



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS

Trabalho de Conclusão de Curso
Bacharelado em Química

**Estudo das reações de metátese
cruzada/hidrogenação de olefinas
aplicada á valorização de substratos de
origem natural**

Alexandra Gonçalves Santos

Belo Horizonte
Dezembro de 2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS - UFMG

INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS – ICEX

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**ESTUDO DAS REAÇÕES DE METÁTESE CRUZADA/HIDROGENAÇÃO DE OLEFINAS APLICADA
À VALORIZAÇÃO DE SUBSTRATOS DE ORIGEM NATURAL**

ALEXANDRA GONÇALVES SANTOS

BELO HORIZONTE

Dezembro de 2010

**ESTUDO DAS REAÇÕES DE METÁTESE CRUZADA/HIDROGENAÇÃO DE OLEFINAS APLICADA
À VALORIZAÇÃO DE SUBSTRATOS DE ORIGEM NATURAL**

Monografia de Bacharelado apresentada ao Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador:

Eduardo Nicolau dos Santos

Co-orientadora:

Kelley Cristina Batista de Oliveira

Belo Horizonte

Dezembro de 2010

**ESTUDO DAS REAÇÕES DE METÁTESE CRUZADA/HIDROGENAÇÃO DE OLEFINAS APLICADA
À VALORIZAÇÃO DE SUBSTRATOS DE ORIGEM NATURAL**

ALEXANDRA GONÇALVES SANTOS

Monografia de bacharelado defendida e aprovada em sessão pública realizada no dia
01/12/2010, perante a comissão examinadora:

Eduardo Nicolau dos Santos – Orientador

DQ - UFMG

Keley Cristina Batista de Oliveira – Co-orientadora

DQ - UFMG

Prof. Willian – Examinador

DQ – UFMG

Prof. Glenda Aparecida de Carvalho – Examinadora

CEFET- MG

Belo Horizonte

Dezembro de 2010

AGRADECIMENTOS

À Deus por me guiar e proteger.

À Universidade Federal de Minas Gerais e ao Departamento de Química pela oportunidade.

À minha família e ao Davidson pelo apoio e incentivo.

Ao prof. Eduardo Nicolau do Santos pela orientação e amizade.

À Kelley pela co-orientação, relevante e imprescindível ajuda, paciência e amizade.

À prof. Glenda e ao prof. Willian pela leitura da monografia e sugestões.

Ao grupo de Catálise Homogênea pela companhia sempre agradável.

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	III
Lista de Tabelas.....	IV
Resumo.....	V
Abstract.....	VI
1. Introdução.....	1
1.1 Catálise.....	1
1.2 Metátese de olefinas.....	2
1.3 Catalisadores para metátese de olefinas.....	5
1.4 Mecanismo de metátese de olefinas.....	7
1.5 Metátese cruzada.....	8
1.6 Reação <i>Tandem</i> metátese cruzada/hidrogenação.....	9
1.7 Metátese cruzada/hidrogenação de olefinas: uma sequência para síntese de intermediário com atividade analgésica.....	10
2. Objetivo.....	11
3. Parte experimental.....	12
3.1 Reagentes.....	12
3.2 Testes catalíticos.....	13
3.3 Identificação dos produtos.....	14
3.4 Instrumentação.....	14
4. Resultados e discussão.....	16
4.1 Reação de metátese cruzada do isoeugenol com o acrilato de metila.....	18
4.2 Reação de metátese cruzada do isosafrol com o acrilato de metila.....	25
4.3 Melhores condições para reações de metátese cruzada.....	30
4.4 Sistema <i>Tandem</i> de metátese cruzada/hidrogenação.....	31

5. Conclusão.....	33
6. Bibliografia.....	34
7. Anexos.....	36
7.1 Caracterização dos produtos de reação.....	36
7.2 Trabalho apresentado em congresso.....	44

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Reação de metátese entre duas olefinas.....	3
Figura 2: Tipos de reações de metátese de olefinas.....	3
Figura 3: Metátese cruzada do 1-buteno e o eteno.....	4
Figura 4: Síntese total do (-) Griseoviridina por metátese cruzada.....	4
Figura 5: Catalisadores de Schrock.....	5
Figura 6: Catalisadores de Grubbs primeira e segunda geração.....	6
Figura 7: Catalisadores de Grubbs Nolan.....	6
Figura 8: Complexo metal-carbeno.....	7
Figura 9: Mecanismo das reações de metátese de olefinas.....	8
Figura 10: Produtos da reação de metátese cruzada de olefinas.....	8
Figura 11: Síntese da Garsubelina A pela reação de metátese cruzada.....	9
Figura 12: Intermediário para síntese de N-acil-aril-hidrazonas.....	10
Figura 13: Isoeugenol, isosafrol e acrilato de metila.....	16
Figura 14: Produto de metátese cruzada do substrato com o acrilato de metila.....	16
Figura 15: Produto de autometátese do substrato.....	17
Figura 16: Produto de autometátese do acrilato de metila.....	17
Figura 17: Produto indesejado de metátese cruzada do substrato com o acrilato de metila.....	17
Figura 18: 2-terbutilfenol, 4-terbutilfenol e 2,6-terbutilfenol.....	21
Figura 19: Esquema da reação <i>Tandem</i> de metátese cruzada/hidrogenação.....	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reação de metátese cruzada do isoeugenol com o acrilato de metila.....	18
Tabela 2: Reação de metátese cruzada do isoeugenol com o acrilato de metila - Variação da temperatura.....	19
Tabela 3: Reação de metátese cruzada do isoeugenol com o acrilato de metila - Variação da concentração do acrilato de metila.....	20
Tabela 4: Reação de metátese cruzada do isoeugenol com o acrilato de metila - Adição de aditivo fenólico.....	21
Tabela 5: Reação de metátese cruzada do isoeugenol com o acrilato de metila - Adição de aditivo fenólico e concentração do acrilato de metila.....	22
Tabela 6: Reação de metátese cruzada do isoeugenol com o acrilato de metila - Variação da natureza do aditivo fenólico	23
Tabela 7: Reação de metátese cruzada do isoeugenol com o acrilato de metila – Variação da concentração do catalisador de Grubbs Nolan.....	24
Tabela 8: Reação de metátese cruzada do isosafrol com o acrilato de metila.....	25
Tabela 9: Reação de metátese cruzada do isosafrol com o acrilato de metila – Adição de aditivo fenólico.....	26
Tabela 10: Reação de metátese cruzada do isosafrol com o acrilato de metila - Variação da concentração do acrilato de metila.....	27
Tabela 11: Reação de metátese cruzada do isosafrol com o acrilato de metila – Variação da natureza do aditivo fenólico.....	28
Tabela 12: Reação de metátese cruzada do isosafrol com o acrilato de metila – Variação da concentração do 2-terbutilfenol.....	28
Tabela 13: Reação de metátese cruzada do isosafrol com o acrilato de metila - Variação da concentração do catalisador de Grubbs Nolan.....	29
Tabela 14: Melhores condições para reação de metátese cruzada para os substratos propenil aromáticos.....	30
Tabela 15: Reação <i>Tandem</i> metátese cruzada/hidrogenação.....	32

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas as reações de metátese cruzada/hidrogenação de olefinas propenil aromáticas, isoeugenol e isosafrol, com o acrilato de metila utilizando o catalisador de Grubbs Nolan como precursor catalítico. Foram avaliados os seguintes parâmetros de reação: temperatura, concentração dos pares de reação, adição de fenóis, variação da concentração dos fenóis e concentração do catalisador de Grubbs Nolan.

Os resultados obtidos demonstraram que nas reações de metátese cruzada, a variação da concentração dos pares de metátese, a temperatura, a adição de fenóis e a concentração do catalisador são parâmetros que influenciam na seletividade do produto de interesse. A adição de fenóis ao sistema catalítico melhora significativamente a atividade das reações e mantém uma alta seletividade para os produtos de metátese desejado. Nas melhores condições a seletividade para o produto de interesse foi de 91% para o isoeugenol e 74% para o isosafrol.

A etapa de hidrogenação foi altamente eficiente, pois todos os produtos de metátese cruzada foram convertidos aos hidrogenados correspondentes pela simples adição de hidrogênio à 70°C.

A etapa determinante para a sequência metátese cruzada/hidrogenação do isoeugenol e isosafrol foi a metátese cruzada, etapa que determinou a seletividade para o produto de interesse.

ABSTRACT

In this work the reactions of cross metathesis / hydrogenation of olefins propenyl benzenes, isoeugenol and isosafrole, with methyl acrylate were studied using the Grubbs-Nolan's catalyst. The following reaction parameters: temperature, concentration of pairs of reaction, addition of phenols, variation of the concentration of phenol and concentration of Grubbs-Nolan's catalyst were evaluated.

The results showed that in the cross-metathesis reactions, the variation of concentration of metathesis pairs, the temperature, the addition of substituted phenols and the catalyst concentration are parameters that influence the selectivity of the product of interest. The addition of substituted phenols in the catalytic system significantly improved the activity of the reactions and maintained a high selectivity for the product of interest. In the best conditions the selectivity for the product of interest was 91% for isoeugenol and 74% for isosafrole.

The hydrogenation step was highly efficient, since all the cross metathesis products were converted to the corresponding hydrogenated products by the simple addition of hydrogen at 70°C.

The key step to the sequence cross metathesis/hydrogenation of isoeugenol and isosafrole was the cross metathesis, which determined the selectivity to the product of interest.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Catálise

A catálise é uma ciência essencial para o desenvolvimento da indústria química. A grande maioria dos processos químicos são processos catalíticos, estima-se que pelo menos 80% dos produtos químicos manufaturados envolvem um catalisador em pelo menos uma etapa do processo de fabricação. Os catalisadores desempenham um papel crescente na busca de um meio ambiente mais limpo, tanto através da destruição de poluentes como através do desenvolvimento de processos industriais mais limpos e que formem menos produtos secundários indesejados. Além da redução da quantidade de rejeitos os catalisadores apresentam outras inúmeras vantagens como a utilização de condições menos drásticas de reação (temperatura e pressões reduzidas) o que em um processo industrial envolve uma grande economia de energia, a geração de caminhos alternativos para as reações e a economia de tempo.

Estudos na área de catálise foram responsáveis pelo recebimento do prêmio Nobel de Química em 2001 por William S. Knowles e a Ryoji Noyori, pelos estudos de reações catalíticas de hidrogenação assimétrica, compartilhado com K. Sharpless, por estudos em oxidações catalíticas assimétricas¹. Mais recentemente, o prêmio Nobel da Química de 2005 foi atribuído a Yves Chauvin, Robert H. Grubs e Richard Schrock pelo desenvolvimento de catalisadores para reações de metátese de olefinas² e em 2010 a Richard F. Heck, Ei-ichi Negishi e Akira Suzuki pelo desenvolvimento de reações de acoplamento C-C catalisadas por paládio³.

