos e ferulatos a partir da metátese cruzada das olefinas propenil aromáticas (anetol, isosafrol e isoeugenol) com os acrilatos de metila, de etila e de 2-etil-hexila utilizando os catalisadores de Grubbs-Nolan e Hoveyda-Grubbs segunda geração.

A condição otimizada para as reações realizadas com o catalisador Grubbs Nolan é: 0,5 mmol de substrato, 10,5 mmol de acrilato, 2,8 mol% Grubbs-Nolan, 70 °C, 4 horas. Reação realizada em frasco de 4 ml. Para o anetol e isosafrol as reações foram realizadas com a adição de 500 equivalentes de 4-*terc*-butilfenol e para o isoeugenol 18 equivalentes de 4-*terc*-butilfenol.

A condição otimizada para as reações realizadas utilizando o catalisador Hoveyda Grubbs segunda geração é: 0,5 mmol substrato, 10,5 mmol acrilato, 0,5 mol% Hoveyda-Grubbs segunda geração, 70 °C, 4 horas. Reação realizada em reator multiteste.

Tabela 17: Melhores rendimentos obtidos para os cinamatos e ferulatos.

Produto de metátese cruzada	Rendimentos (%)	
	Grubbs-Nolan ^a	Hoveyda-Grubbs segunda geração ^c
	96	99
	93	100
	98	99
	96	93
	89	96
	94	94
	98 ^b	94
	89 ^b	92
	94 ^b	91

^a 0,5 mmol substrato, 5 mmol acrilato, 2,78 mol% Grubbs-Nolan, 500 equivalentes 4-*terc*-butilfenol, 70 °C, 4 horas. Reação realizada em Frasco de 4 mL. ^b 18 equivalentes de 4-*terc*-butilfenol. Rendimento cromatográfico.

^c 0,5 mmol substrato, 5 mmol acrilato, 0,5 mol% Hoveyda-Grubbs segunda geração, 70 °C, 4 horas. Reação realizada em reator multiteste. Rendimento cromatográfico.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE METÁTESE CRUZADA

a) Produto de Metátese Cruzada do anetol com o acrilato de metila

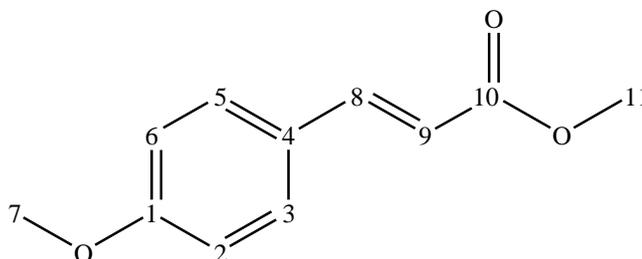


Figura 36: Produto metátese cruzada do anetol com o acrilato de metila.

Tabela 18: Atribuições de RMN de ^1H e ^{13}C para o produto de metátese cruzada do anetol com o acrilato de metila.

Nº	RMN de ^1H			RMN de ^{13}C
	(δ ppm)	M	J_3 (Hz)	(δ ppm)
1	-	-	-	161,47
2	6,85-6,90	m, 1H, Ar:CH	-	114,39
3	7,42-7,47	m, 1H, Ar:CH	-	129,79
4	-	-	-	127,16
5	7,42-7,47	m, 1H, Ar:CH	-	129,79
6	6,85-6,90	m, 1H, Ar:CH	-	114,39
7	3,77	s, 3H, CH_3	-	55,38
8	7,64	d, 1H, CH	16,0	144,58
9	6,29	d, 1H, CH	16,0	115,31
10	-	-	-	167,78
11	3,79	s, 3H, CH_3	-	51,50

Espectrometria de massas (m/z/rel.int.): 192/67 (M^+); 161/100; 133/40; 134/14; 118/20; 89/13; 77/7.

b) Produto de Metátese Cruzada do anetol com o acrilato de etila

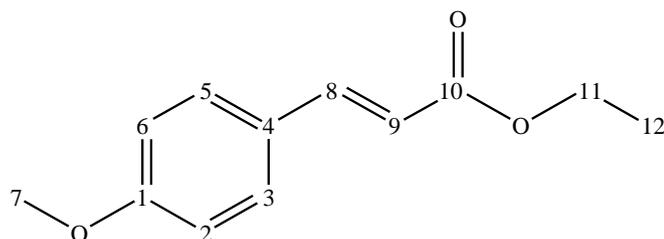


Figura 37: Produto metátese do anetol com o acrilato de etila.

Tabela 19: Atribuições de RMN de ^1H e ^{13}C para o produto de metátese do anetol com o acrilato de etila.

Nº	(δ ppm)	RMN de ^1H		RMN de ^{13}C
		M	J_3 (Hz)	(δ ppm)
1	-	-	-	160,65
2	6,70-8,20	m, 1H, Ar:CH	-	113,63
3	7,35-7,40	m, 1H, Ar:CH	-	131,51
4	-	-	-	126,49
5	7,35-7,40	m, 1H, Ar:CH	-	129,01
6	6,70-8,20	m, 1H, Ar:CH	-	112,71
7	3,72	s, 2H, CH_2	-	54,66
8	7,55	d, 1H, CH	15,8	143,56
9	6,21	d, 1H, CH	15,8	115,05
10	-	-	-	166,63
11	4,16	q, 2H, CH_2	7,2	59,64
12	1,23	t, 3H, CH_3	7,2	13,70

Espectrometria de massas (m/z/rel.int.): 206/44 (M^+); 178/12; 161/100; 134/56; 133/38; 118/15; 89/16; 77/17.

c) Produto de Metátese Cruzada do anetol com o acrilato de 2-etil-hexila

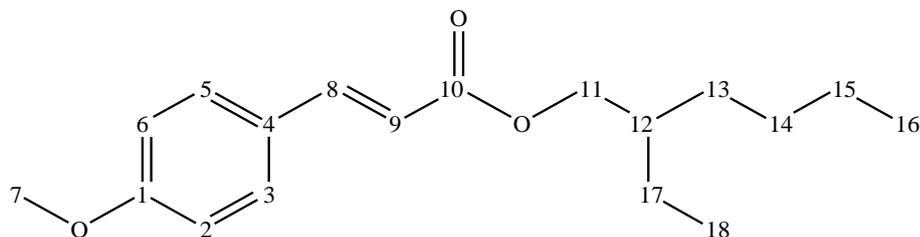


Figura 38: Produto metátese do anetol com o acrilato de 2-etil-hexila.

Tabela 20: Atribuições de RMN de ^1H e ^{13}C para o produto de metátese do anetol com o acrilato de 2-etil-hexila.

Nº	RMN de ^1H			RMN de ^{13}C
	(δ ppm)	M	J_3 (Hz)	(δ ppm)
1	-	-	-	161,77
2	6,73-6,85	m, 1H, Ar:CH	-	114,72
3	7,38-7,43	m, 1H, Ar:CH	-	127,65
4	-	-	-	129,14
5	7,38-7,43	m, 1H, Ar:CH	-	130,13
6	6,73-6,85	m, 1H, Ar:CH	-	113,83
7	3,76	s, 3H, CH_3	-	55,74
8	7,39	d, 1H, CH	16,0	144,60
9	6,24	d, 1H, CH	16,0	116,23
10	-	-	-	167,95
11	4,03	d, 2H, CH_2	5,6	67,22
12	1,54-1,58	m, 1H, CH	-	39,36
13	1,18-1,38	m, 2H, CH_2	-	30,95
14	1,18-1,38	m, 2H, CH_2	-	29,45
15	1,18-1,38	m, 2H, CH_2	-	23,48
16	0,81-0,89	m, 2H, CH_3	-	14,55
17	1,18-1,38	m, 2H, CH_2	-	24,33
18	0,81-0,89	m, 3H, CH_3	-	11,50

Espectrometria de massas (m/z/rel.int.): 290/8 (M⁺); 178/100; 161/67; 133/20; 133/38; 121/7; 70/8; 55/12.

d) Produto de Metátese Cruzada do isosafrol com o acrilato de metila

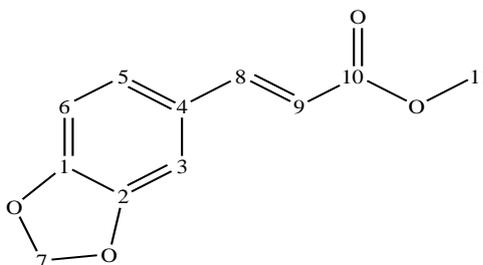


Figura 39: Produto de metátese do isosafrol com o acrilato de metila.

Tabela 21: Atribuições de RMN de ¹H e ¹³C para o produto de metátese do isosafrol com o acrilato de metila.

N ^o	RMN de ¹ H			RMN de ¹³ C
	(δ ppm)	M	J ₃ (Hz)	(δ ppm)
1	-	-	-	149,70
2	-	-	-	148,51
3	6,97-7,01	m, 1H,	-	106,65
4	-	-	-	128,97
5	6,97-7,01	m, 1H,	-	124,61
6	6,77-6,81	m, 1H,	-	108,70
7	5,99	s, 2H, CH ₂	-	101,73
8	7,59	d, 1H, CH	15,8	144,58
9	6,26	d, 1H, CH	15,8	115,87
10	-	-	-	167,79
11	3,78	s, 3H, CH ₃	-	51,80

Espectrometria de massas (m/z/rel.int.): 206/100 (M⁺); 175/86; 145/78; 117/43; 89/48; 63/25.

e) Produto de Metátese Cruzada do isosafrol com o acrilato de etila

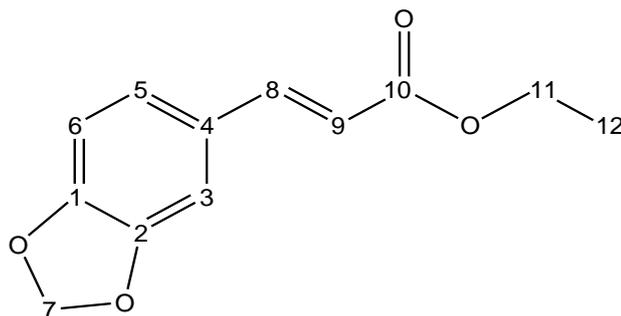


Figura 40: Produto de metátese do isosafrol com o acrilato de etila.

Tabela 22: Atribuições de RMN de ^1H e ^{13}C para o produto de metátese do isosafrol com o acrilato de etila.

N ^o	δ (ppm)	RMN de ^1H		RMN de ^{13}C (δ ppm)
		M	J_3 (Hz)	
1	-	-	-	148,87
2	-	-	-	147,64
3	6,87-6,93	m, 1H, Ar:CH	-	105,77
4	-	-	-	128,19
5	6,87-6,93	m, 1H, Ar:CH	-	123,73
6	6,68-6,72	m, 1H, Ar:CH	-	107,84
7	5,90	s, 2H, CH ₂	-	100,89
8	7,50	d, 1H, CH	16,0	143,59
9	6,16	d, 1H, CH	16,0	115,50
10	-	-	-	166,49
11	4,16	q, 2H, CH ₂	7,0	59,72
12	1,23	t, 3H, CH ₃	7,0	13,70

Espectrometria de massas (m/z/rel.int.): 220/25 (M^+); 175/ 29; 145/20; 135/100; 107/50; 89/20; 63/10, 44/53.

f) Produto de Metátese Cruzada do isosafrol com o acrilato de 2-etil-hexila

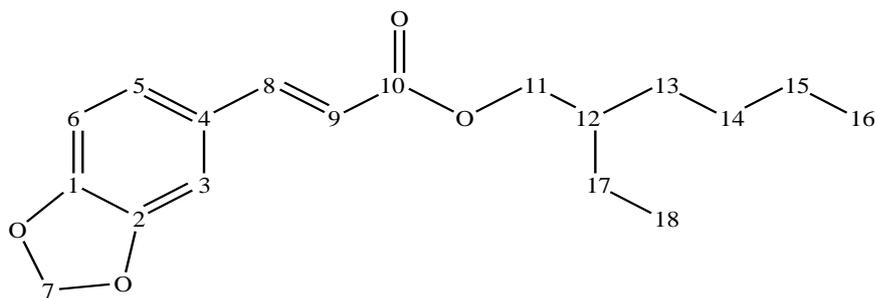


Figura 41: Produto de metátese do isosafrol com o acrilato de 2-etil-hexila.

Tabela 23: Atribuições de RMN de ^1H e ^{13}C para o produto de metátese do isosafrol com o acrilato de 2-etil-hexila.

Nº	RMN de ^1H			RMN de ^{13}C
	(δ ppm)	M	J_3 (Hz)	(δ ppm)
1	-	-	-	149,99
2	-	-	-	148,78
3	6,87-6,93	m, 1H, Ar:CH	-	106,89
4	-	-	-	129,35
5	6,87-6,93	m, 1H, Ar:CH	-	124,84
6	6,68-6,72	m, 1H, Ar:CH	-	108,93
7	5,88	s, 2H, CH_2	-	102,01
8	7,48	d, 1H, CH	16,0	144,63
9	6,17	d, 1H, CH	16,0	116,67
10	-	-	-	167,78
11	4,01	d, 2H, CH_2	5,6	67,28
12	1,52-1,55	m, 1H, CH	-	39,33
13	1,22-1,40	m, 2H, CH_2	-	30,93
14	1,22-1,40	m, 2H, CH_2	-	29,43
15	1,22-1,40	m, 2H, CH_2	-	23,47
16	0,81-0,86	m, 3H, CH_3	-	14,55
17	1,22-1,40	m, 2H, CH_2	-	24,31
18	0,81-0,86	m, 3H, CH_3	-	11,50

Espectrometria de massas (m/z/rel.int.): 304/16 (M⁺); 192/100; 175/45; 145/26; 117/10; 89/17; 70/6; 55/10.

g) Produto de Metátese Cruzada do isoeugenol com o acrilato de metila

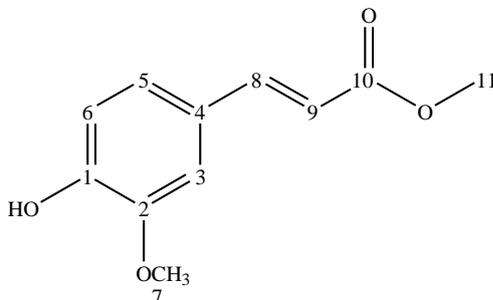


Figura 42: Produto de metátese do isoeugenol com acrilato de metila.

Tabela 24: Atribuições de RMN de ¹H e ¹³C para o produto de metátese do isoeugenol com o acrilato de metila.

N ^o	(δ ppm)	RMN de ¹ H		RMN de ¹³ C
		M	J ₃ (Hz)	(δ ppm)
1	-	-	-	146,99
2	-	-	-	148,21
3	7,00-7,03	m, 1H, Ar:CH	-	109,61
4	-	-	-	126,98
5	7,00-7,03	m, 1H, Ar:CH	-	123,12
6	6,88-6,93	m, 1H, Ar:CH	-	114,96
7	3,79	s, 3H, CH ₃	-	56,02
8	7,62	d, 1H, CH	16,0	145,18
9	6,29	d, 1H, CH	16,0	115,13
10	-	-	-	167,79
11	3,86	s, 3H, CH ₃	-	51,74

Espectrometria de massas (m/z/rel.int.): 208/100 (M⁺); 177/82; 145/76; 117/29; 89/18; 77/12.

h) Produto de Metátese Cruzada do isoeugenol com o acrilato de etila

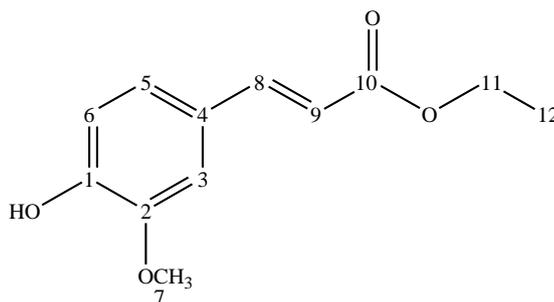


Figura 43: Produto de metátese do isoeugenol com acrilato de etila.