Define-se catalisador como uma substância que altera a velocidade em que uma reação química atinge o equilíbrio, sem ser consumido durante o ciclo catalítico. O efeito de um catalisador é, portanto puramente cinético, modifica a velocidade da reação sem alterar sua termodinâmica no equilíbrio⁴.

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. Os

catalisadores heterogêneos apresentam como principais vantagens a facilidade de separação e recuperação do catalisador e a resistência a altas temperaturas. Os catalisadores homogêneos, 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).

Os catalisadores heterogêneos são mais adequados a processos contínuos, são muito utilizados em processos químicos de grande volume, craqueamento de petróleo, petroquímica básica, síntese de amônia, catalisadores automotivos, tratamento de rejeitos na indústria química e etc. Já os catalisadores homogêneos são muito utilizados em indústria de química fina e na indústria farmacêutica⁵.

A maior desvantagem da catálise homogênea é a necessidade de uma etapa de separação do catalisador, este procedimento pode provocar problemas na separação dos produtos (por exemplo: baixa estabilidade do catalisador durante a destilação dos produtos). A reciclagem dos catalisadores homogêneos é muitas vezes imprescindível por serem catalisadores caros ou tóxicos.

Apesar dessas desvantagens a catálise homogênea é muito utilizada, pois para um grande número de reações de interesse industrial, não existem catalisadores heterogêneos tão ativos e, sobretudo, tão seletivos como os catalisadores homogêneos.

1.2 Metátese de olefinas

A palavra metátese é uma combinação das palavras gregas: *meta* (troca) e *tithemi* (lugar)⁶. Em Química, metátese refere-se à troca de átomos ou grupos entre duas moléculas. Na metátese de olefinas, isto ocorre entre os átomos de carbono que formam a dupla ligação olefínica; ocorre a quebra da dupla ligação dos alquenos, formam-se fragmentos alquilidenos que se recombinam para formar novos alquenos, Figura 1.

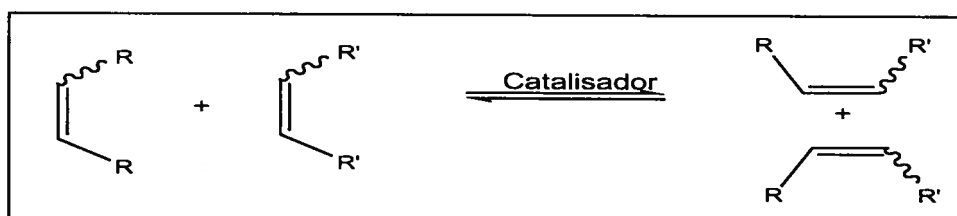


Figura 1: Reação de metátese entre duas olefinas.

A metátese de olefinas pode ocorrer por cinco principais reações químicas mostradas na Figura 2: a metátese com fechamento de anel ("Ring Closing Metathesis" ou RCM), a metátese com abertura de anel ("Ring Opening Methatesis" 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 Polimerization" ou ROMP) e a metátese cruzada ("Cross Metathesis" ou CM).

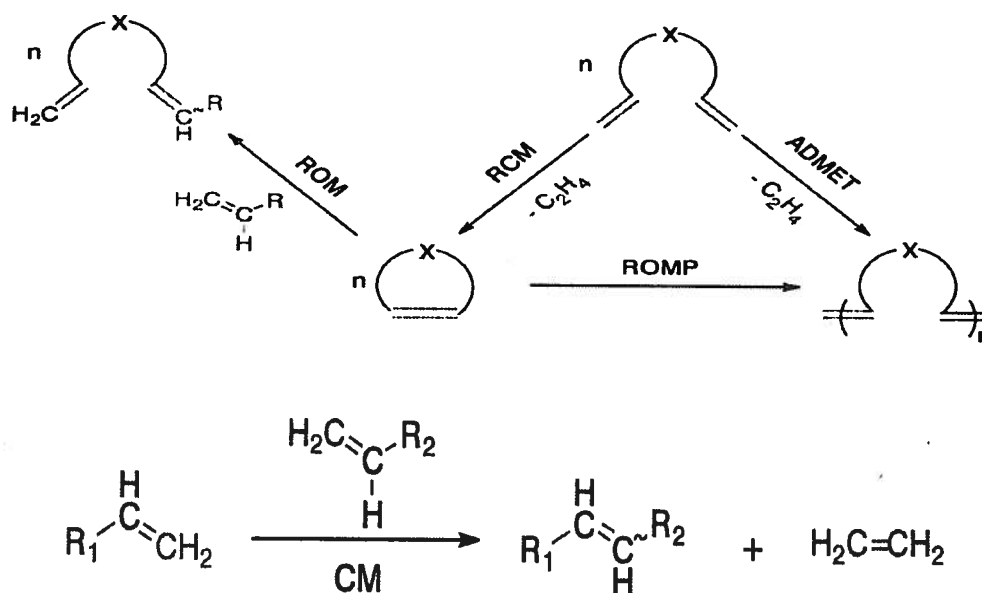


Figura 2: Tipos de reações de metátese de olefinas.

A metátese de olefinas é de considerável interesse industrial. Essa reação tem sido aplicada em sínteses orgânicas (fármacos, perfumaria, herbicidas, pesticidas, corantes, estabilizantes, sabores e aromatizantes para alimentos, etc.) e na química de polímeros

contendo insaturações e grupos funcionais (polímeros condutores, polímeros solúveis em água, novos materiais, etc.).

Um exemplo de aplicação da reação de metátese de olefinas é a produção industrial de propeno, Figura 3, o 2-buteno e o eteno reagem por metátese cruzada formando o propeno.

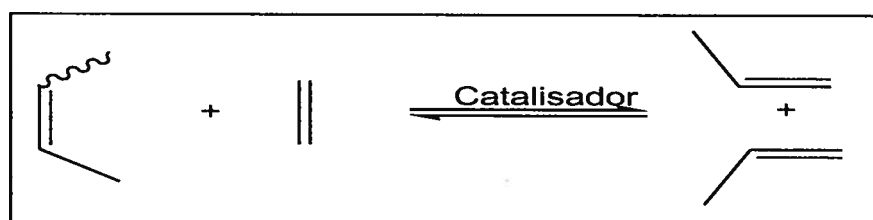


Figura 3: Metátese cruzada do 2-buteno e o eteno.

Outra aplicação da metátese de olefinas é a síntese do antibiótico (-)-griseoviridina. Meyers e colaboradores realizaram a primeira síntese total desse antibiótico e seu epímero C8, realizada por metátese do tipo RCM com alta diastereosseletividade *trans* em 2 e 2', formando um anel com 23 membros⁷.

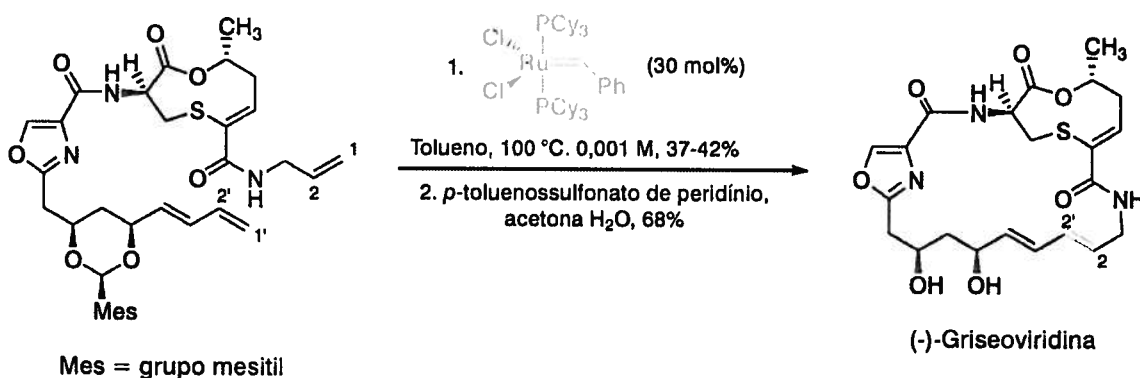


Figura 4: Síntese total do (-)-griseoviridina por metátese cruzada.

1.3 Catalisadores para metátese de olefinas

Muitos pesquisadores previram que a reação de metátese seria uma excelente ferramenta para a síntese orgânica. Porém, sua aplicação foi muito prejudicada devido à sensibilidade dos catalisadores ao ar e à umidade. Em 1990 R.R. Schrock e colaboradores desenvolveram complexos moleculares metálicos contendo alquilideno e alquilidinos mais estáveis. Essas pesquisas levaram a uma família de catalisadores de complexos alquilidínicos de molibdênio e tungstênio, conhecidos como catalisadores de Schrock⁸, Figura 5.

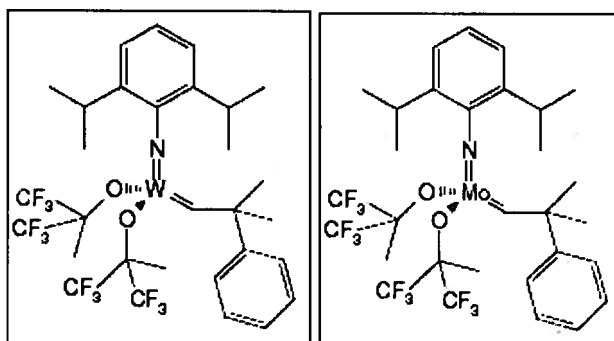


Figura 5: Catalisadores de Schrock.

Os catalisadores de Schrock contêm um átomo de tungstênio ou molibdênio em alto estado de oxidação, um ligante imino volumoso, dois alcóxidos com grupos elétron-retiradores e um grupo alquilideno. Esses complexos possuem estrutura tetraédrica e são coordenativamente insaturados, podendo assim coordenar a uma olefina e iniciar a reação de metátese. A grande desvantagem desses catalisadores é a sensibilidade a impurezas e a necessidade de serem manipulados em atmosfera e solventes rigorosamente livres de água e oxigênio. Os complexos de tungstênio são mais ativos, mas possuem maior sensibilidade a impurezas e menor tolerância a grupos funcionais presentes no substrato, isso faz com que os catalisadores de molibdênio sejam mais utilizados.

R.H. Grubbs e colaboradores relataram em 1992 seu primeiro complexo molecular baseado em rutênio carbeno- vinilideno, Figura 6(a), ativo na polimerização de norbonenos e bem estável na presença de solventes próticos. Essa reatividade aumentou com a

substituição de uma das tricicloexilfosfinas no catalisador de Grubbs de primeira geração, resultando no catalisador de Grubbs de segunda geração (b), o que induziu reações também com olefinas acíclicas. Além disso, promoveu as mesmas reações promovidas pelo complexo molibdênio-alquilideno de Schrock, apesar de serem menos ativos, porém com maior tolerância a impurezas e a outros grupos funcionais⁹⁻¹⁰.

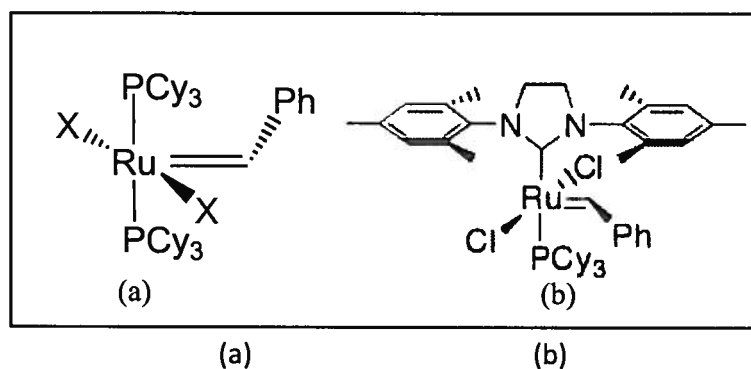


Figura 6: Catalisador de Grubbs primeira geração (a) e Catalisador de Grubbs segunda geração (b).

Vários outros complexos, cuja estrutura é geralmente baseada nos catalisadores de Grubbs e Schrock foram desenvolvidos, mas pode-se dizer que um catalisador de metátese ótimo para todas as aplicações e o desenvolvimento de novos catalisadores é ainda um tema de assunto relevante¹¹.

Para a realização deste trabalho foi utilizado o catalisador de Grubbs Nolan, esse catalisador é análogo ao catalisador de Grubbs de segunda geração, mas possui uma dupla no anel imidazólio.

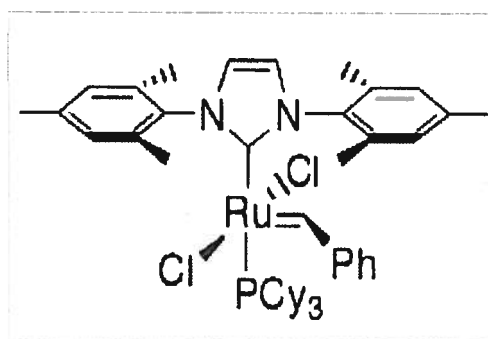


Figura 7: Catalisador de Grubbs Nolan.

1.4 Mecanismo de metátese de olefinas

Em 1971, Chauvin e Hérisson¹² propuseram que a reação de metátese de olefinas segue um mecanismo em cadeia que envolve carbenos metálicos com um sítio de coordenação vazio como intermediários-chaves, Figura 8.

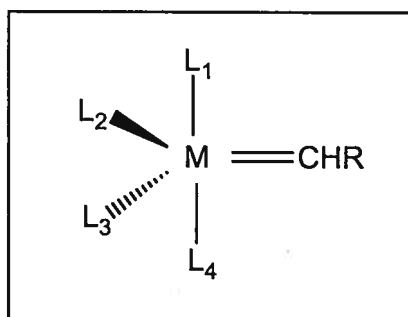


Figura 8: Complexo metal-carbênio.

Os ligantes coordenados ao carbênio metálico são ligantes que permitem ao metal possuir um balanço eletrônico e estérico que viabilize a atividade catalítica do catalisador. Como exemplo os ligantes podem ser: fosfinas, halogênios, grupos alcóxidos, grupos imino volumosos.

Nesse mecanismo a reação inicia-se pela coordenação de uma olefina ao metal-carbênio na etapa (I), ocorrendo então a formação do intermediário metalociclobutano (b). Em seguida na etapa II, este intermediário forma uma nova olefina e um novo metal-carbênio (c). Na etapa (III) esse novo metal-carbênio reage com a outra olefina formando novamente um intermediário metalociclobutano (d) que na etapa (IV) forma a nova olefina e regenera o complexo metal-carbênio para reiniciar o ciclo catalítico, Figura 9.

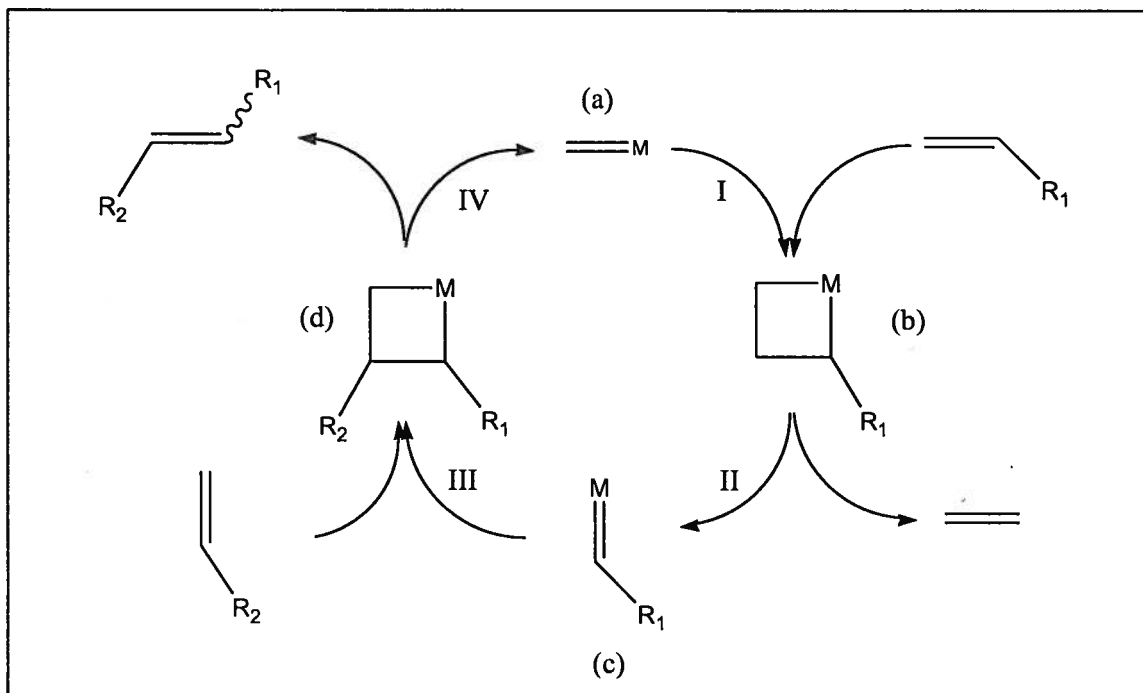


Figura 9: Mecanismo das reações de metátese de olefinas.

1.5 Metátese cruzada

A reação de metátese cruzada ocorre entre duas olefinas diferentes e pode produzir potencialmente três novos tipos de alcenos, Figura 10, um heterodímero desejado, produto da reação de metátese cruzada das olefinas e dois homodímeros indesejados, produtos de autometátese das olefinas.

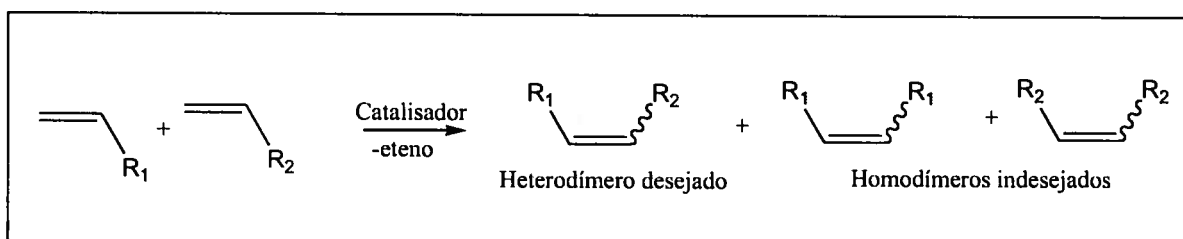


Figura 10: Produtos da reação de metátese cruzada de olefinas.

A seletividade da reação de metátese cruzada depende da eficiência destes acoplamentos e a minimização da formação dos homodímeros é um fator importante para a otimização da reação.

O estudo das reações de metátese cruzada é ainda um vasto campo a ser estudado no sentido de procurar novos catalisadores e sistemas que sejam mais ativos e seletivos.

Um exemplo de aplicação da reação de metátese cruzada é a obtenção da Garsubelina A, Figura 11, uma substância extraída de alguns tipos de madeira e que vem sendo testada com sucesso para o tratamento da doença de Alzheimer¹³.

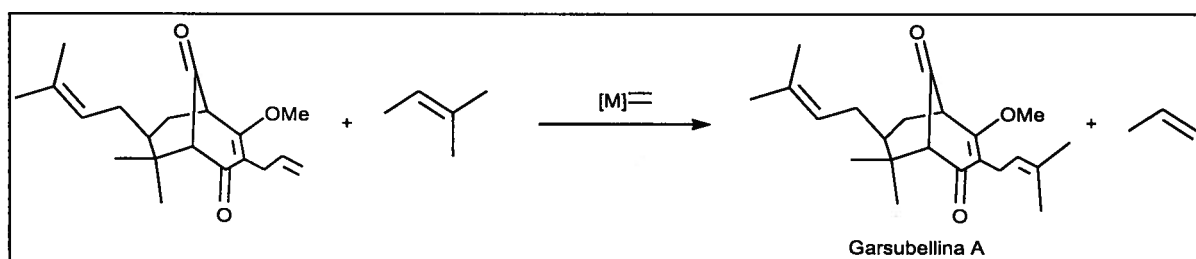


Figura 11: Síntese da Garsubelina A pela reação de metátese cruzada.

1.6 Reação *Tandem* Metátese Cruzada/Hidrogenação

O processo "*tandem*" é definido como sendo aquele no qual se realiza mais de uma transformação catalítica em um mesmo sistema reacional, onde o produto gerado em um dos ciclos é o substrato para o ciclo seguinte¹⁴.

A reação *tandem* metátese cruzada/hidrogenação utilizando o catalisador de Grubbs de segunda geração possui menor atividade para reação de hidrogenação do que o catalisador de primeira geração, porém a hidrogenação é seletiva para duplas ligações menos substituídas¹⁵. A etapa de hidrogenação é, normalmente, realizada em temperaturas e pressões elevadas e o sistema não deve estar muito diluído para evitar polimerização de dienos.

O processo *tandem* tem atraído cada vez mais interesse por permitir sínteses complexas com a eliminação de etapas de isolamento de produtos intermediários.