Tabela 25: Atribuições de RMN de ^1H e ^{13}C para o produto de metátese do isoeugenol com o acrilato de etila.

N ^o	RMN de ^1H			RMN de ^{13}C
	(δ ppm)	M	J_3 (Hz)	(δ ppm)
1	-	-	-	144,21
2	-	-	-	147,35
3	6,93-7,00	m, 1H, Ar:CH	-	108,75
4	-	-	-	126,31
5	6,93-7,00	m, 1H, Ar:CH	-	122,36
6	6,80-6,85	m, 1H, Ar:CH	-	114,15
7	3,81	s, 3H, CH ₃	-	55,26
8	7,53	d, 1H, CH	15,8	146,19
9	6,20	d, 1H, CH	15,8	114,87
10		-		166,76
11	4,17	q, 2H, CH ₂	7,0	59,76
12	1,24	t, 3H, CH ₃	7,0	13,70

Espectrometria de massas (m/z/rel.int.): 222/100 (M⁺); 194/18; 177/93; 150/75; 145/87; 135/49; 117/33; 89/32; 77/20.

i) Produto de Metátese Cruzada do isoeugenol com o acrilato de 2-etil-hexila

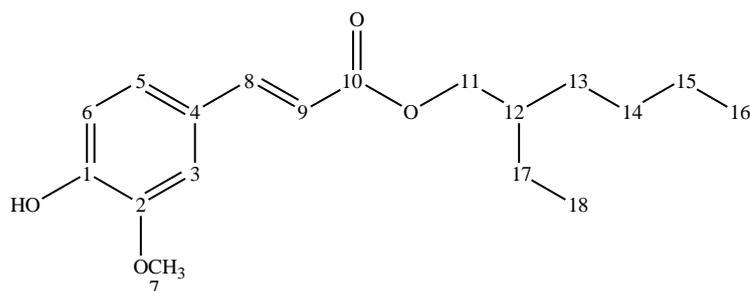


Figura 44: Produto de metátese do isoeugenol com acrilato de 2-etil-hexila.

Tabela 26: Atribuições de RMN de ^1H e ^{13}C para o produto de metátese do isoeugenol com o acrilato de 2-etil-hexila.

N ^o	(δ ppm)	RMN de ^1H		RMN de ^{13}C (δ ppm)
		M	J_3 (Hz)	
1	-	-	-	148,50
2	-	-	-	145,19
3	6,93-7,00	m, 1H, Ar:CH	-	109,87
4	-	-	-	127,43
5	6,93-7,00	m, 1H, Ar:CH	-	123,51
6	6,80-6,84	m, 1H, Ar:CH	-	115,29
7	3,81	s, 2H, CH ₂	-	56,38
8	7,52	d, 1H, CH	16,0	147,35
9	6,21	d, 1H, CH	16,0	116,02
10	-	-	-	168,12
11	4,03	d, 2H, CH ₂	5,6	67,35
12	1,53-1,60	m, 1H, CH	-	39,35
13	1,23-1,40	m, 2H, CH ₂	-	30,93
14	1,23-1,40	m, 2H, CH ₂	-	29,44
15	1,23-1,40	m, 2H, CH ₂	-	23,47
16	0,79-0,87	m, 3H, CH ₃	-	14,55
17	1,23-1,40	m, 2H, CH ₂	-	24,30
18	0,79-0,87	m, 3H, CH ₃	-	11,50

Espectrometria de massas (m/z/rel.int.): 306/9 (M⁺); 194/100; 177/35; 150/14; 145/23; 117/10; 89/10; 70/11; 55/21.

5. CONCLUSÕES

5.0 CONCLUSÕES

A reação de metátese cruzada das olefinas propenil aromáticas (anetol, isosafrol e isoeugenol) com os seguintes acrilatos: acrilato de metila, acrilato de etila e acrilato de 2-etil-hexila realizadas empregando o catalisador de Grubbs-Nolan em sistema sem solvente e com excesso de acrilato ocorre somente com adição de fenóis. O fenol melhora a atividade do sistema e minimiza a formação dos homodímeros. O 4-*terc*-butilfenol apresenta o melhor desempenho em relação aos outros derivados fenólicos testados, o 2-*terc*-butilfenol e o 2,6-di-*terc*-butilfenol, devido ao seu menor impedimento estérico, o que favorece uma melhor interação com o catalisador.

A concentração do catalisador de Grubbs-Nolan pode ser diminuída de 2,8 mol% para 1,0 mol% sem perda da atividade, porém o rendimento para o produto de metátese cruzada diminui. A reação de metátese cruzada do anetol com o acrilato de metila em presença do catalisador de Grubbs-Nolan nas concentrações de 0,5 e 0,1 mol% mantêm o sistema ativo, porém promove uma diminuição na conversão do substrato e no rendimento para o produto de metátese cruzada.

Foram obtidos rendimentos para o produto de metátese cruzada dos substratos com acrilato de metila de 96% nas reações em presença do anetol e do isosafrol e de 99% em presença do isoeugenol em sistema sem solvente, com a utilização de 2,8 mol% de catalisador de Grubbs-Nolan, 4 horas de reação e com a adição nas reações do anetol e do isosafrol de 500 equivalentes de 4-*terc*-butilfenol e as do isoeugenol de 18 equivalentes desse fenol. Nessas mesmas condições reacionais, os produtos das reações de metátese cruzada dos substratos com o acrilato de etila foram obtidos com rendimentos de 93% nas reações em presença do anetol e 89% nas em presença do isosafrol e isoeugenol e para os produtos de metátese cruzada dos substratos com o acrilato de 2-etil-hexila foram obtidos rendimentos de 98% na reação em presença do anetol e 94% nas reações em presença do isosafrol e isoeugenol.

O catalisador Hoveyda-Grubbs segunda geração mostrou-se muito mais reativo e seletivo nas reações das olefinas propenil aromáticas. Enquanto que as reações com o catalisador Grubbs-Nolan só ocorreram com a adição de fenóis, as reações empregando o catalisador Hoveyda-Grubbs segunda geração foram realizadas sem necessidade da adição de fenóis. Em reações realizadas com o anetol em excesso de acrilato de metila a 50 °C em 24 horas de reação utilizando 0,8 mol% de catalisador em sistema fechado obteve-se conversão

de 93% e rendimento para o produto de metátese cruzada de 69%. Com a diminuição da concentração do catalisador para 0,5 mol% a conversão do substrato manteve-se a mesma, mas o rendimento para o produto de metátese cruzada diminuiu para 62%. Utilizando 0,1 mol% de catalisador Hoveyda-Grubbs segunda geração a conversão do anetol diminuiu (86%), assim como o rendimento para o produto de metátese cruzada (46%).

Com a diminuição da temperatura de 50 °C para 30 °C o sistema se mantém ativo nas reações realizadas com o catalisador Hoveyda-Grubbs segunda geração, porém ocorre diminuição na conversão e no rendimento para produto de metátese cruzada.

A retenção de produtos voláteis formados nas reações de metátese cruzada realizadas em sistema fechado (schlenk ou frasco de 4mL) como etileno, propeno e buteno, limitam a eficácia e a vida do catalisador, o que torna a remoção desses voláteis em um reator necessária.

Nas reações das olefinas propenil aromáticas com os acrilatos de metila, etila e 2-etil-hexila realizadas com o catalisador Hoveyda-Grubbs segunda geração em sistemas sem solvente com excesso de acrilato a melhor condição para a reação é a utilização de 0,5 mol% de catalisador, 70 °C, 4 horas e reação realizada em reator multiteste. Foram obtidos rendimentos para o produto de metátese cruzada dos substratos com o acrilato de metila de 99% nas reações em presença do anetol e 93% nas em presença do isosafrol e 94% nas em presença do isoeugenol. Para as reações realizadas com o acrilato de etila foram obtidos rendimentos de 100 % nas reações em presença do anetol, 96% nas do isosafrol e 92% do isoeugenol e nas reações com o acrilato de 2-etil-hexila foram obtidos rendimentos de 99% nas reações em presença do anetol, 94% nas do isosafrol e 91% nas do isoeugenol.

Utilizando 0,1 mol% de catalisador Hoveyda-Grubbs segunda geração nas mesmas condições reacionais citadas acima se obtém bons rendimentos para o produto de metátese cruzada das olefinas propenil aromáticas com os acrilatos (74% a 88%).

A metátese cruzada das olefinas propenil aromáticas: anetol, isosafrol e isoeugenol com os acrilatos de metila, etila e 2-etil-hexila é uma rota sucinta, eficiente e sustentável para síntese de cinamatos e ferulatos, produtos de interesse para química fina. Em condições ideais, os cinamatos e ferulatos foram obtidos com excelentes rendimentos de 91% a 100% a partir de matérias-primas renováveis e sem adição de solvente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

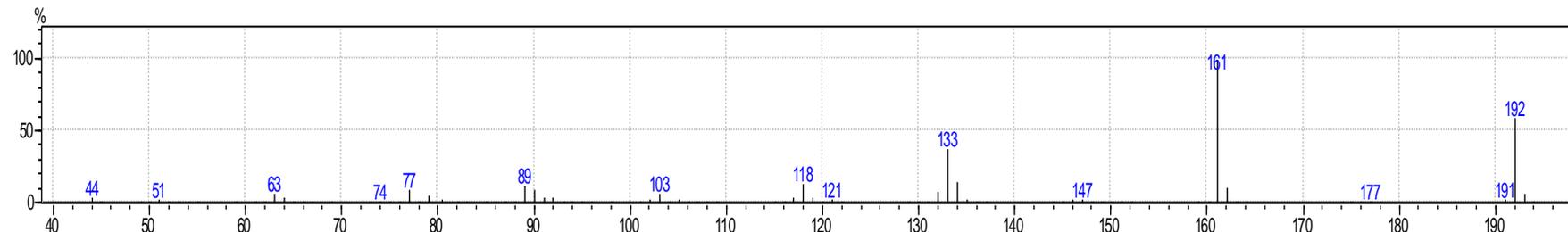
- [1] IUPAC Gold Book, *Compendium of chemical Terminology IUPAC Publications*, <http://www.iupac.org/goldbook/C00874.pdf>.
- [2] S. A. Moya; in: “*Fundamentos y Aplicaciones de la Catálisis Homogénea*”, L. A. Oro, E. Sola (Eds.), Zaragoza, **2000**, 1-10, 75-83.
- [3] Lohray, B.B.; *Current Science*, **2001**; 81; 1519.
- [4] Chauvin, Y.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 3740.
- [5] (a) Schrock, R. R.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 3748; (b) Grubbs; R. H.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 3760.
- [6] Colacot, T. J.; *Platinum Metals Review*, **2011**, 55, 2, 84.
- [7] Baxter, R.; *ChemMatters Online*, Disponível em http://portal.acs.org/portal/acs/corg/content_nfpb=true&pageLabel=PP_ARTICLEMAIN&node_id=702&content_id=CNBP_028868&use_sec=true&sec_url_var=region1&uuid=23ec5153-dd3a-4b65-9b3d-72d9866646c4> Acesso em 31/12/12.
- [8] Farias, A. L.; Fávaro, D. I. T.; *Quim. Nova*, **2011**, 34, 1089-1093.
- [9] Horváth, I. T.; Anastas, P. T.; *Chemical Reviews*, **2007**, 107, 2167-2168.
- [10] Wongtschowski, P.; *Indústria Química: Risco e Oportunidades*. 2a ed., Edgard Blucher, São Paulo,
- [11] Oliveira, N. B.; *Quím. Nova*, **2005**, 28, S79-S80.
- [12] Barrault, J.; Pouilloux, Y.; Clacens, J. M.; Vanhove, C.; Bancquart, S.; *Catalysis Today*, **2002**, 75, 171.
- [13] Freire, L.; *Revista Espuma*, **2011**, 66, 38-42.
- [14] Mol, J. C.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2004**, 213, 39.
- [15] Rybak, A.; Fokou, P. A.; Meier, M. A. R.; *Eur. J. Lipid Sci. Technol*, **2008**, 110, 797.
- [16] Da Silva, C. P.; Lima, F. das C. A.; Leal, R. C.; Neto, J. M. N.; *Quim. Nova*, **2010**, 33, 1444.
- [17] Hoveyda, A. H.; Zhugralin, A. R.; *Nature*, **2007**, 450, 243.
- [18] Demonceaul, A.; Dragutan, I.; Dragutan, V.; Le Gendre, P.; *Current Organic Synthesis*, **2012**, 9, 784.
- [19] Chikkali, S.; Mecking, S.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 5805.
- [20] Tina, J. Rybak, A.; Meier, M. A. R.; *Applied Catalysis A: General*, **2009**, 353, 32-35.
- [21] Rybak, A.; Meier, M. A. R.; *Green Chem.*, **2008**, 10, 1099-1104.

- [22] Espinosa, L. M.; Meier, M. A. R.; *European Polymer Journal*, **2011**, 47, 837-852.
- [23] Lynn, D. M.; Mohr, B.; Grubbs, R. H.; Henling, L. M.; Day, M. W.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 6601-6609.
- [24] Lipshultz, B. H.; Ghorai, S.; *Tetrahedron*, **2010**, 66, 1057-1063.
- [25] Gawin, R.; Czamecka, P.; Greia, K.; *Tetrahedron*, **2010**, 66, 1051-1056.
- [26] Lipshultz, B. H.; Aguinaldo, G. T.; Ghorai, S.; Voigtritter, K.; *Org. Lett.*, **2008**, 10, 1325.
- [27] Clavier, H.; Nicolas, A.; Guillemin, J.; Mauduit, M.; *Journal of Organometallic Chemistry*, **2005**, 690, 3585-3599.
- [28] Ding, X.; Lu, X.; Hui, B.; Chen, Z.; Xiao, M.; Guo, B.; Tang, W.; *Tetrahedron Letters*, **2006**, 47, 2921-2924.
- [29] Chen, S.; Kim, J. H.; Ryu, K. Y.; Lee, W.; Hong, J. Lee, S.; *Tetrahedron*, **2009**, 65, 3397-3403.
- [30] Bilel, H.; Hamdi, N.; Zagrouba, F.; Bruneau, C.; *Green Chem.*; **2011**, 13, 1448.
- [31] Kniese, M.; Meier, M. A. R.; *Green Chem.*, **2010**, 12, 169-173.
- [32] Bilel, H.; Hamdi, N.; Zagrouba, F.; Fischmeister, C.; Bruneau C.; *RSC Advances*, **2012**, 2, 9584.
- [33] Schrock, R. R.; *Journal Molecular Catalysis A: Chemical*; **2004**, 213, 21.
- [34] Grubbs, R. H.; *Tetrahedron*, **2004**, 60, 7117-7140.
- [35] Nguyen, S. T.; Johnson, L. K.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 3974.
- [36] Fu, G. C.; Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 9856.
- [37] Trinka, T. M.; Grubbs, R. H.; *Accounts of Chemical Research*, **2001**, 34, 18-29.
- [38] Huang, J.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P.; Petersen, J. L.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 2674-2678.
- [39] Kingsbury, J. S.; Harrity, J. P. A.; Bonitatebus, P. J.; Hoveyda, A. H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 791-799.
- [40] Garber, S. B.; Kingsbury, J. S.; Gray, B. L.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 8168-8179.
- [41] Schrodi, Y.; Pederson, R. L.; *Aldrichimica Acta*, **2007**, 40, 50.
- [42] Clavier, H.; Grela, K.; Kirschning, A.; Mauduit, M.; Nolan, S. P.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 6790.
- [43] Hejl, A.; Day, M. W.; Grubbs, R. H.; *Organometallics*, **2006**, 25, 6149.
- [44] Pastre, J. C.; Correia, C. R. D.; *Quim. Nova*, **2008**, 31, 881.
- [45] Vidavsky, Y.; Anaby, A.; Lemcoff, G.; *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 32-43.