1.7 Metátese cruzada/hidrogenação de olefinas: uma sequência para síntese de intermediário com atividade analgésica

Uma das grandes vantagens da metátese de olefinas consiste em possibilitar uma rota para a obtenção de novas moléculas insaturadas, cujo preparo por qualquer outro método é freqüentemente muito difícil.

Segundo Lima e colaboradores a funcionalização seletiva de olefinas de origem natural, como o Safrol, para obtenção de N-acil-aril-hidrazonas (composto com atividade analgésica) pode ser obtida em três etapas com rendimento de 64%¹⁶. A sequência metátese cruzada/hidrogenação do isosafrol com o acrilato de metila é uma nova rota de síntese para o intermediário, Figura 12, que pode ser utilizado para síntese de N-acil-aril-hidrazonas com rendimento de 74%.

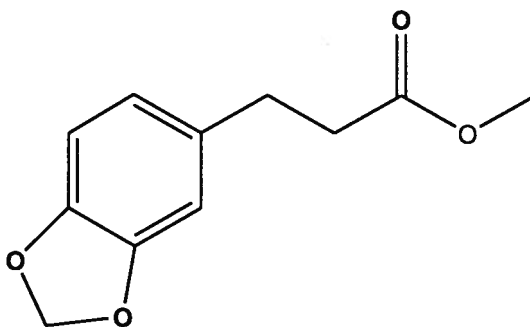


Figura 12: Intermediário para síntese de N-acil-aril-hidrazonas.

2. OBJETIVO

O objetivo desse trabalho é o estudo das reações de metátese cruzada/hidrogenação aplicada à valorização dos substratos de origem natural, isoeugenol e isosafrol, com o intuito de otimizar a formação do produto de metátese desejado e evitar a formação dos homodímeros.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes

a) Substratos

Isoeugenol 98% pureza, *Aldrich*.

Isosafrol 97% pureza, *Aldrich*.

b) Par de Metátese

Acrilato de metila, *Sigma Aldrich*.

Passou-se o acrilato de metila em coluna de alumina e posteriormente borbulhou-se argônio por 15 minutos para retirada de oxigênio.

c) Aditivos fenólicos

2-Tert-butilfenol 99% pureza, *Sigma Aldrich*.

2,6-Tert-butilfenol 99% pureza, *Sigma Aldrich*.

4-Tert-butilfenol 99% pureza, *Sigma Aldrich*.

Passou-se o 2-Tert-butilfenol em coluna de alumina e posteriormente borbulhou-se argônio por 15 minutos para retirada de oxigênio.

d) Solvente

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

e) Catalisador

O catalisador de Grubbs Nolan foi sintetizado segundo procedimento descrito na literatura¹⁷, no laboratório da professora Deryn Fogg - Ottawa.

3.2 Testes catalíticos

a) Reação de Metátese Cruzada

Em um ensaio catalítico, para uma reação de Metátese cruzada, foram adicionados 0,5 mmol de substrato, acrilato de metila 0,5 a 4,0 mmol, $1,39 \times 10^{-2}$ mmol (0,0118 g) de catalisador de Grubbs Nolan (2,78 mol %), $2,5 \times 10^{-1}$ mmol a 6,94 mmol de fenol e 2,5 ml de dicloroetano. Todos os reagentes foram manipulados dentro de uma caixa seca e adicionados a um frasco de vidro com agitador magnético e uma tampa de politetrafluoretileno (PTFE). O frasco de vidro foi retirado da caixa seca selado e colocado em um banho de silicone com temperatura controlada sob agitação magnética. Ao término da reação, uma alíquota foi analisada por cromatografia gasosa. Foi preparado um branco, com todos os reagentes exceto o catalisador e injetado no cromatógrafo a gás, para cálculos de conversão e seletividade dos produtos.

b) Reação de Hidrogenação

A autoclave para reação de hidrogenação foi fechada e o sistema purgado por três ciclos de vácuo e argônio. Após término da reação de metátese, o frasco de vidro foi aberto sob atmosfera de argônio e 2,0 ml da reação foram transferidos para uma autoclave sob atmosfera inerte. Em seguida foram adicionados 3,0 ml de dicloroetano. A autoclave foi pressurizada com 30 bar de H₂ e colocada em um banho de silicone com temperatura controlada (70°C), sob agitação magnética por 3 horas. Ao término da reação, uma alíquota foi analisada por cromatografia a gás.

3.3 Identificação dos produtos

Os produtos de metátese cruzada/hidrogenação foram separados por cromatografia em coluna. A identificação dos produtos foi realizada por cromatografia a gás, cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas e ressonância magnética nuclear.

3.4 Instrumentação

a) Análises cromatográficas

Cromatógrafo a gás SHIMADZU GC-2010.

Laboratório de Catálise Organometálica, Departamento de Química / UFMG.

- Coluna capilar apolar RTx[®] - 5MS (Crossbond -Carbowax- polietileno glicol) 30m x 0,25mm

- Detector de ionização em chama.

Programa de utilização

- Temperatura inicial: 50°C em isoterma por 5 minutos.
- Rampa de aquecimento: 20°C por minuto até 180 °C.
- Rampa de aquecimento: 10°C por minuto até 310 °C
- Temperatura do final: 310°C em isoterma por 10 minutos.
- Temperatura do injetor: 310°C
- Temperatura do detector: 280°C.
- Split:1/50
- Gás de arraste: H₂
- Software: programa CG-Solution

b) Espectrometria de massas acoplada à cromatografia gasosa

Espectrômetro SHIMADZU QP2010 - PLUS.

Laboratório de Catálise Organometálica, Departamento de Química / UFMG.

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

Programa de utilização

- Temperatura inicial: 50°C em isoterma por 5 minutos.
- Rampa de aquecimento: 20°C por minuto até 180 °C.
- Rampa de aquecimento: 10°C por minuto até 310 °C
- Temperatura do final: 310°C em isoterma por 10 minutos.
- Temperatura do injetor: 310°C
- Temperatura do detector: 280°C.
- Split:1/50
- Gás de arraste - He.
- Software: programa CG-Solution

c) Espectrometria de ressonância magnética nuclear

Espectrômetro Bruker DRX-200 Avance.

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

- Padrão interno: Tetrametilsilano.
- Solvente: CDCl₃, 99,9%. Aldrich.
- Software: ACD/CNMR (programa de simulação de espectros).

Os espectros de ressonância magnética nuclear foram obtidos pelas técnicas de análise de ¹H, ¹³C, DEPT.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste trabalho foram estudadas as reações de metátese cruzada dos substratos, isoeugenol e isosafrol, com o acrilato de metila (MA), Figura 13.

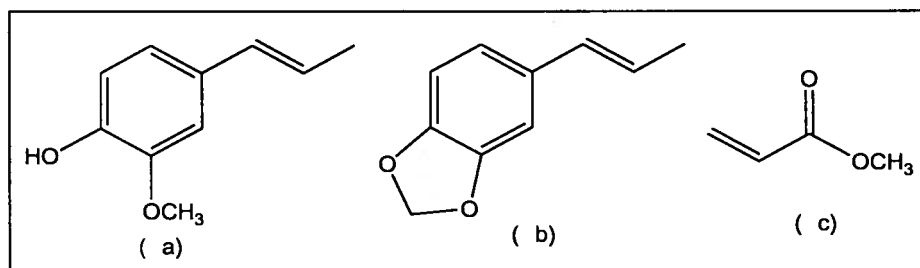


Figura 13: (a) isoeugenol, (b) isosafrol e (c) acrilato de metila.

O produto de metátese cruzada desejado é o produto da reação direta do substrato com o acrilato de metila, Figura 14.

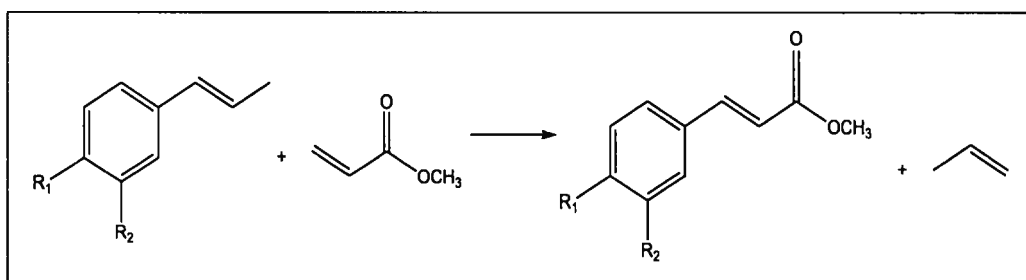


Figura 14: Produto de metátese cruzada do substrato com o acrilato de metila.

Além do produto de metátese desejado pode haver formação dos homodímeros, provenientes da autometátese do substrato (Figura 15) e da autometátese do acrilato de metila (Figura 16). Porém apenas o produto de autometátese do substrato foi observado nas reações, detectado por cromatografia a gás.

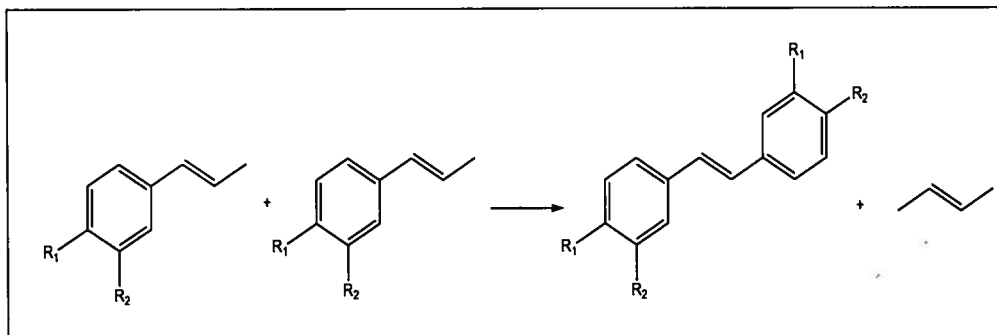


Figura 15: Produto de autometátese do substrato.

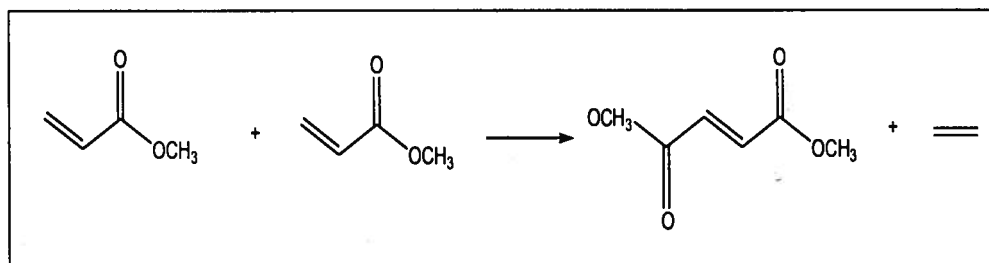


Figura 16: Produto de autometátese do acrilato de metila.

O acrilato de metila pode reagir com o substrato originando um produto indesejado, apresentado na Figura 17.

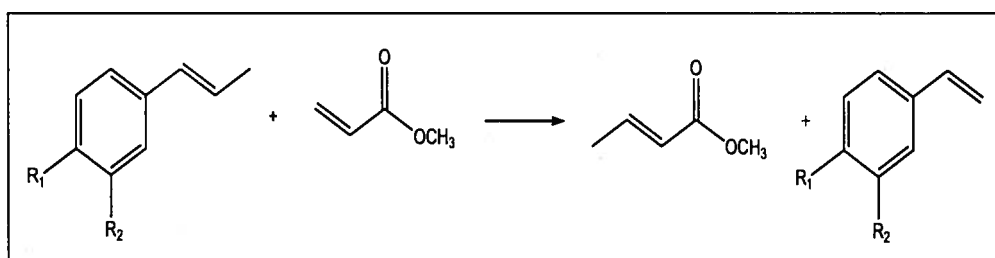


Figura 17: Produto indesejado de metátese cruzada do substrato com o acrilato de metila.

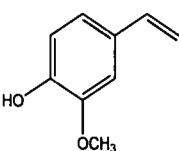
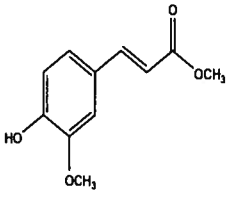
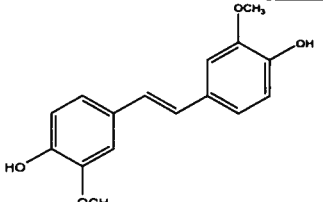
Os fragmentogramas destes produtos podem ser observados nos anexos.

4.1 Reação de metátese cruzada do isoeugenol com o acrilato de metila

O isoeugenol foi submetido à reação de metátese cruzada em presença do acrilato de metila, à 70^oC, utilizando o catalisador de Grubbs Nolan, por 4 horas. A reação foi realizada em triplicata para avaliar a reprodutibilidade dos resultados.

A reação de metátese cruzada do isoeugenol com o acrilato de metila, Tabela 1, apresenta uma conversão praticamente completa em 4 horas de reação, com formação de 84% do produto de metátese cruzada desejado.

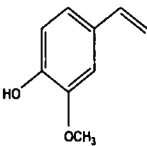
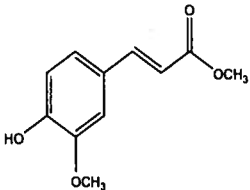
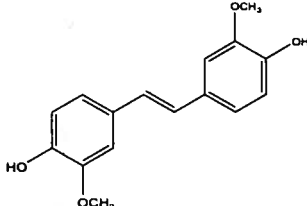
Tabela 1: Reação de metátese cruzada do isoeugenol com o acrilato de metila.

Teste	Conversão (%)	Distribuição dos produtos (%)			
					Outros
01	97	9,1	85,4	1,7	3,8
02	98	8,9	84,5	3,4	3,2
03	98	9,0	83,8	3,6	3,5

Condições: 0,5 mmol de substrato, 1,0 mmol de acrilato de metila, catalisador de Grubbs Nolan $1,39 \times 10^{-2}$ mmol (2,78 mol%), dicloroetano, 4 horas, 70^oC.

Para avaliar a influência da temperatura na seletividade para o produto de metátese desejado e conversão do isoeugenol realizou-se a reação de metátese cruzada do isoeugenol com o acrilato de metila nas temperaturas de 30, 50 e 70^oC, Tabela 2.

Tabela 2: Reação de metátese cruzada do isoeugenol com o acrilato de metila – Variação da temperatura.

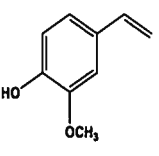
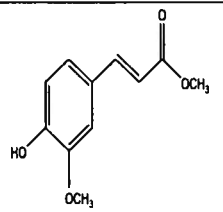
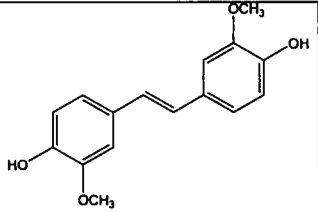
Teste	Temp. (°C)	Conv. (%)	Distribuição dos produtos (%)			
						Outros
01	70	97	9,1	85,4	1,7	3,8
04	50	98	10,9	82,6	3,0	3,5
05	30	87	24,0	54,2	21,8	0,0

Condições: 0,5 mmol de substrato, 1,0 mmol de acrilato de metila, catalisador de Grubbs Nolan $1,39 \times 10^{-2}$ mmol (2,78 mol%), dicloroetano, 4 horas.

A temperatura é um parâmetro que influencia na seletividade dos produtos de metátese cruzada. Com a diminuição da temperatura ocorreu um aumento da seletividade do produto vinil aromático e do produto de autometátese do isoeugenol e consequentemente diminuição da seletividade do produto de metátese desejado.

Outro parâmetro de reação estudado foi à variação da concentração do par de metátese, acrilato de metila, em relação ao substrato. Realizou-se a reação de metátese à 70°C por 4 horas, com variação da concentração do acrilato de metila de 0,5 mmol e 2,0 mmol. Os resultados da variação da concentração do acrilato de metila são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Reação de metátese cruzada do isoeugenol com o acrilato de metila – Variação da concentração do acrilato de metila.

Teste	Proporção olefina:AM	Conv. (%)	Distribuição dos produtos (%)			
						Outros
06	1:1	90	12,6	60,1	23,6	3,7
01	1:2	97	9,1	85,4	1,7	3,8
07	1:4	82	16,2	73,6	6,6	3,6

Condições: 0,5 mmol de substrato, catalisador de Grubbs Nolan $1,39 \times 10^{-2}$ mmol (2,78 mol%), dicloroetano, 4 horas, 70°C

Observa-se que a diminuição da concentração do acrilato de metila (AM), Teste 06, para a mesma concentração do isoeugenol resulta em uma menor seletividade para o produto de metátese desejado, devido à baixa quantidade de acrilato de metila disponível, o que favorece a reação de autometátese do isoeugenol. O aumento da concentração do acrilato de metila, porém favorece a formação dos produtos vinilídenos que diminuem a seletividade do produto de metátese desejado. Desta forma é imprescindível avaliar qual a melhor proporção do substrato:acrilato de metila que promove um aumento da seletividade do produto de metátese por estarem estes parâmetros correlacionados.

Tooze e colaboradores observaram que a adição de derivados fenólicos em algumas reações de metátese promovidas pelos catalisadores de Grubbs resulta em sistemas mais ativos e conseqüentemente, possibilita a utilização de menores quantidades de catalisador além de reduzir a formação de produtos indesejados¹⁸. Para avaliar o efeito da adição de fenóis nas reações de metátese cruzada realizamos reações do isoeugenol com a adição de 2-tert-butilfenol, 4-tertbutilfenol e 2,6-tertbutilfenol, Figura 18.

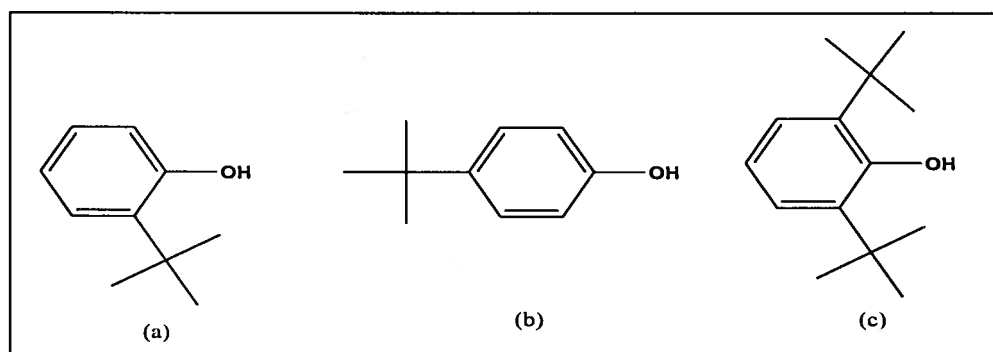
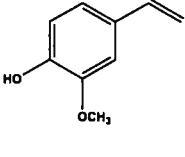
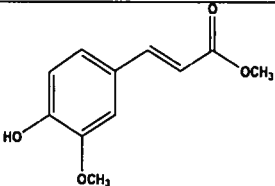
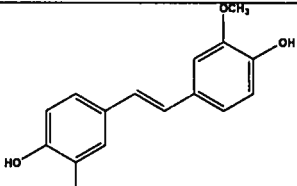


Figura 18: (a) 2-tertbutilfenol, (b) 4-tertbutilfenol e (c) 2,6-tertbutilfenol.

A influência da adição do 2- tertbutilfenol nas reações de metátese cruzada pode ser observada na tabela 4. Comparando a reação de metátese cruzada do isoeugenol com o acrilato de metila, na proporção (1:4), 70^oC em 4 horas de reação, sem fenol, Teste 7, e a reação com fenol, nas mesmas condições, Teste 8, observa-se que houve um aumento tanto na seletividade do produto de metátese como na conversão do substrato.

Tabela 4: Reação de metátese cruzada do isoeugenol com o acrilato de metila - Adição de aditivo fenólico.

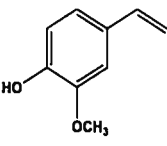
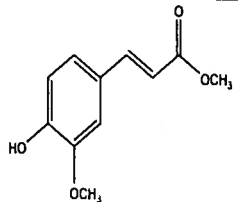
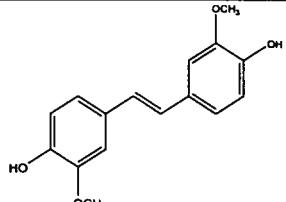
Teste	Aditivo	Conv. (%)	Distribuição dos produtos (%)			
						Outros
7 ^a	0	82	16,2	73,6	6,6	3,6
8	2-tert-butilfenol	99	3,7	90,7	1,5	4,1

Condições: 0,5 mmol de substrato, 2,0 mmol de acrilato de metila, catalisador de Grubbs Nolan 1,39 x 10⁻² mmol (2,78 mol%), dicloroetano, 4 horas, 70^oC, 2,5 x 10⁻¹ mmol de 2-tert-butilfenol(18 equivalentes).

^aSistema sem fenol.

Foram realizadas reações de metátese cruzada do isoeugenol com o acrilato de metila em diferentes proporções em presença de 2-tert-butilfenol para determinar qual a melhor condição para uma maior seletividade para o produto de metátese desejado, Tabela 5.