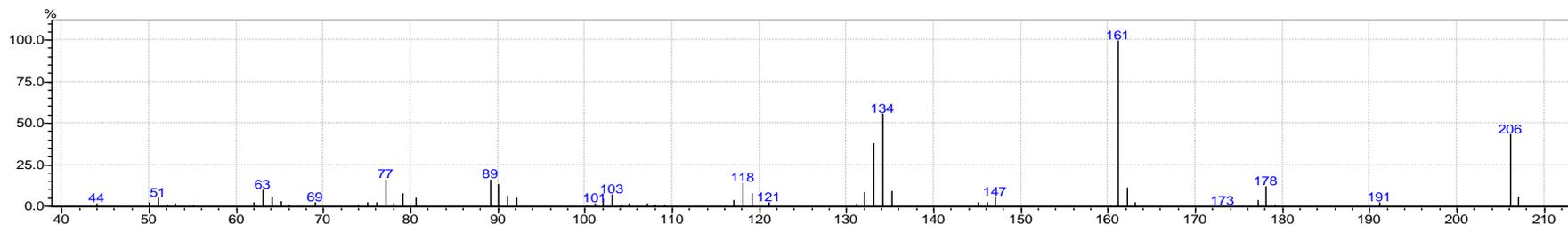
- [46] Monge-Marceta, A.; Pleixatsa, R.; M. W. Cattoen, X.; Man, M. W. C.; *Tetrahedron*, **2013**, 69, 341.
- [47] Blackwell, H. E.; O’Leary, D. J.; Charterjee, A. K.; Washenfelder, D. A. B.; Grubbs, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2000**, 122, 59.
- [48] Djigoué, G. B.; Meier, M. A. R.; *Applied Catalysis A: General*, **2009**, 368, 158.
- [49] Abbas, M.; Slugovc, C.; *Tetrahedron Letters*, **2011**, 2560-2562.
- [50] Abbas, M.; Slugovc, C.; *Monastsh Chem*, **2012**, 143, 669-673.
- [51] Miao, X.; Malacea, R.; Fischmeister, C.; Bruneau, C.; Dixneuf, P. H.; *Green Chemistry*, **2011**, 13, 2911.
- [52] Borré, E.; Dinh, T. H.; Caijo, C. C.; Mauduit, M.; *Synthesis*, **2011**, 13, 2125.
- [53] Bilel, H.; Naceur, H.; Zagrouba, F.; Fischmeister, C.; Bruneau, C.; *RSC Advances*, **2012**, 2, 9584–9589.
- [54] Sanford M. S.; Love J. A.; Grubbs R. H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 6543.
- [55] Chawla, S.; *World Drug Report*. United Nations Office on Drugs and Crime: New York, **2010**, 111.
- [56] Maia, J.G.S.; Andrade, E.H.A.; *Química Nova*, **2009**, 32, 595.
- [57] Stabile, R. G.; Dicks, A. P.; *J. Chem. Ed.*, **2004**, 81, 1488-1490.
- [58] Sharma, P.; *J. Chem. Pharm. Res.*, **2011**, 3, 403-423.
- [59] Sharma, Y. O.; Degani, M. S.; *Green chemistry Letters and Reviews*, **2010**, 3, 201-204.
- [60] Lee, G.; Widjaja, A.; Ju, Y.; *Biotechnology Letters*, **2006**, 581-585.
- [61] Lummiss, J. A. M.; Oliveira, K. C.; Pranckevicius, A. M.; Santos, A. G.; dos Santos, E. N.; Fogg, D. E.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 18889-18891.
- [62] Woods, M.; *ACS News Service Weekly PressPac: December 12, 2012*. Disponível em http://portal.acs.org/portal/acs/corg/content?_nfpb=true&_pageLabel=PP_ARTICLEMAIN&node_id=223&content_id=CNBP_031622&use_sec=true&sec_url_var=region1&_uuid=508664cb-1d4e-43c1-b773-a56bae9db1e6 Acesso em 25/01/13.
- [63] Forman, G. S.; McConnell, A. E.; Tooze, R. P.; Rensburg, W. J. V.; Meyer, W. H.; Dwyer, C. L.; Serfontein, W.; *Organometallics*, **2005**, 24, 4528-4552.
- [64] Forman, G. S.; Tooze, R. P.; *Journal of Organometallic Chemistry*, **2005**, 690, 5863–5866.
- [65] Oliveira, K. C. B.; Metátese de olefinas, in: *Sistemas catalíticos tandem para a funcionalização de arilpropenos de origem natural*, Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, **2012**, 30-37.

ANEXOS I

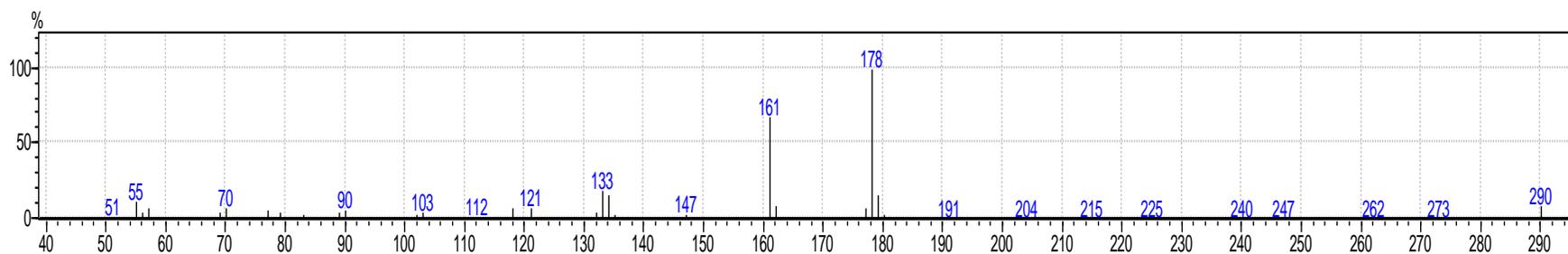
ESPECTROS DE MASSAS DOS PRODUTOS DE METÁTESE CRUZADA



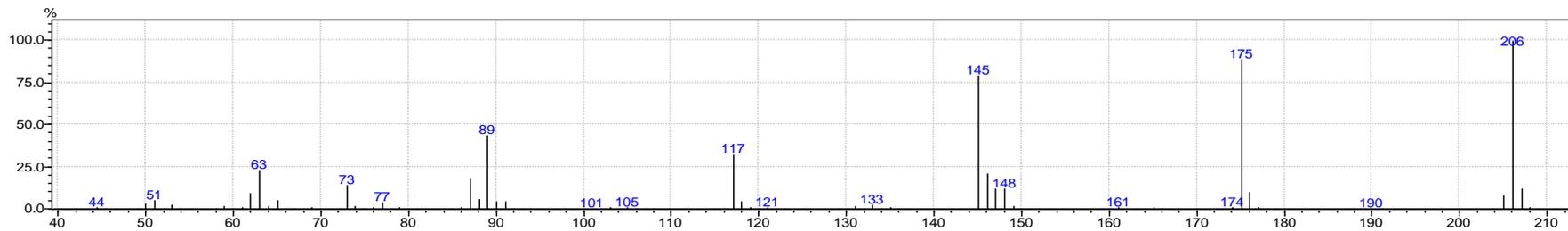
Espectro 1: Produto de metátese cruzada do anetol com o acrilato de metila



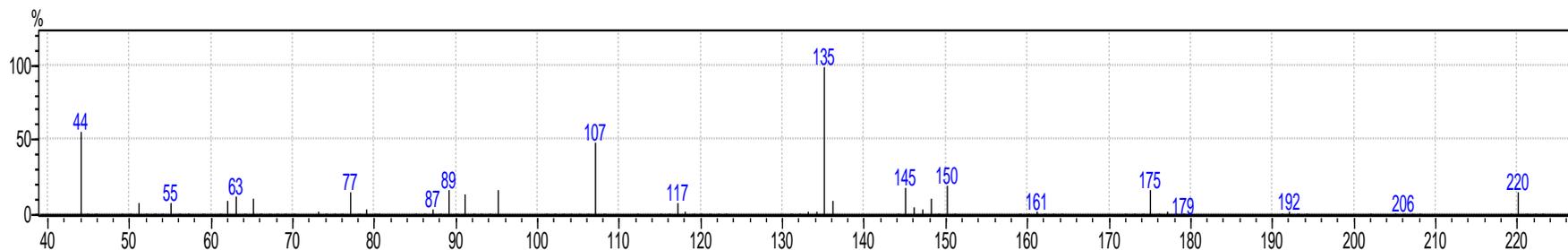
Espectro 2: Produto de metátese cruzada do anetol com o acrilato de etila



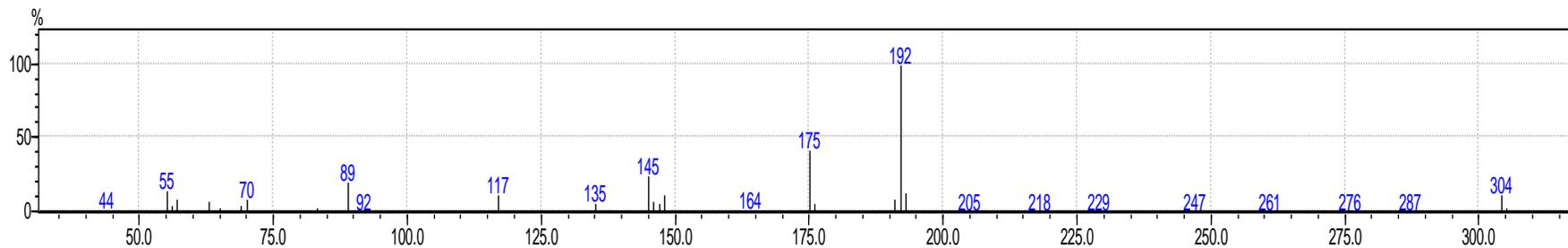
Espectro 3: Produto de metátese cruzada do anetol com o acrilato de 2-etil-hexila



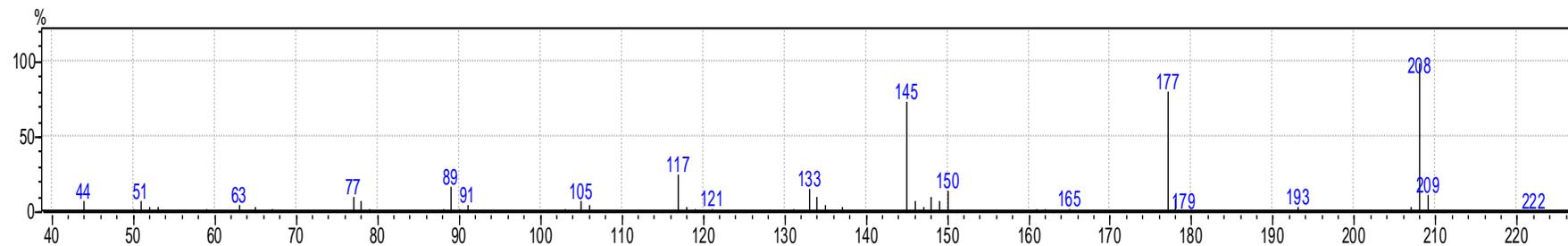
Espectro 4: Produto de metátese cruzada do isosafrol com o acrilato de metila.



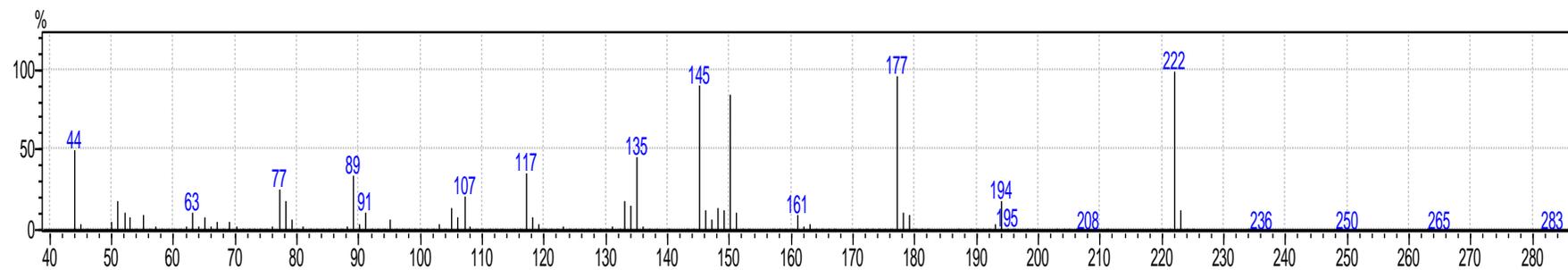
Espectro 5: Produto de metátese cruzada do isosafrol com o acrilato de etila.



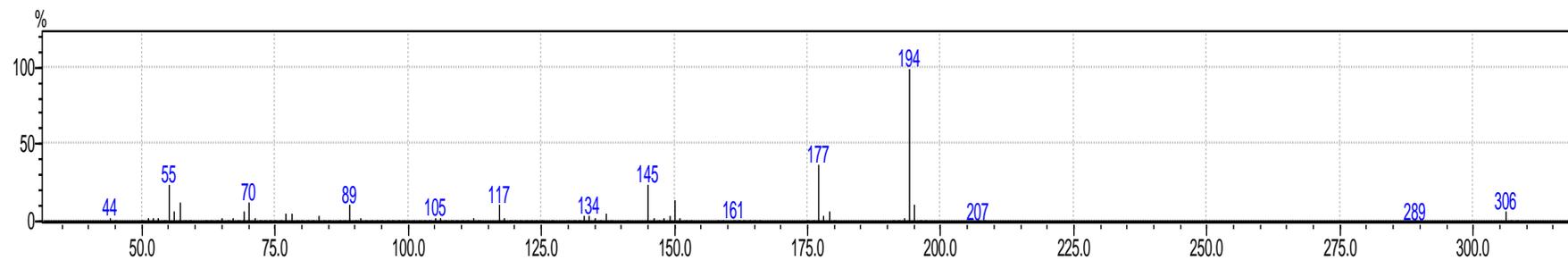
Espectro 6: Produto de metátese cruzada do isosafrol com o acrilato de 2-etil-hexila.



Espectro 7: Produto de metátese cruzada do isoeugenol com o acrilato de metila.



Espectro 8: Produto de metátese cruzada do isoeugenol com o acrilato de etila.