Tabela 5: Reação de metátese cruzada do isoeugenol com o acrilato de metila - Adição de aditivo fenólico e variação da concentração do acrilato de metila.

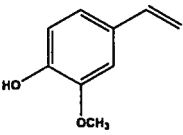
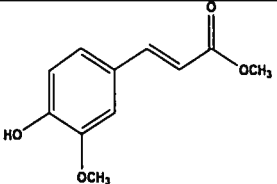
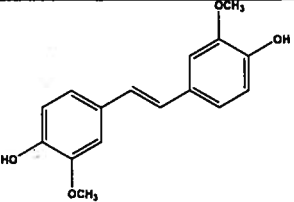
Teste	Proporção olefina:MA	Conv. (%)	Distribuição dos produtos (%)			
						Outros
9	1:3	99	5,8	89,6	1,5	3,1
08	1:4	99	3,7	90,7	1,5	4,1
10	1:6	99	3,0	80,7	2,4	13,9

Condições: 0,5 mmol de substrato, catalisador de Grubbs Nolan $1,39 \times 10^{-2}$ mmol (2,78 mol%), dicloroetano, $2,5 \times 10^{-1}$ mmol de 2-tert-butilfenol(18 equivalentes), 4 horas, 70°C.

Os resultados demonstram que na presença do 2-tert-butilfenol, mesmo em proporções elevadas de substrato: acrilato de metila observa-se uma alta seletividade e conversão e que a proporção de 1:4 apresenta a melhor seletividade para o produto de metátese desejado (91%).

Uma comparação dos resultados da influência da adição dos aditivos fenólicos, em função da sua natureza, na reação de metátese cruzada do isoeugenol com o acrilato de metila, na proporção (1:4), 70°C em 4 horas de reação é apresentado na Tabela 6.

Tabela 6: Reação de metátese cruzada do isoeugenol com o acrilato de metila – Variação da natureza do aditivo fenólico.

Teste	Aditivo	Conv. (%)	Distribuição dos produtos (%)			
						Outros
7 ^a	0	82	16,2	73,6	6,6	3,6
8	2-tert-butilfenol	99	3,7	90,7	1,5	4,1
11	4-tert-butilfenol	98	9,0	81,5	3,1	6,4
12	2,6-tert-butilfenol.	100	15,7	69,2	2,1	13,0

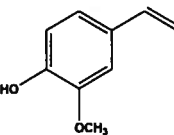
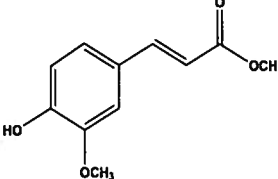
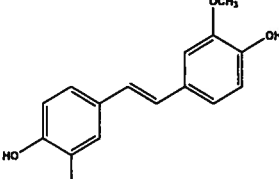
Condições: 0,5 mmol de substrato, 2,0 mmol de acrilato de metila, catalisador de Grubbs Nolan $1,39 \times 10^{-2}$ mmol, (2,78 mol%) , dicloroetano, 4 horas, 70^oC, Adição de $2,5 \times 10^{-1}$ mmol de fenol (18 equivalentes).

^a Sistema sem fenol

Observa-se que as reações em presença do 2,6-tert-butilfenol apresentam uma menor atividade catalítica, pois este fenol apresenta maior impedimento estérico para uma interação com o catalisador. O 4-tert-butilfenol apresentou-se com uma atividade menor que o 2-tert-butilfenol, apesar de apresentarem o mesmo efeito eletrônico dos grupos terc-butil sobre o catalisador. O 2-tert-butilfenol apresentou a melhor interação com o catalisador de Grubbs Nolan promovendo um aumento no tempo de vida do catalisador e favorecendo uma melhor seletividade para os produtos de metátese desejados e melhor conversão, comparado aos sistemas sem a presença do fenol e com os outros fenóis.

Outro parâmetro estudado foi a variação da concentração do catalisador de Grubbs Nolan nas reações de metátese cruzada do isoeugenol com o acrilato de metila, Tabela 7.

Tabela 7: Reação de metátese cruzada do isoeugenol com o acrilato de metila - Variação da concentração do catalisador de Grubbs Nolan.

Teste	Quantidade de matéria Grubbs GN (mol)	Conv. (%)	Distribuição dos produtos (%)			
						Outros
8	$1,39 \times 10^{-5}$	99	3,7	90,7	1,5	4,1
13	$6,95 \times 10^{-6}$	96	10,6	77,9	3,0	8,5
14	$3,47 \times 10^{-6}$	90	17,4	66,5	6,9	9,2

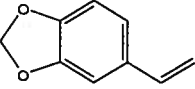
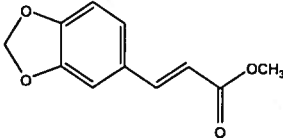
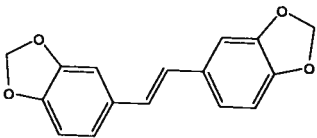
Condições: 0,5 mmol de substrato, 2 mmol de acrilato de metila, 18 equivalentes de 2-tert-butilfenol, dicloroetano, 4 horas, 70°C.

Os resultados da Tabela 7 mostram que mesmo com a diminuição da concentração do catalisador em até 4 vezes, o sistema ainda permaneceu ativo. Porém a seletividade para o produto de metátese desejado foi menor, pois se observou um aumento do produto de autometátese e do produto vinil aromático. Assim pode-se afirmar que o sistema continua ativo em menores concentrações de catalisador, porém para uma melhor seletividade é necessário uma concentração maior do catalisador.

4.2 Reação de metátese cruzada do isosafrol com o acrilato de metila

A reação de metátese cruzada do isosafrol com o acrilato de metila na proporção (1:2) a 70 °C, Tabela 9, apresenta uma conversão de 67% em 4 horas de reação, com formação de 35,7% do produto de metátese cruzada desejado.

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

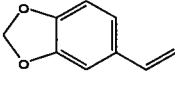
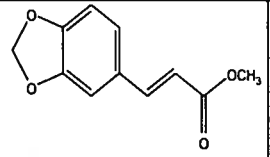
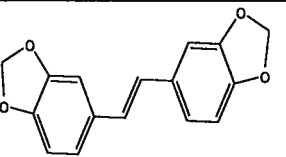
Teste	Conv. (%)	Distribuição dos produtos (%)			
					Outros
15	67	19,6	35,7	21,3	23,2

Condições: 0,5 mmol de substrato, 1,0 mmol de acrilato de metila, catalisador de Grubbs Nolan 1,39 x 10⁻² mmol (2,78 mol%), dicloroetano, 4 horas, 70°C.

A reação de metátese cruzada do isosafrol com o acrilato de metila possui menor conversão, 67%, e menor seletividade para o produto desejado, 35,7%, quando comparada à reação de metátese cruzada do isoeugenol com o acrilato de metila, que apresenta 97% de conversão e 85,4% de seletividade para o produto de metátese desejado. O isoeugenol apresenta uma melhor conversão e seletividade para o produto de metátese desejado devido ao substituinte -OH que possui características fenólicas.

A influência da adição de 2-tertbutilfenol na reação de metátese cruzada do isosafrol com o acrilato de metila, na proporção (1:2), 70°C em 24 horas de reação, pode ser observada na Tabela 9.

Tabela 9: Reação de metátese cruzada do isosafrol com o acrilato de metila - Adição de aditivo.

Teste	Aditivo	Conv. (%)	Distribuição dos produtos (%)			
						Outros
16	0	84	16,1	47,3	32,4	4,2
17 ^a	18 eq.	97	15,1	49,3	30,4	5,2

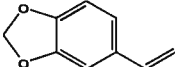
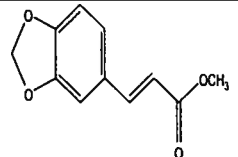
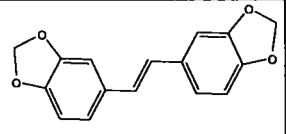
Condições: 0,5 mmol de substrato, 1,0 mmol de acrilato de metila, catalisador de Grubbs Nolan 1,39 x 10⁻² mmol (2,78 mol%), dicloroetano, 24 horas, 70^oC.

^a Adição de 2,5 x 10⁻¹ mmol de 2-tert-butilfenol (18 equivalentes).

Observa-se que na presença do 2-tert-butilfenol obteve-se uma conversão do isosafrol de 97% e sem a presença do fenol de 84% e ocorreu um aumento na seletividade para o produto de metátese de interesse de 47,3% para 49,3%.

Foram realizadas reações do isosafrol e o acrilato de metila nas proporções (1:2; 1:4; 1:6; 1:8) em presença do 2-tert-butilfenol, pois foi observado nos resultados realizados nas reações de metátese cruzada do isoeugenol com o acrilato de metila que o aumento da concentração do acrilato de metila melhora a seletividade dos produtos. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Reação de metátese cruzada do isosafrol com o acrilato de metila - Variação da concentração do acrilato de metila.

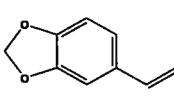
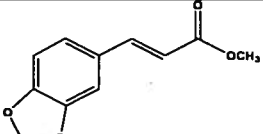
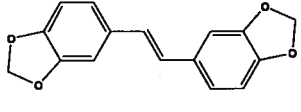
Teste	Proporção Olefina: AM	Conv. (%)	Distribuição dos produtos (%)			
						Outros
17	1:2	97	15,1	49,3	30,4	5,2
18	1:4	100	19,5	47,5	20,1	12,9
19	1:6	87	10,8	72,3	12,3	4,6
20	1:8	65	20,0	66,8	11,9	1,3

Condições: 0,5 mmol de substrato, catalisador de Grubbs Nolan $1,39 \times 10^{-2}$ mmol (2,78 mol%), dicloroetano, 24 horas, $2,5 \times 10^{-1}$ mmol de 2-tert-butilfenol (18 equivalentes), 70°C.

De acordo com os resultados apresentados na tabela 10, a proporção isosafrol: acrilato de metila (1:6) é a melhor condição, apresentando 72% de seletividade para o produto de metátese desejado, apesar de não termos uma melhor conversão. No teste 18 observamos 100% de conversão, mas neste teste observa-se uma perda na seletividade do produto de metátese desejado, pois ocorreu a formação de subprodutos.

Para avaliar a influência da adição de outros fenóis realizou-se reações de metátese cruzada do isosafrol com o acrilato de metila na presença do 2,6 ter-butilfenol e do 4-tertbutilfenol, na proporção (1:6), 70 °C, 24 horas, Tabela 11. Os resultados encontrados forma semelhantes aos resultados do isoeugenol, o 2-tert-butilfenol também apresentou o melhor resultado nas reações com o isosafrol.