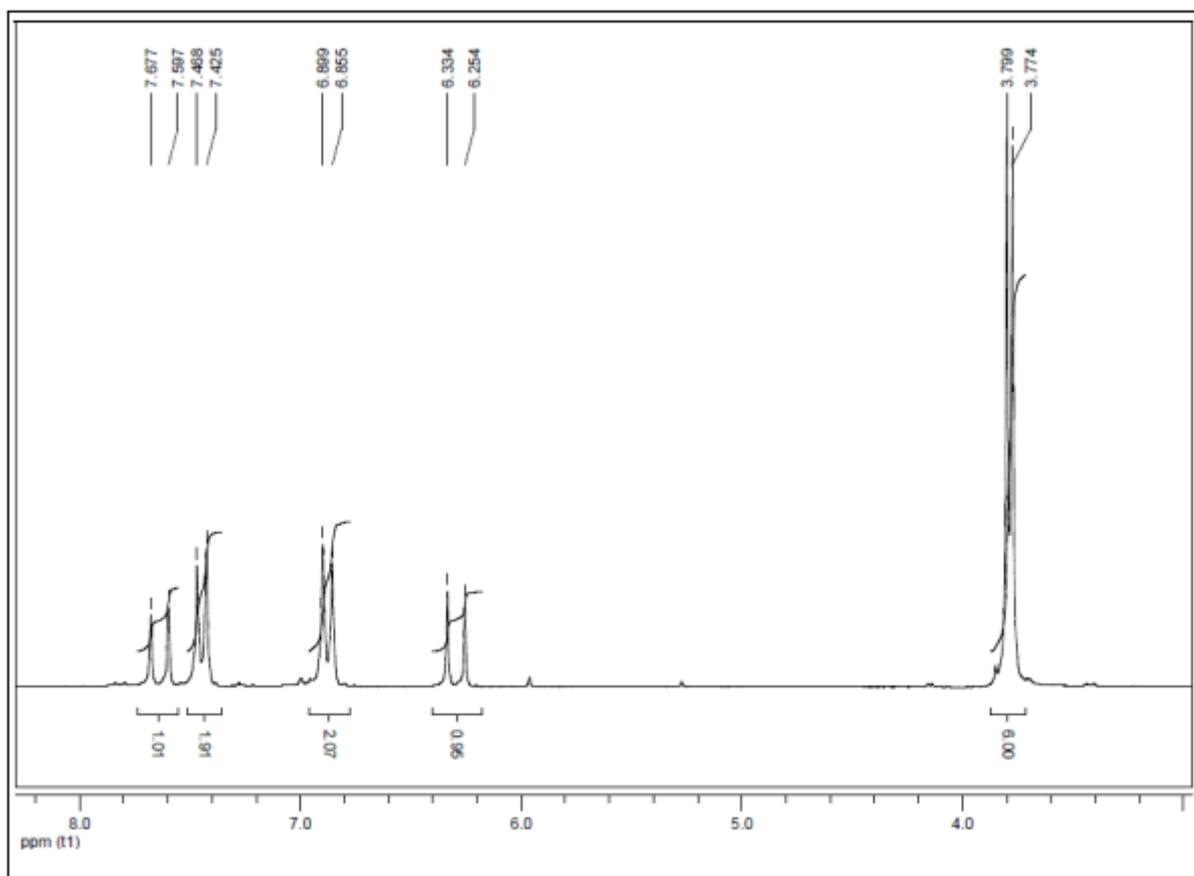
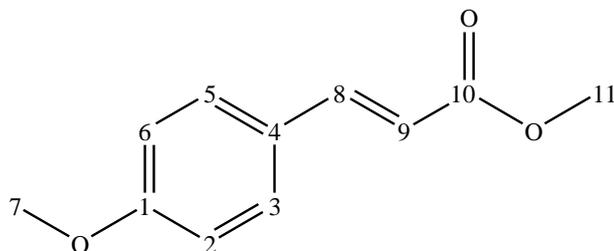


Espectro 9: Produto de metátese cruzada do isoeugenol com o acrilato de 2-etil-hexila.

ANEXOS II

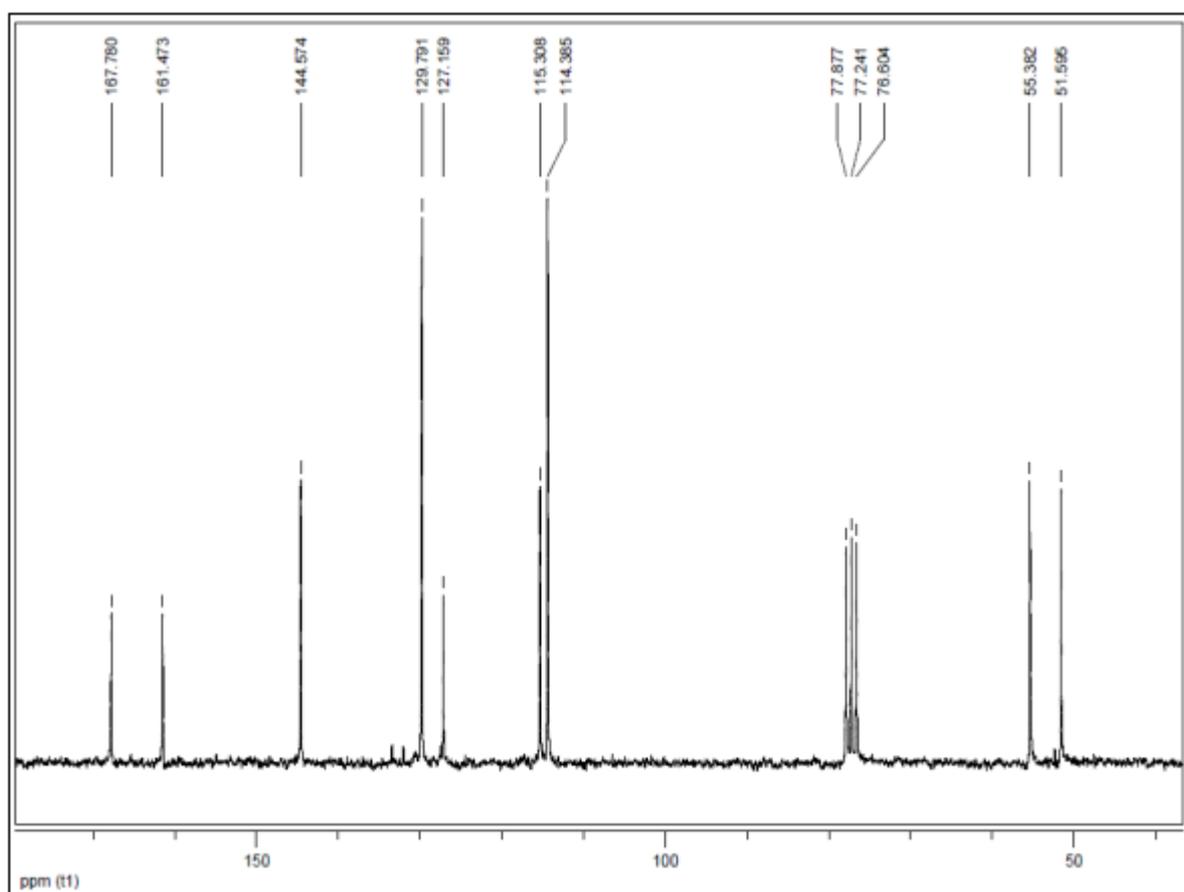
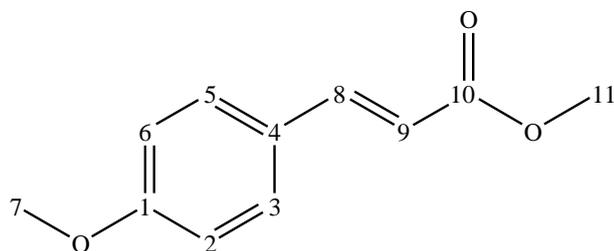
ESPECTROS DE RMN DE ^1H E RMN DE ^{13}C DOS PRODUTOS DE METÁTESE CRUZADA

Espectro 1: Espectro de RMN de ^1H do produto de metátese cruzada do anetol com o acrilato de metila.



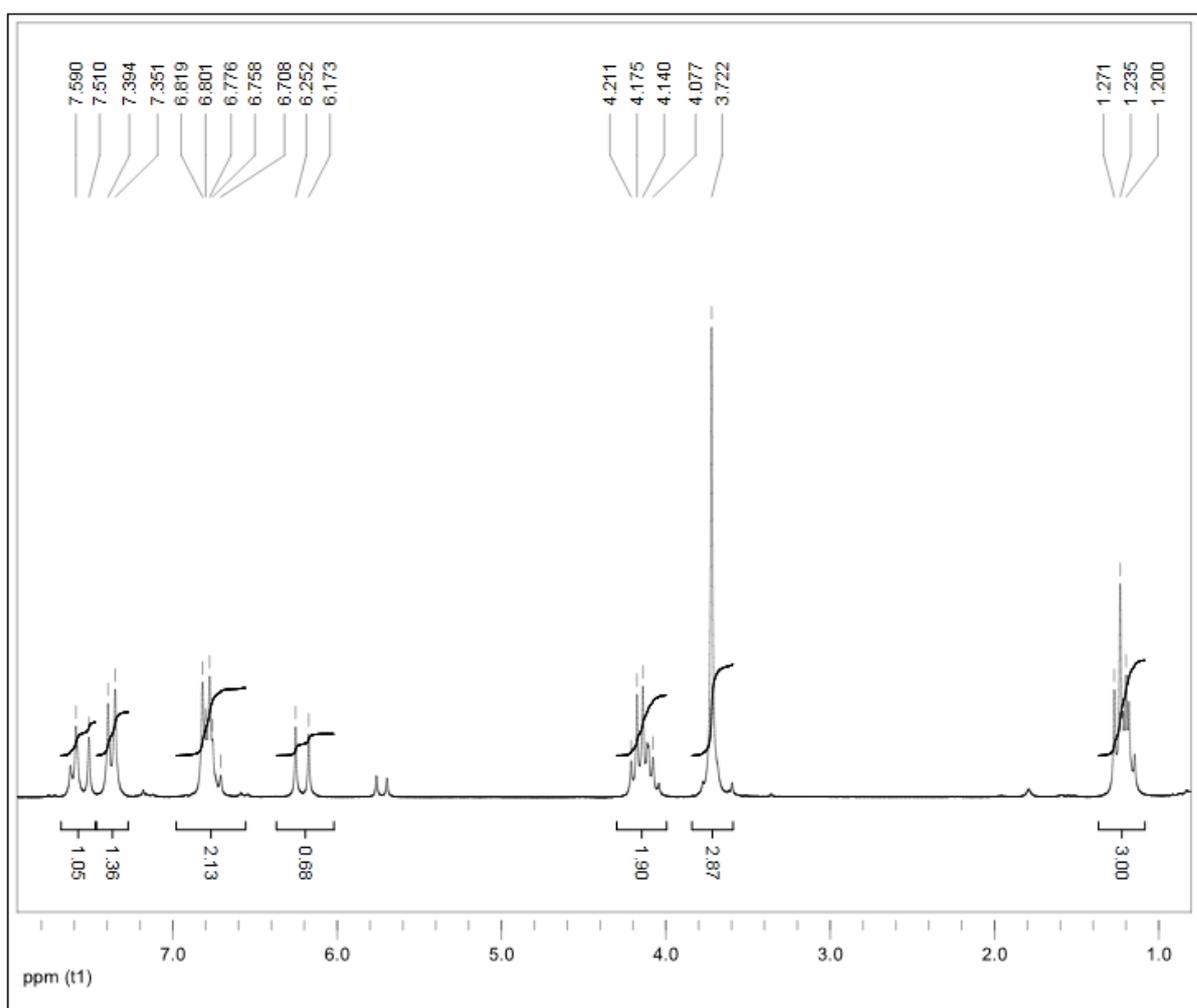
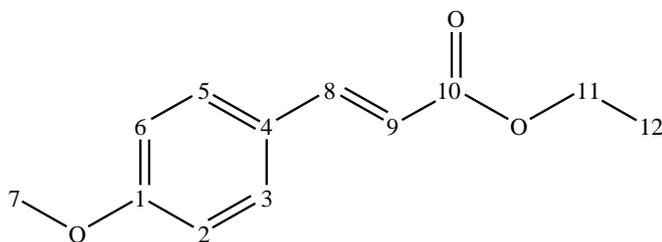
Espectro de RMN de ^1H do produto de metátese cruzada do anetol com o acrilato de metila (CDCl_3 , 200 MHz).

Espectro 2: Espectro de RMN de ^{13}C do produto de metátese do anetol com o acrilato de metila.



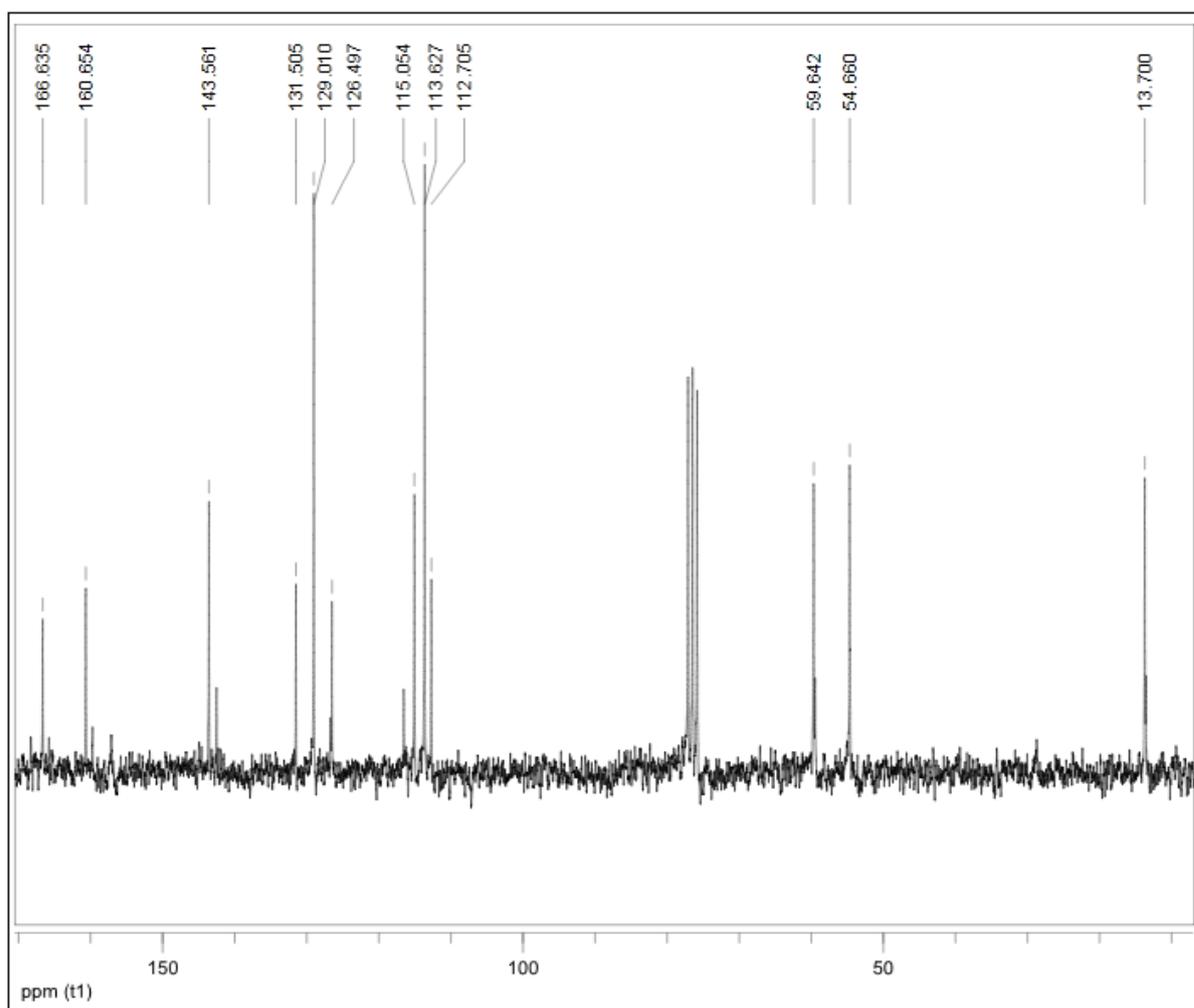
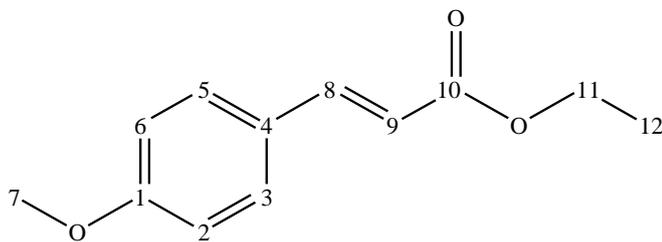
Espectro de RMN de ^{13}C do produto de metátese do anetol com o acrilato de metila (CDCl_3 , 50 MHz).

Espectro 3: Espectro de RMN de ^1H do produto de metátese cruzada do anetol com o acrilato de etila.