Tabela 11: Reação de metátese cruzada do isosafrol com o acrilato de metila- Variação da natureza do aditivo fenólico.

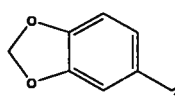
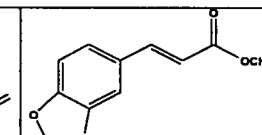
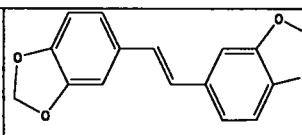
Teste	Aditivo	Conv (%)	Distribuição dos produtos (%)			
						Outros
21 ^a	0	19	29,7	43,9	15,9	10,5
19	2-tert-butilfenol	87	10,8	72,3	12,3	4,6
22	4-tert-butilfenol	79	10,9	68,2	12,0	8,9
23	2,6-tert-butilfenol.	28	22,0	38,4	17,3	22,3

Condições: 0,5 mmol de substrato, 3,0 mmol de acrilato de metila, catalisador de Grubbs Nolan $1,39 \times 10^{-2}$ mmol, (2,78 mol%), dicloroetano, 24 horas, 70°C, Adição de $2,5 \times 10^{-1}$ mmol de fenol (18 equivalentes).

^a Sistema sem fenol

Com o objetivo de melhorar os resultados obtidos com o isosafrol foram realizadas reações do isosafrol com o acrilato de metila variando a concentração do 2-tertbutilfenol. Os resultados obtidos com variação da concentração do fenol de 18 ($2,51 \times 10^{-4}$ mol), 250 ($3,48 \times 10^{-3}$ mol) e 500 equivalentes ($6,95 \times 10^{-3}$ mol) em relação à concentração do catalisador são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12: Reação de metátese cruzada do isosafrol com o acrilato de metila – Variação da concentração do 2-tert-butilfenol.

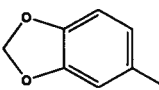
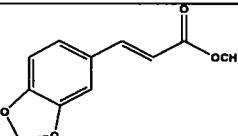
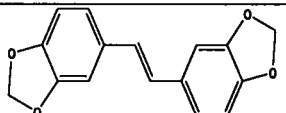
Teste	Quantidade de matéria 2-tert-butilfenol (mol)	Conv. (%)	Distribuição dos produtos (%)			
						Outros
22	$2,51 \times 10^{-4}$	87	10,8	72,3	12,3	4,6
24	$3,48 \times 10^{-3}$	95	11,3	74,1	6,6	8,0
25	$6,95 \times 10^{-3}$	94	7,1	79,1	3,7	10,1

Condições: 0,5 mmol de substrato, 3 mmol de acrilato de metila, Grubbs GN $1,39 \times 10^{-2}$ mmol (2,78 mol%), dicloroetano, 24 horas, 70°C.

Com a adição de 250 equivalentes de 2-tertbutilfenol na reação de metátese cruzada do isosafrol com o acrilato de metila ocorreu um aumento na conversão, de 87% para 95%, e na seletividade para o produto de metátese desejado, de 72% para 74%. Com a adição de 500 equivalentes a conversão foi de 94% e a seletividade para o produto desejado aumentou para 79%. Para o isosafrol o aumento da quantidade de 2-tertbutilfenol adicionada favoreceu um aumento da conversão e da seletividade para o produto de metátese desejado.

Os resultados encontrados para a variação da concentração do catalisador de Grubbs Nolan para as reações de metátese cruzada do isosafrol com o acrilato de metila, que apresentam comportamento semelhante ao isoeugenol, são apresentados na Tabela 13.

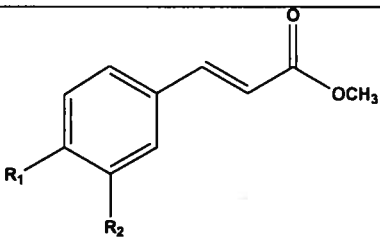
Tabela 13: Reação de metátese cruzada do isosafrol com o acrilato de metila – Variação da concentração do catalisador de Grubbs Nolan.

Teste	Quantidade de matéria Grubbs Nolan (mol)	Conv. (%)	Distribuição dos produtos (%)			
						Outros
25	$1,39 \times 10^{-5}$	94	7,1	79,1	3,7	10,1
26	$6,95 \times 10^{-6}$	80	8,5	71,7	10,4	9,4
27	$3,47 \times 10^{-6}$	79	26,1	61,7	12,3	0,0

Condições: 0,5 mmol de substrato, 3 mmol de acrilato de metila, 500 equivalentes de 2-tertbutilfenol, dicloroetano, 24 horas, 70°C.

4.3 Melhores condições para reações de metátese cruzada

Tabela 14: Melhores condições para reação de metátese cruzada para os substratos propenil aromáticos.

Teste	Proporção Olefina:MA	Substrato	Conv. (%)	Produto de Metátese (%)
				
8 ^a	1:4	Isoeugenol	99	91
25 ^b	1:6	Isosafrol	94	79

Condições: 0,5 mmol de substrato, catalisador de Grubbs Nolan $1,39 \times 10^{-2}$ mmol (2,78 mol%), dicloroetano, 70°C.

^a 4 horas de reação, $2,5 \times 10^{-1}$ mmol de 2-tert-butilfenol (18 equivalentes).

^b 24 horas de reação, $6,95 \times 10^{-3}$ mmol de 2-tert-butilfenol (500 equivalentes).

De acordo com os resultados apresentados para cada substrato nas reações de metátese cruzada com o acrilato de metila, podemos verificar que o isoeugenol apresenta maior atividade catalítica. Este comportamento diferenciado é devido às características dos substituintes dos substratos, que doam densidade eletrônica por efeito mesomérico à dupla ligação do substrato. O substituinte -OH do isoeugenol é mais doador que o substituinte -OCH₂O- do isosafrol, além de ser um substituinte fenólico.

4.5 Sistema *Tandem* de Metátese cruzada/Hidrogenação

Depois de otimizadas as condições de reação de metátese cruzada dos substratos, isoeugenol e isosafrol, realizou-se também um estudo do sistema *tandem* de metátese cruzada/hidrogenação.

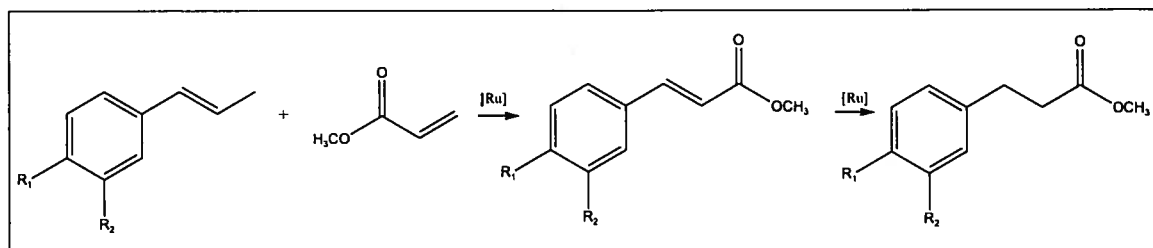
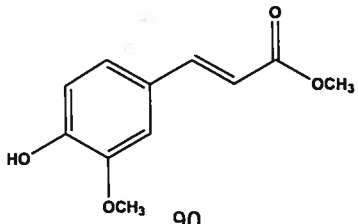
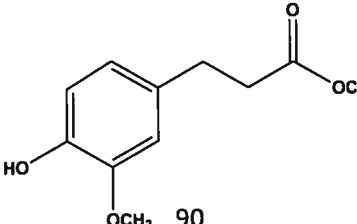
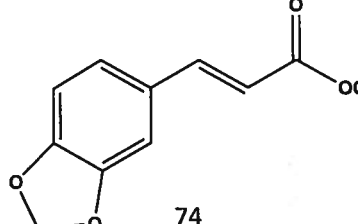
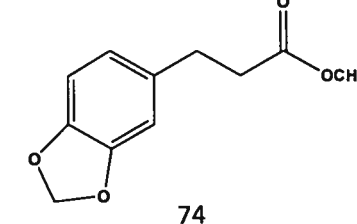


Figura 19: Esquema da reação *Tandem* de metátese cruzada/Hidrogenação.

O rutênio é um metal excepcionalmente interessante para a catálise, pois, pode promover reações distintas, como a metátese de olefinas e a hidrogenação, o que faz com que o rutênio apresente um grande potencial para o desenvolvimento de sistemas catalíticos *tandem*, no qual um único catalisador desempenha várias funções.

Realizou-se a reação *tandem* metátese cruzada/hidrogenação, transferindo o meio reacional da reação de metátese cruzada para uma autoclave, sob atmosfera inerte e pressurizando com 30 bar de H₂. Em seguida esta autoclave foi colocada em um banho de temperatura controlada a 70^oC, e permaneceu sob agitação por 3 horas. Conforme apresentado na tabela 14. Todos os produtos de metátese cruzada foram 100% hidrogenados, conforme apresentado na tabela 15.

Tabela 15: Reação *tandem* metátese cruzada/hidrogenação.

Olefina	Produto de metátese Rendimento (%)	Produto Metátese/Hidrogenação Rendimento (%)
Isoeugenol	 90	 90
Isosafrol	 74	 74

5 CONCLUSÕES

Nas reações de metátese cruzada, dos substratos estudados, a variação da concentração do acrilato de metila em relação a olefina influencia na seletividade do produto de metátese cruzada desejado.

A temperatura também é um parâmetro importante no aumento da seletividade dos produtos desejados, sendo para reações dos substratos, isoeugenol e isosafrol, com o acrilato de metila, 70°C a melhor temperatura.

O uso de fenóis como aditivo nas reações de metátese cruzada minimiza a formação dos homodímeros, além de melhorar a atividade do sistema. O 2-tert-butilfenol apresentou a melhor interação com o catalisador de Grubbs Nolan favorecendo uma melhor seletividade para os produtos de metátese desejados e melhor conversão, comparado aos sistemas sem a presença do fenol e com os outros fenóis, o 2,6- tertbutilfenol e o 4-tertbutilfenol.

A concentração do catalisador pode ser minimizada em até 4 vezes em presença de fenol sem perder atividade, porém ocorre perda na seletividade do produto de metátese desejado.

A natureza dos substratos promove efeitos diferentes de atividade no sistema catalítico em função do efeito doador dos substituintes que doam densidade eletrônica por efeito mesomérico à dupla ligação do substrato. O isoeugenol apresenta maior reatividade nas reações de metátese cruzada com o acrilato de metila do que o isosafrol, o substituinte -OH do isoeugenol é mais doador que o substituinte -OCH₂O- do isosafrol, além de ser um substituinte fenólico.