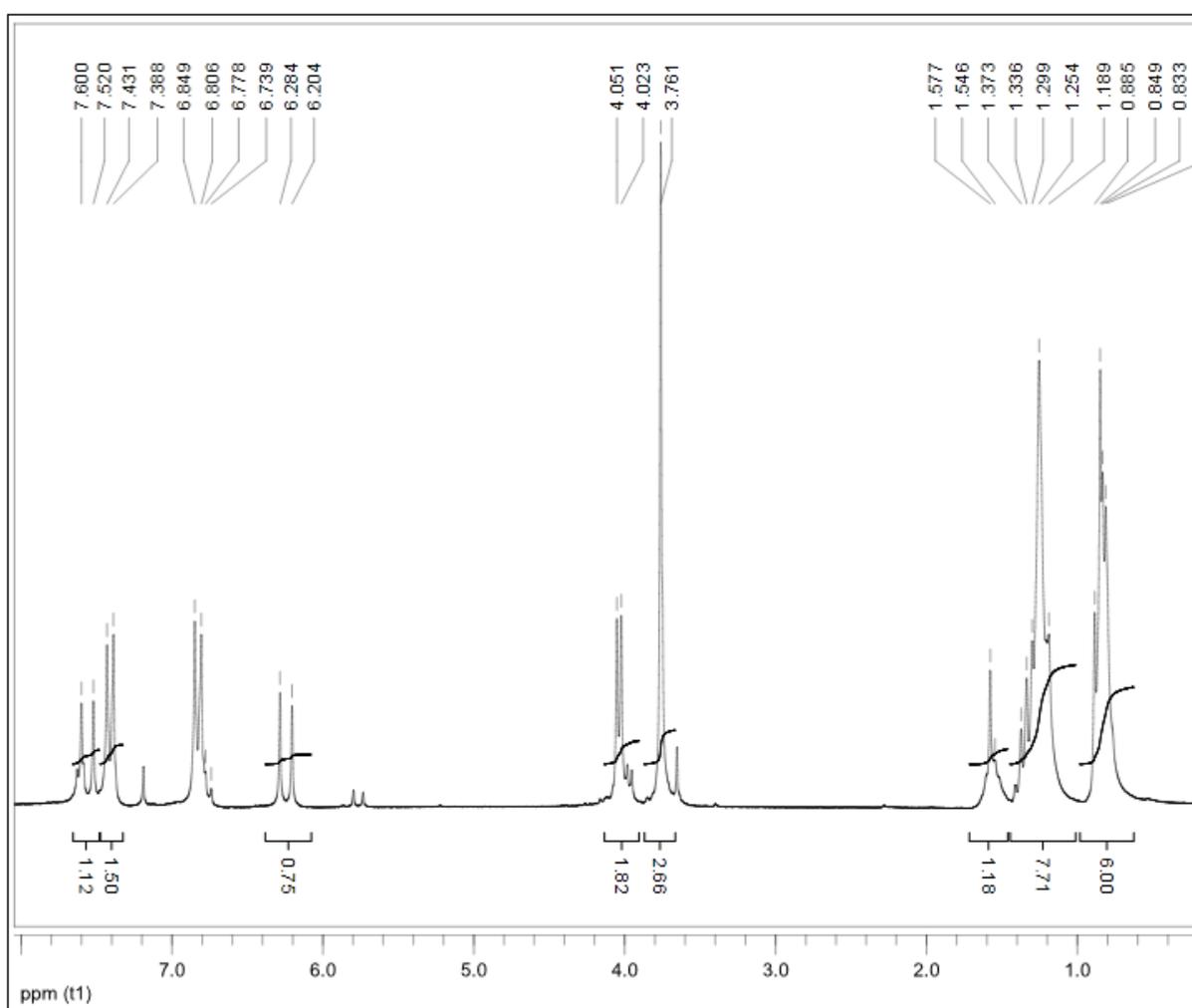
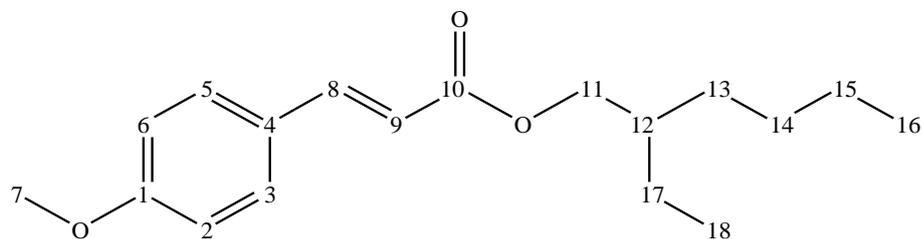
Espectro de RMN de ^1H do produto de metátese cruzada do anetol com o acrilato de etila (CDCl_3 , 200 MHz).

Espectro 4: Espectro de RMN de ^{13}C do produto de metátese do anetol com o acrilato de etila.



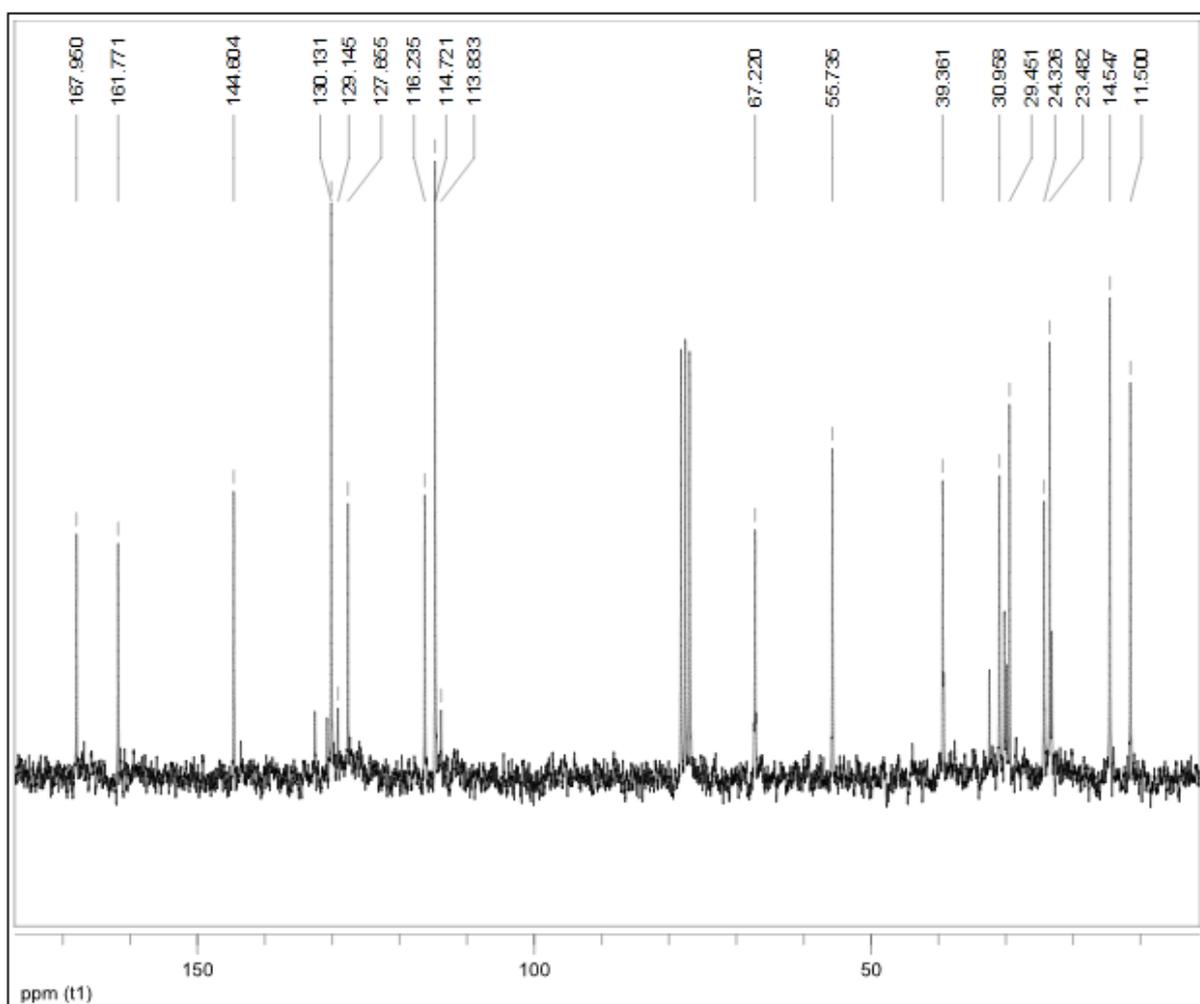
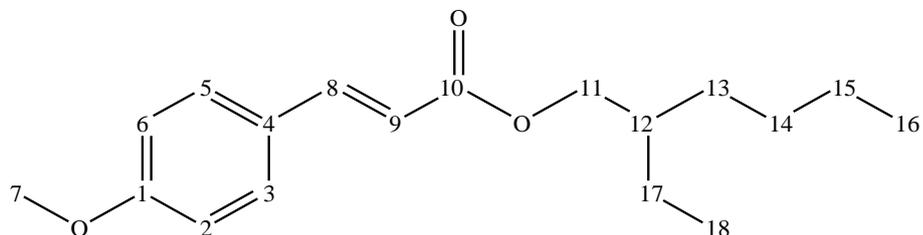
Espectro de RMN de ^{13}C do produto de metátese do anetol com o acrilato de etila (CDCl_3 , 50 MHz).

Espectro 5: Espectro de RMN de ^1H do produto de metátese cruzada do anetol com o acrilato de 2-etil-hexila.



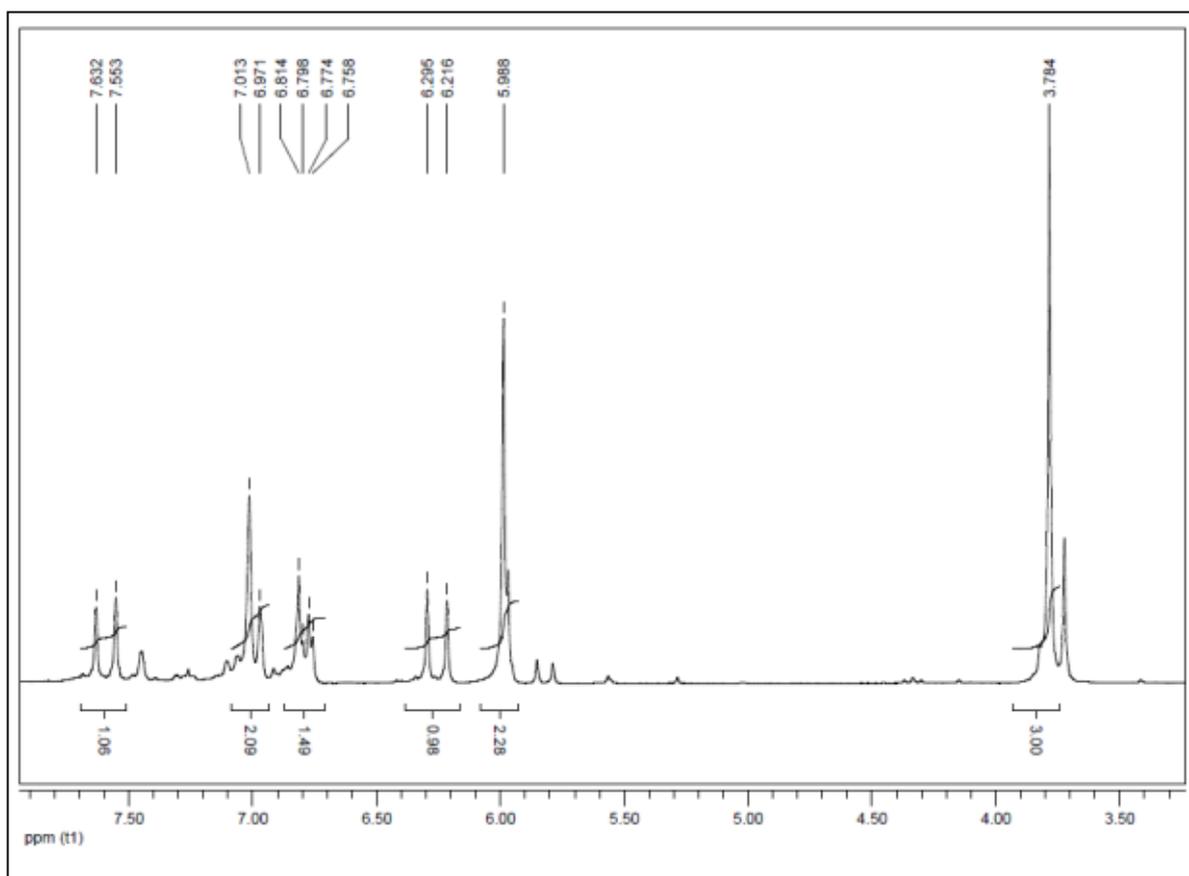
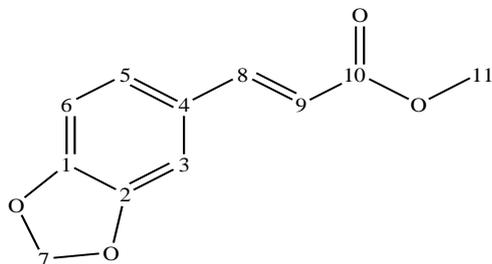
Espectro de RMN de ^1H do produto de metátese cruzada do anetol com o acrilato de 2-etil-hexila (CDCl_3 , 200 MHz).

Espectro 6: Espectro de RMN de ^{13}C do produto de metátese do anetol com o acrilato de 2-etil-hexila.



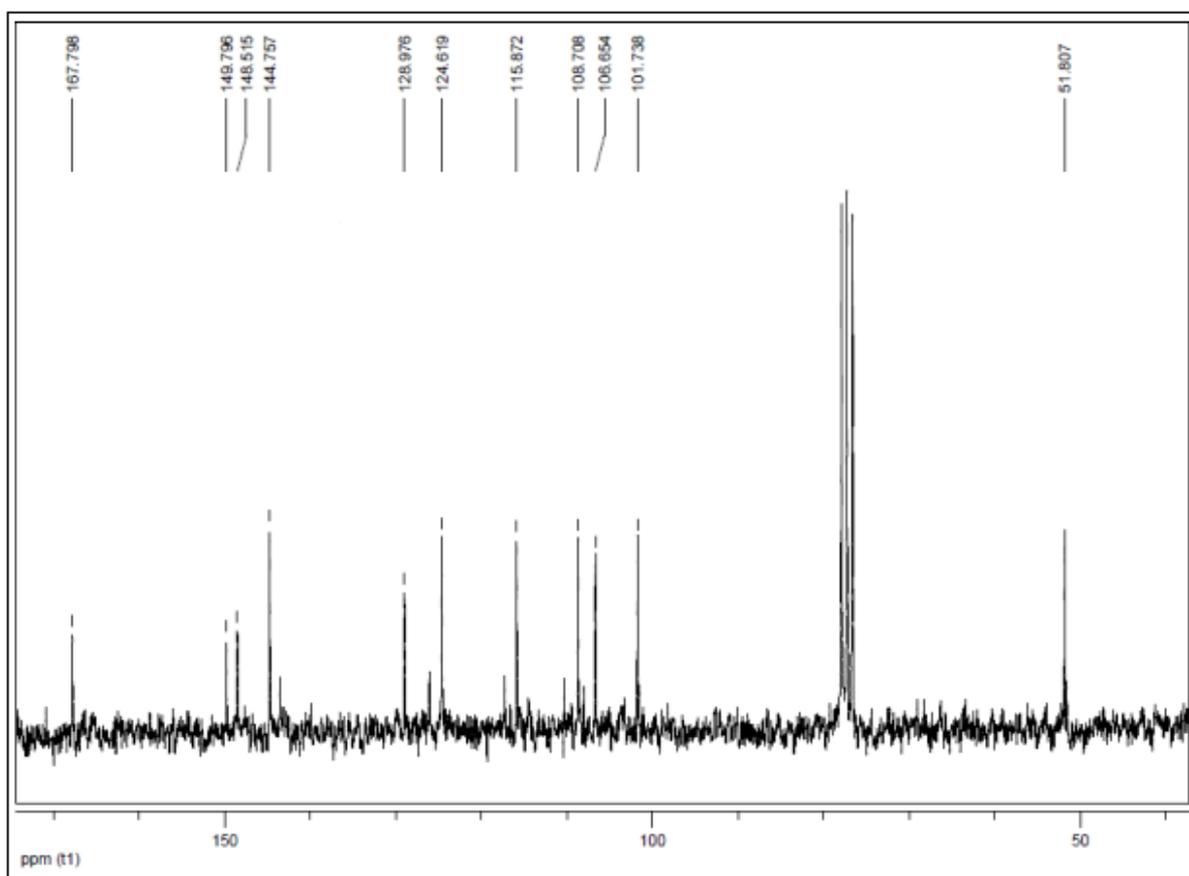
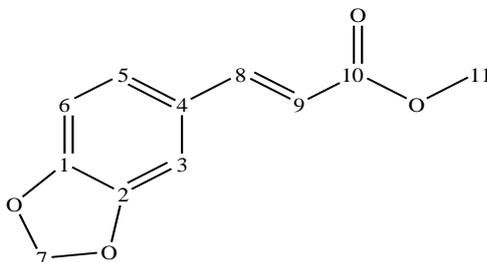
Espectro de RMN de ^{13}C do produto de metátese do anetol com o acrilato de 2-etil-hexila (CDCl_3 , 50 MHz).

Espectro7: Espectro de RMN de ^1H do produto de metátese cruzada do isosafrol com o acrilato de metila.



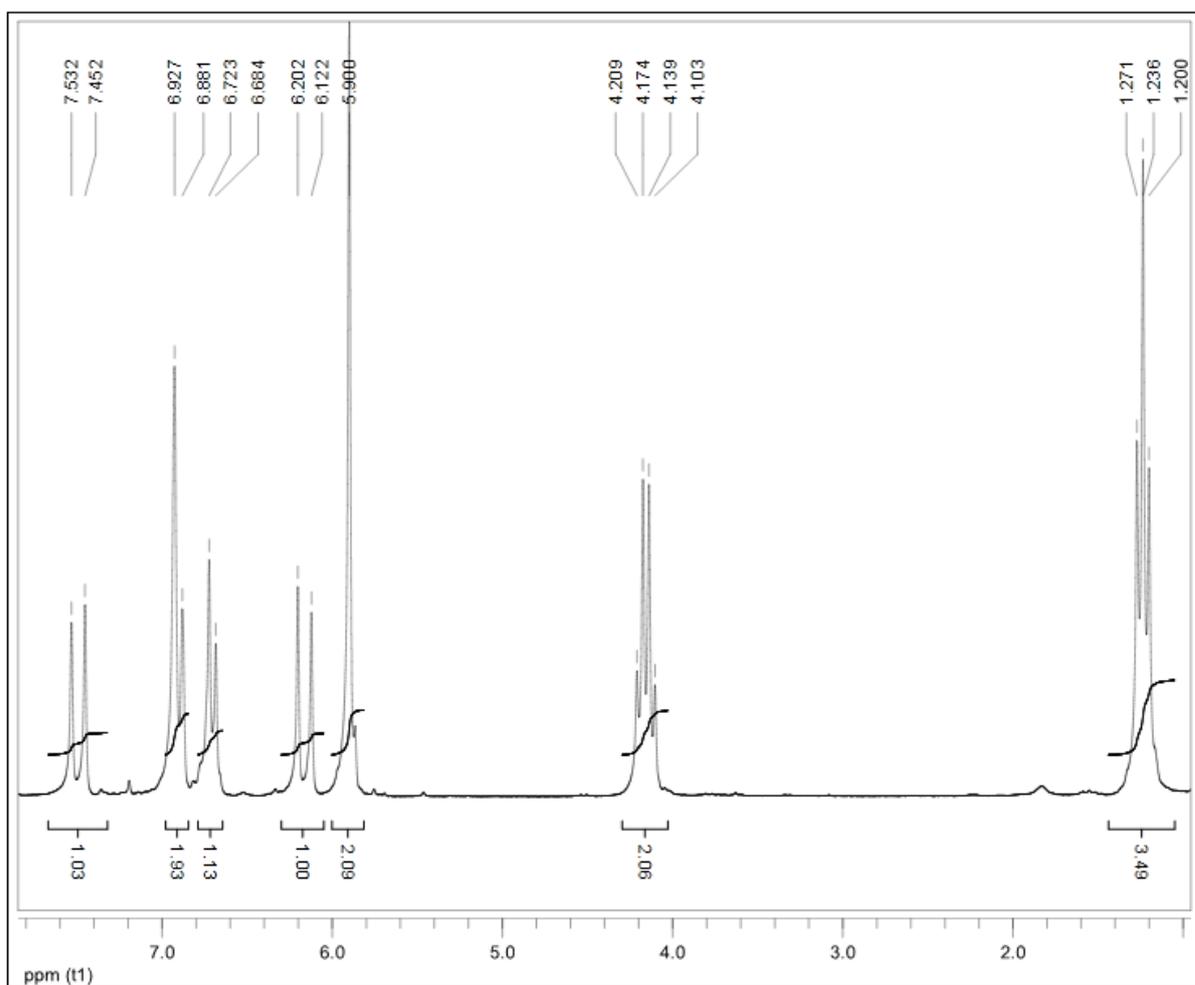
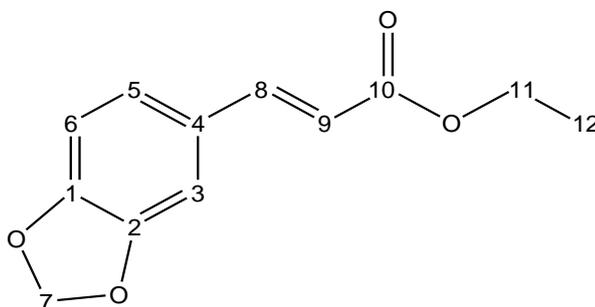
Espectro de RMN de ^1H do produto de metátese cruzada do isosafrol com o acrilato de metila (CDCl_3 , 200 MHz).

Espectro 8: Espectro de RMN de ^{13}C do produto de metátese do isosafrol com o acrilato de metila (CDCl_3 , 50 MHz).



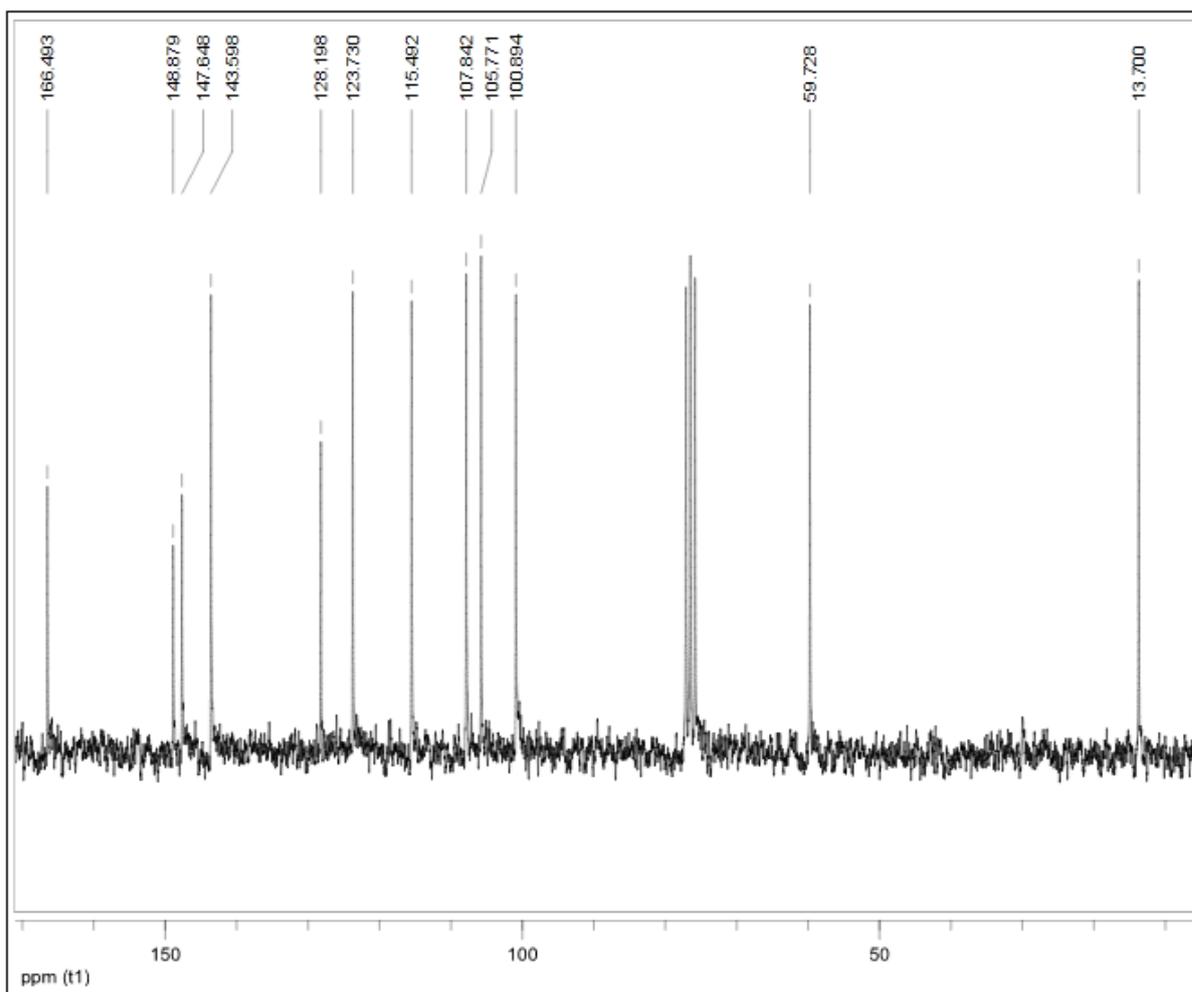
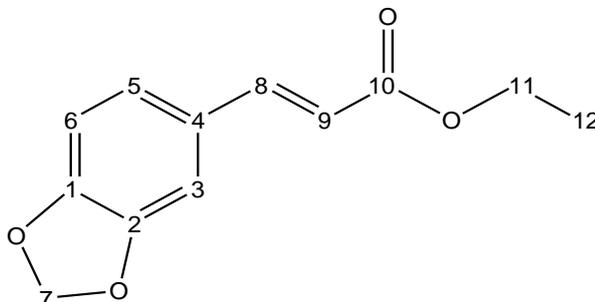
Espectro de RMN de ^{13}C do produto de metátese do isosafrol com o acrilato de metila (CDCl_3 , 50 MHz).

Espectro 9: Espectro de RMN de ^1H do produto de metátese cruzada do isosafrol com o acrilato de etila.



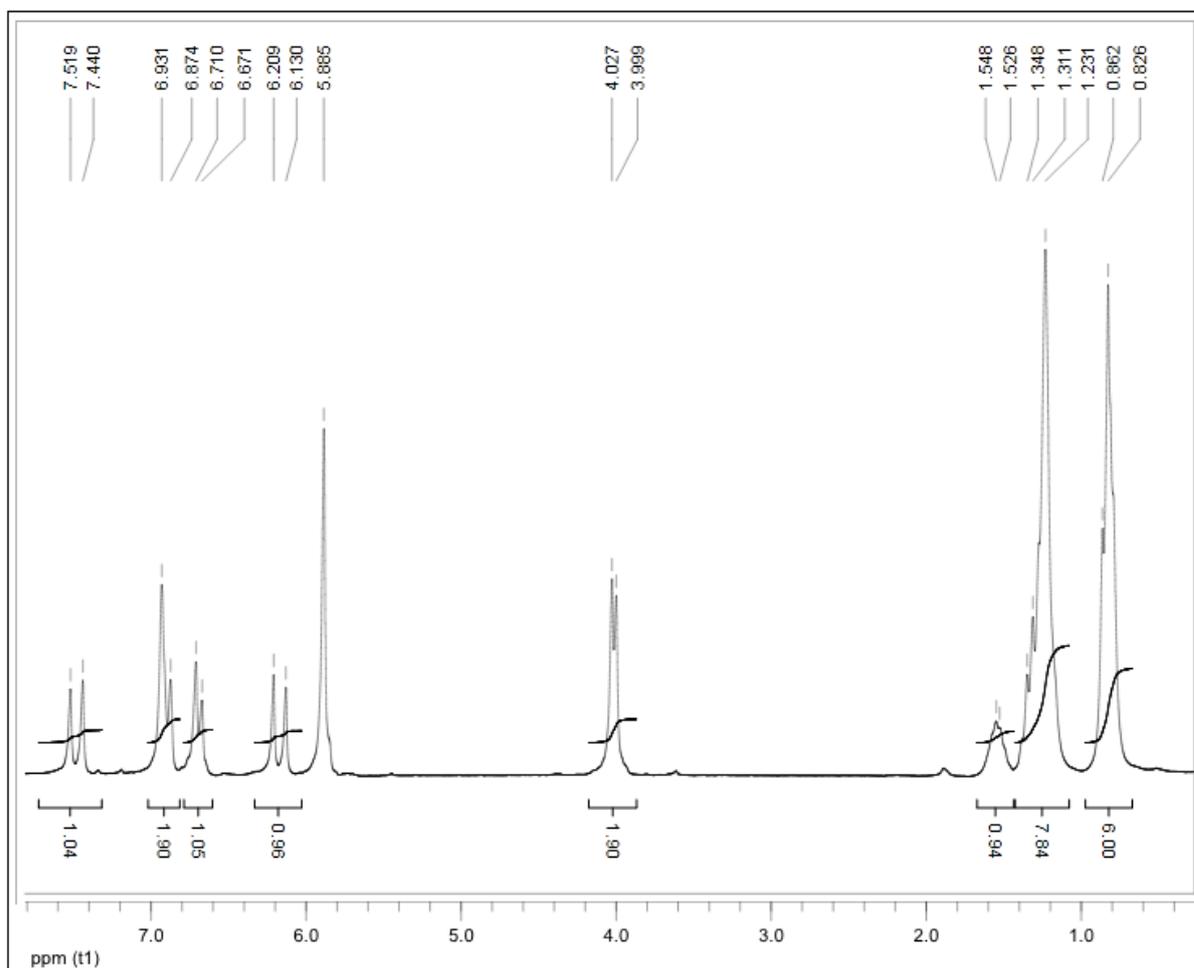
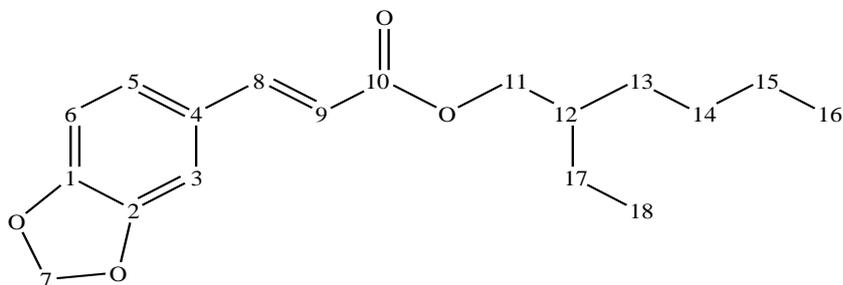
Espectro de RMN de ^1H do produto de metátese cruzada do isosafrol com o acrilato de etila (CDCl_3 , 200 MHz).

Espectro 10: Espectro de RMN de ^{13}C do produto de metátese do isosafrol com o acrilato de etila.



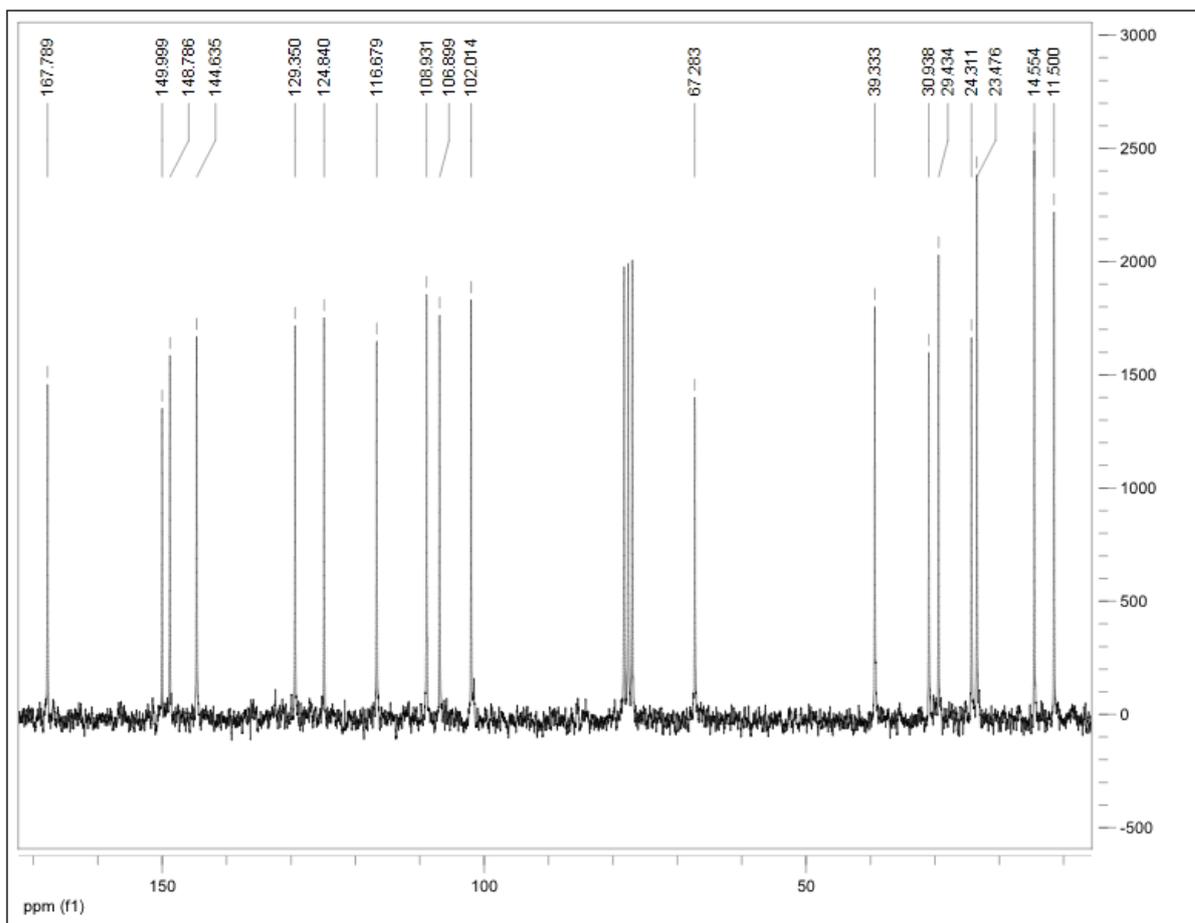
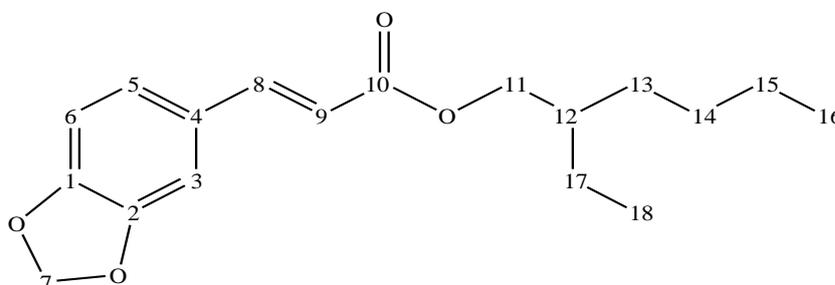
Espectro de RMN de ^{13}C do produto de metátese do isosafrol com o acrilato de etila (CDCl_3 , 50 MHz).

Espectro 11: Espectro de RMN de ^1H do produto de metátese cruzada do isosafrol com o acrilato de 2-etil-hexila.



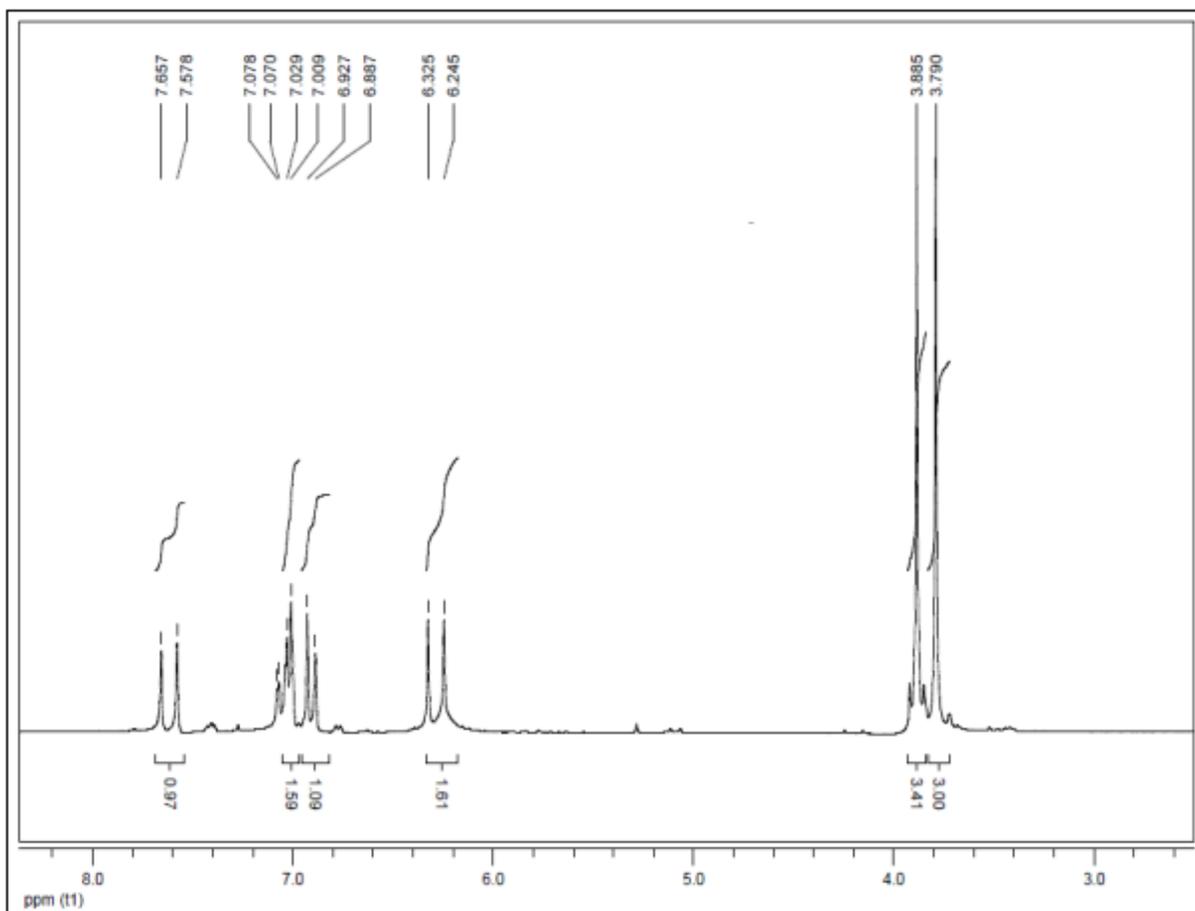
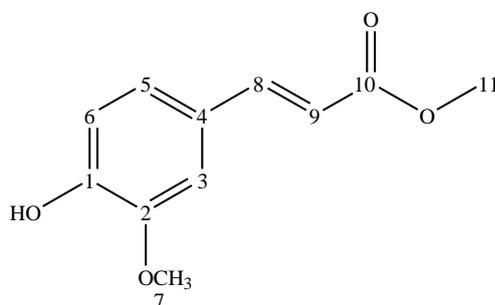
Espectro de RMN de ^1H do produto de metátese cruzada do isosafrol com o acrilato de 2-etil-hexila (CDCl_3 , 200 MHz).

Espectro 12: Espectro de RMN de ^{13}C do produto de metátese do isosafrol com o acrilato de 2-etil-hexila (CDCl_3 , 50 MHz).



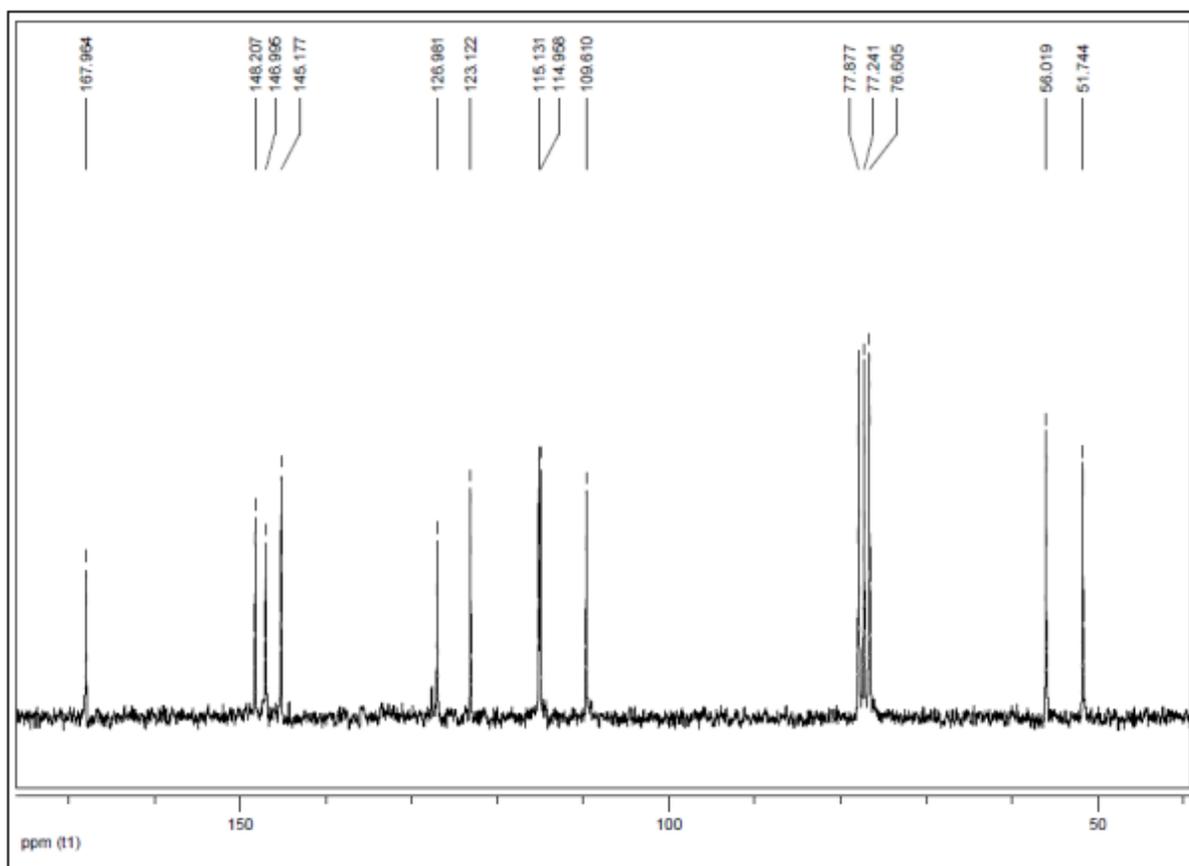
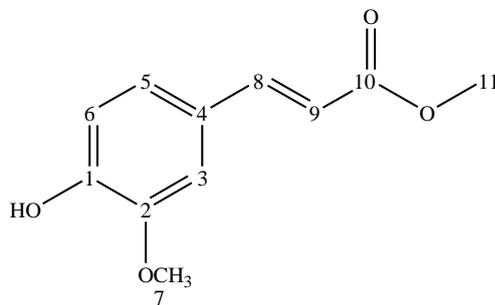
Espectro de RMN de ^{13}C do produto de metátese do isosafrol com o acrilato de 2-etil-hexila (CDCl_3 , 50 MHz).

Espectro 13: Espectro de RMN de ^1H do produto de metátese cruzada do isoeugenol com o acrilato de metila.



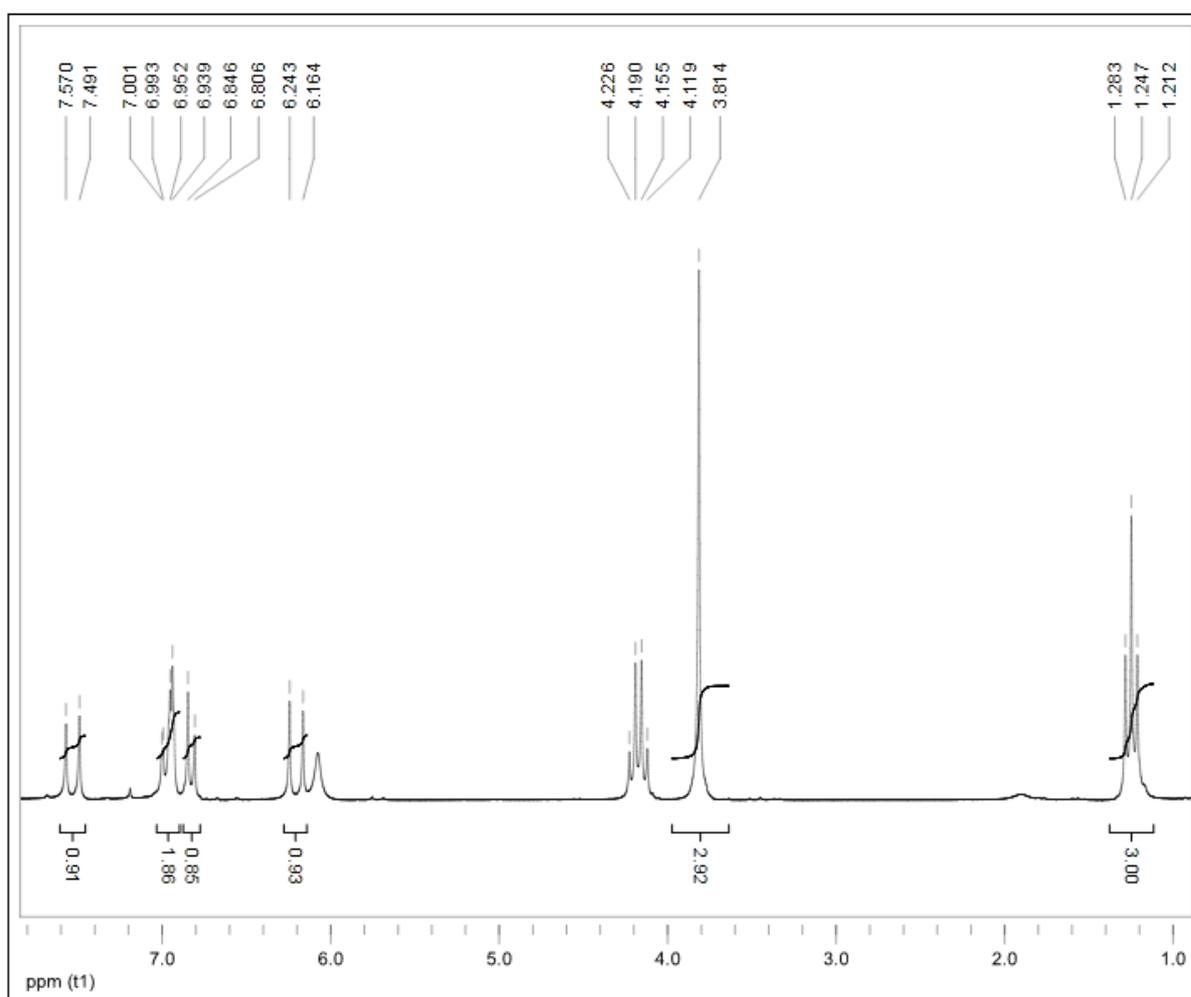
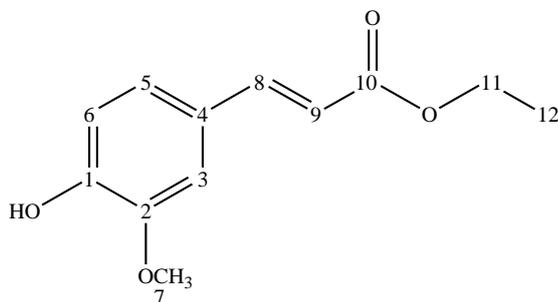
Espectro de RMN de ^1H do produto de metátese cruzada do isoeugenol com o acrilato de metila (CDCl_3 , 200 MHz).

Espectro 14: Espectro de RMN de ^{13}C do produto de metátese do isoeugenol com o acrilato de metila.



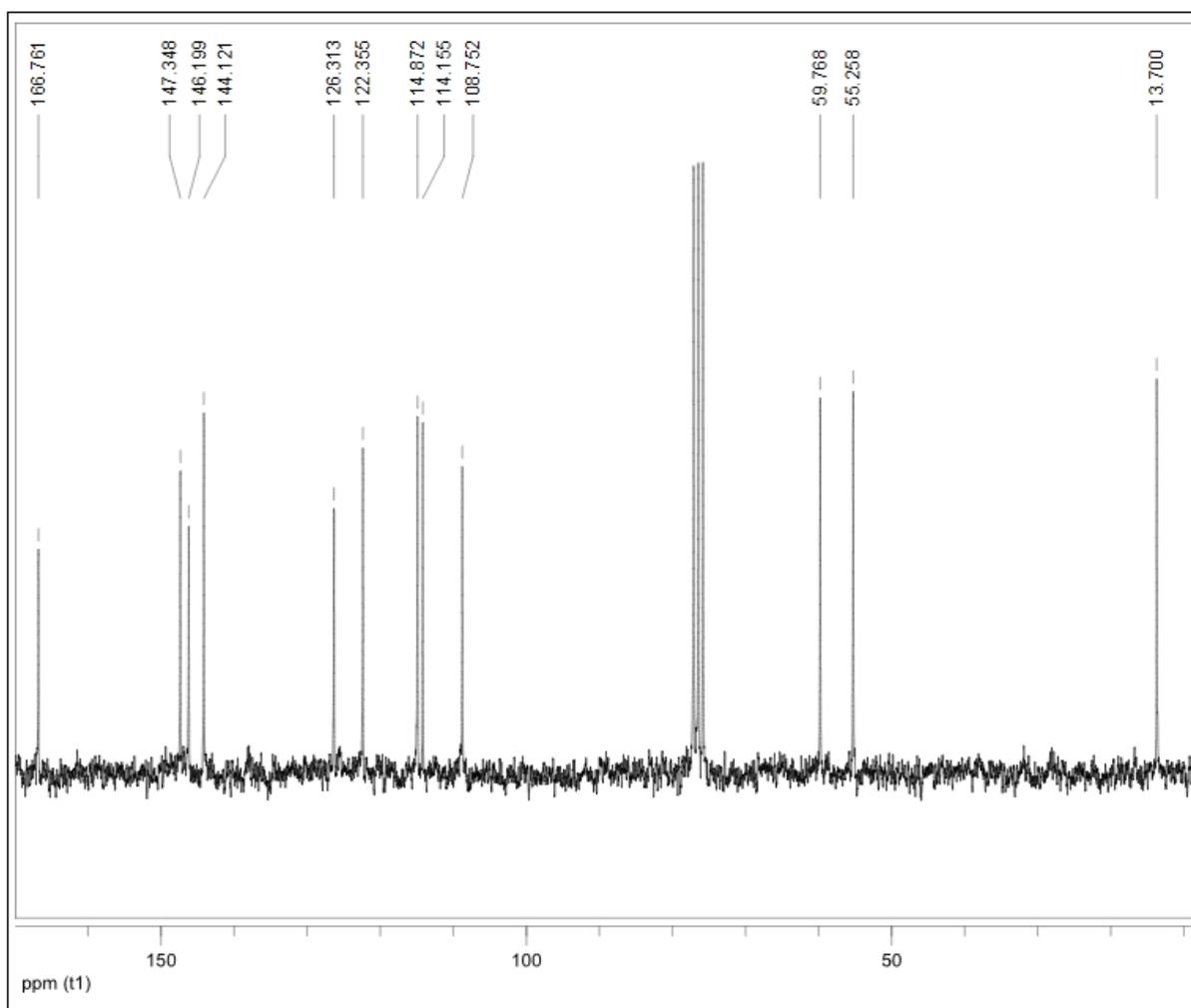
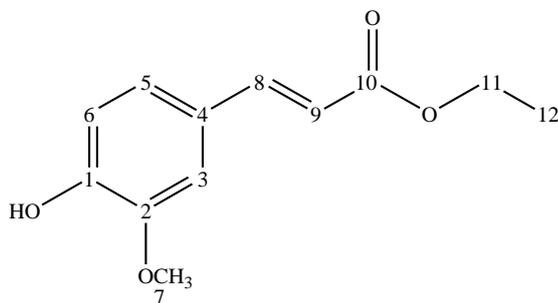
Espectro de RMN de ^{13}C do produto de metátese do isoeugenol com o acrilato de metila (CDCl_3 , 50 MHz).

Espectro 15: Espectro de RMN de ^1H do produto de metátese cruzada do isoeugenol com o acrilato de etila.



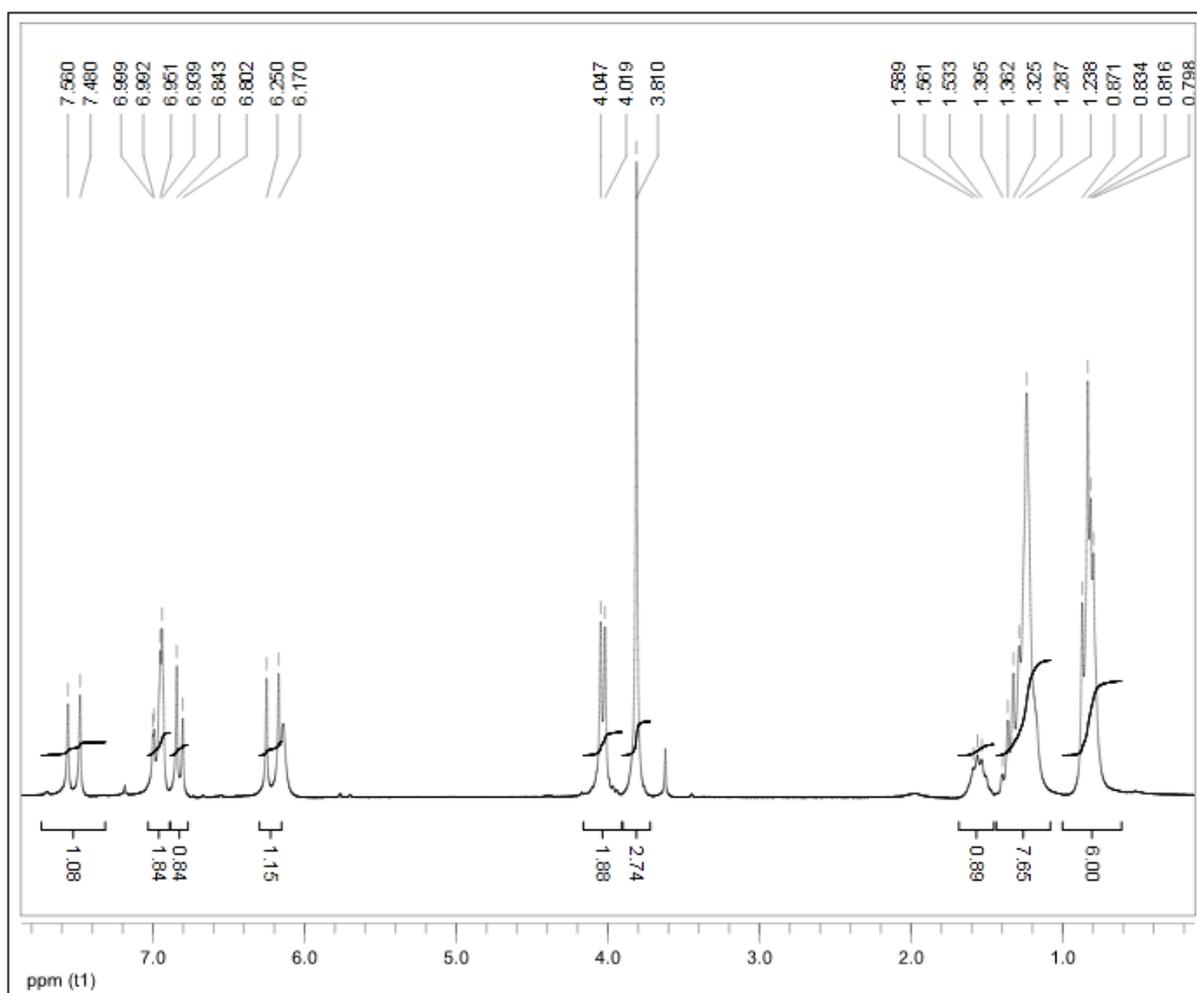
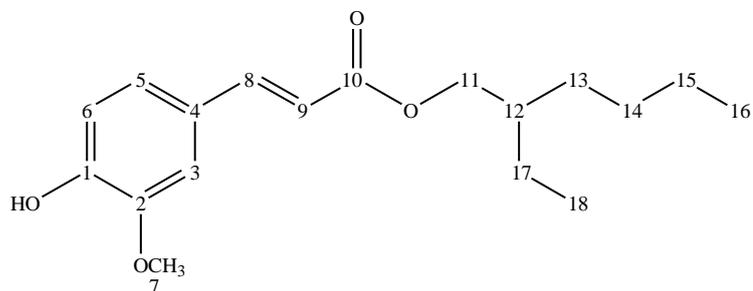
Espectro de RMN de ^1H do produto de metátese cruzada do isoeugenol com o acrilato de etila (CDCl_3 , 200 MHz).

Espectro 16: Espectro de RMN de ^{13}C do produto de metátese do isoeugenol com o acrilato de etila.



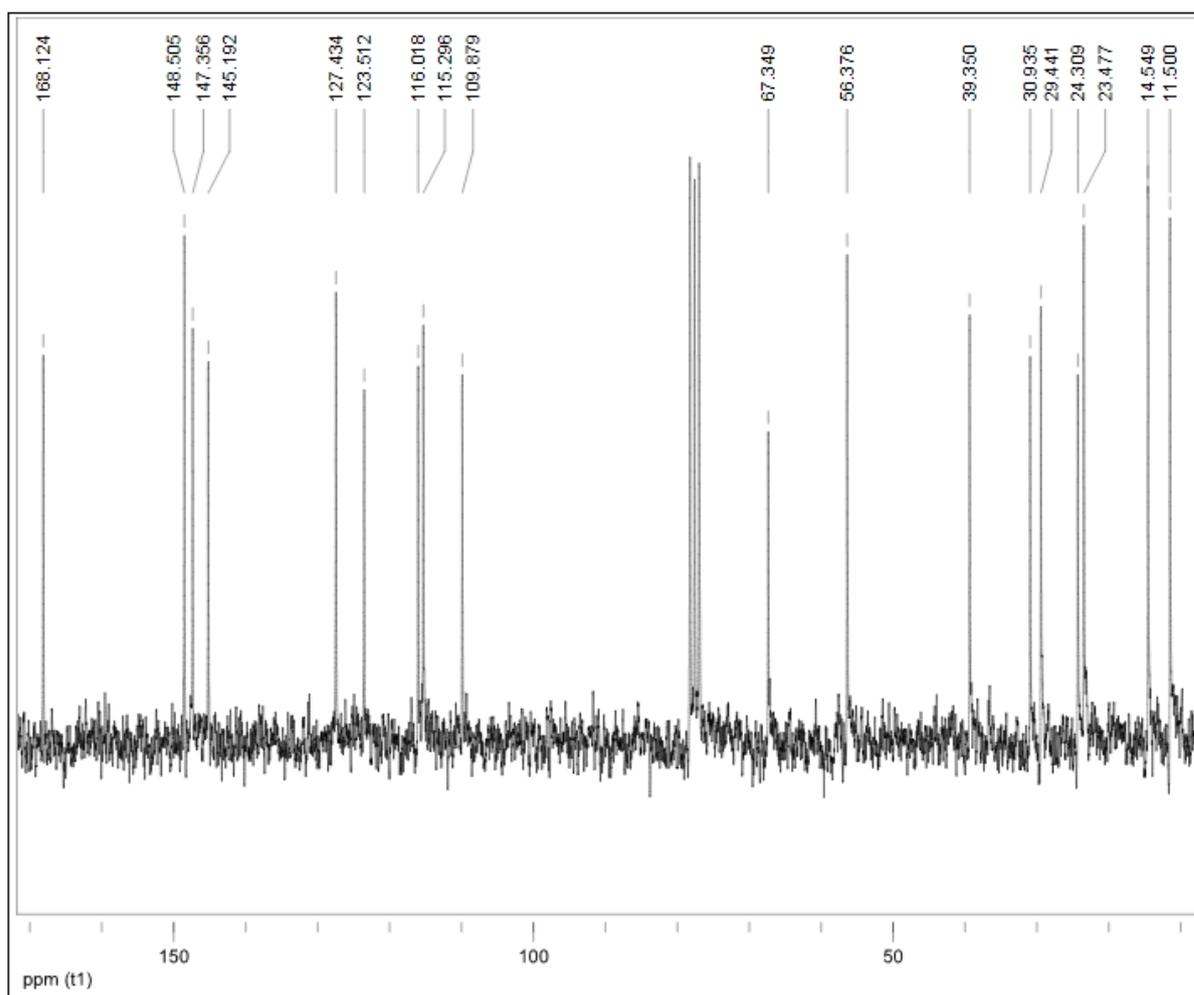
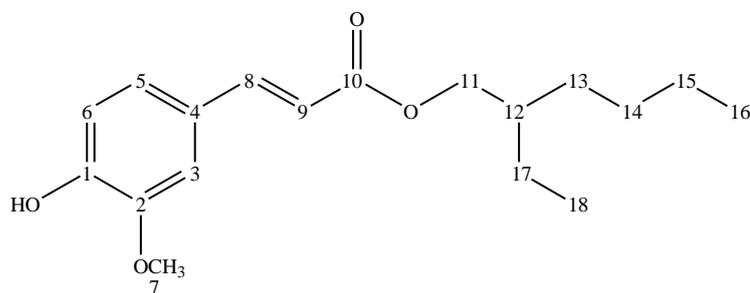
Espectro de RMN de ^{13}C do produto de metátese do isoeugenol com o acrilato de etila (CDCl_3 , 50 MHz).

Espectro 17: Espectro de RMN de ^1H do produto de metátese cruzada do isoeugenol com o acrilato de 2-etil-hexila.



Espectro de RMN de ^1H do produto de metátese cruzada do isoeugenol com o acrilato de 2-etil-hexila (CDCl_3 , 200 MHz).

Espectro 18: Espectro de RMN de ^{13}C do produto de metátese do isoeugenol com o acrilato de 2-etil-hexila.



Espectro de RMN de ^{13}C do produto de metátese do isoeugenol com o acrilato de 2-etil-hexila (CDCl_3 , 50 MHz).