A reação *Tandem* Metátese cruzada/Hidrogenação utilizando o catalisador Grubbs Nolan, nas condições de 30 bar de H₂ e 70°C por 3 horas de reação promove 100% de hidrogenação para os produtos de metátese cruzada.

6 BIBLIOGRAFIA

- Norma Brasileira ABNT NBR 14724:2005, Informação e documentação — Trabalhos acadêmicos — Apresentação.

¹B.B Lohray, *Current Science*, 81 (2001) 1519

² http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2005/ Acessado em 26/11/2010.

³ <http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/14920>. Acessado em 09/12/2010.

⁴ L. Oro and E. Sola. in *Fundamentos y Aplicaciones de la Catálisis Homogénea*, Ed.; Zaragoza: INO Reproducciones S.A., 2000.

⁵Parshall, G. W.; Ittel, S. D.; *Homogeneous Catalysis: The application and chemistry of catalysis by soluble transition metal complexes*, New York, John Wiley & Sons, 1992.

⁶Astruc, D.; *New J. Chem.* 2005, 29, 42.

⁷DVORAK, C.A.; SCHMITZ, W.D.; POON, D.J.; PRYDE, D.C.; LAWSON, J.P.; AMOS, R.A. e MEYERS, A.I. The synthesis of streptogramin antibiotics: (-)-griseoviridin and its C-8 epimer. *Angewandte Chemie, International Edition*, v. 39, p. 1664-1666, 2000.

⁸Schrock, R. R.; *J. Mol. Cat. A: Chem*; 2004, 213, 21

⁹Novak, B. M.; Grubbs, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 960.

¹⁰Novak, B. M.; Grubbs, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 7542.

¹¹Monsaert, S.; R. Drozdak, et al. *Indenylidene-ruthenium complexes bearing saturated N-heterocyclic carbenes: Synthesis and catalytic investigation in olefin metathesis reactions*. *Journal of Inorganic Chemistry*, n. 3, Jan, p.432-440. 2008.

¹²Ivin, K. J.; Mol, J.C.; *Olefin metathesis and metathesis polymerization*, Academic Press: New York, 1997.

¹³Fogg, D. E.; dos Santos, E. N.: *Coordination Chemistry Reviews* 2004, 248, 2365.

¹⁴J. Louie, C.W. Bielawski, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 123, 2001, 11312

¹⁵Lima, P.; Lima, L.; Silva, K.; Léda, P.; Miranda, A.; Fraga, C.; Barreiro, E.; *Eur. J. Med. Chem.*; 2000; 35; 187

¹⁶Sanford, M. S., Love, J. A., Grubbs, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 6543.

¹⁷Forman, S. G; Tooze, R. P.; *Journal of Organometallic Chemistry*; 2005, 690, 5863

¹⁸ Forman, S. G.; Tooze, R. P. van Rensburg, W. J. Meyer, W. H.; Kirk, M. M.; Dwyer, C. L.; Serfontein, D. W.; *Organometallics*, **2005**, *24*, 4528.

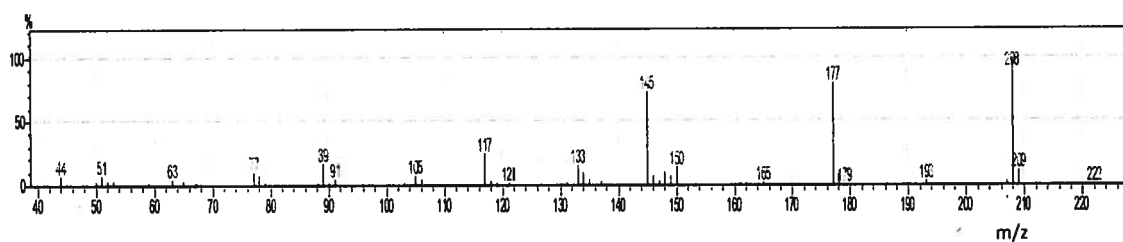
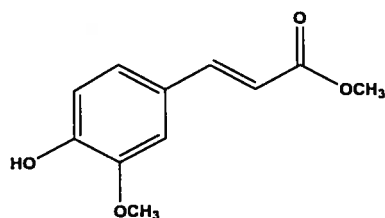
7. ANEXOS

7.1 Caracterização dos Produtos de Reação

a) Caracterização dos produtos de metátese cruzada por espectrometria de massas

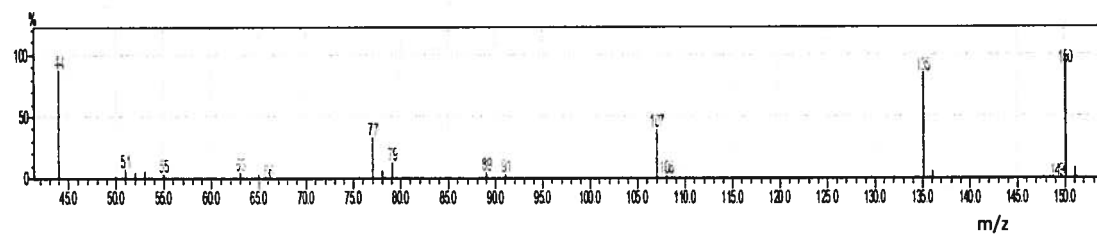
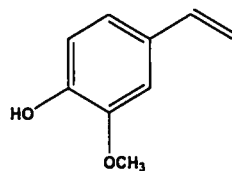
- Produto de metátese cruzada do isoeugenol com o acrilato de metila

Peso molecular: 208 g/mol



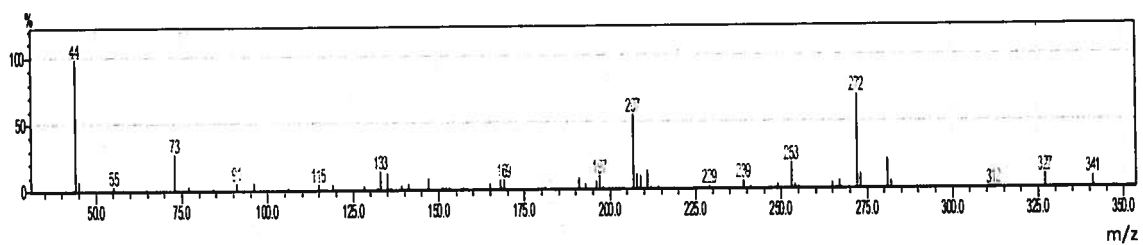
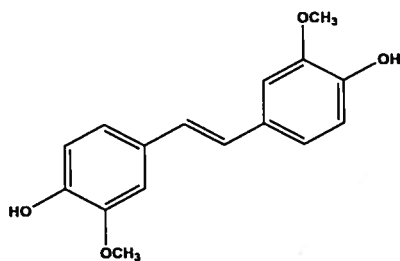
- Produto vinil aromático do isoeugenol

Peso molecular: 150g/mol



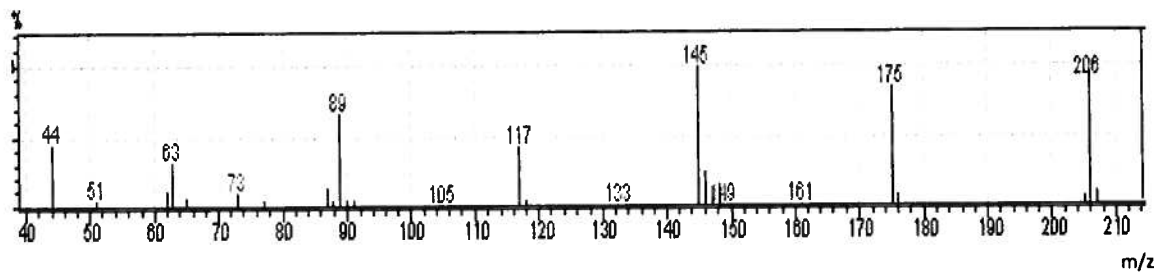
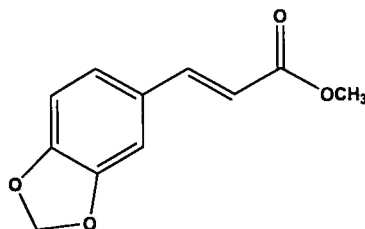
- Autometátese do isoeugenol

Peso molecular: 341g/mol



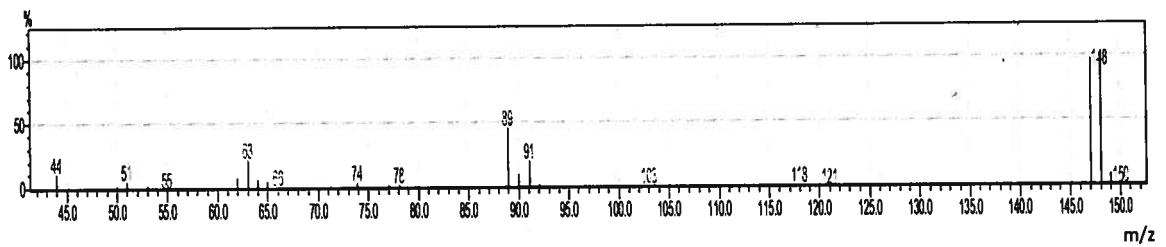
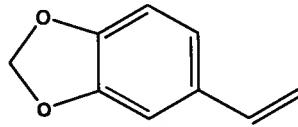
- Produto de metátese do Isosafrol com o acrilato de metila

Peso molecular: 206g/mol



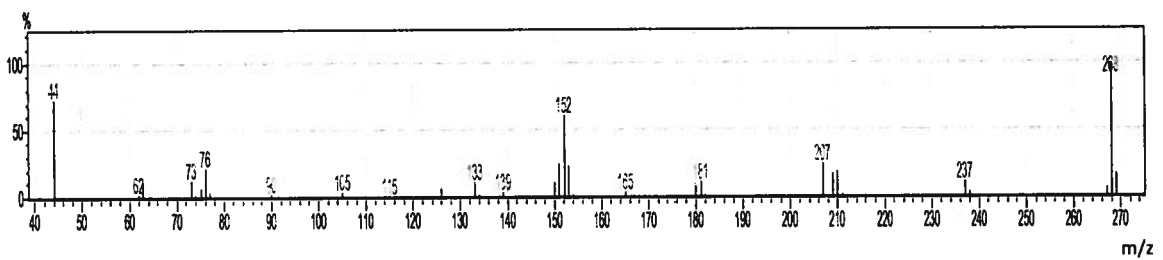
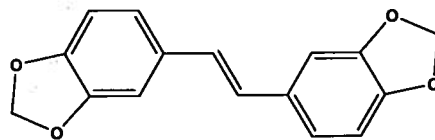
- Produto vinil aromático do isosafrol

Peso molecular: 148 g/mol



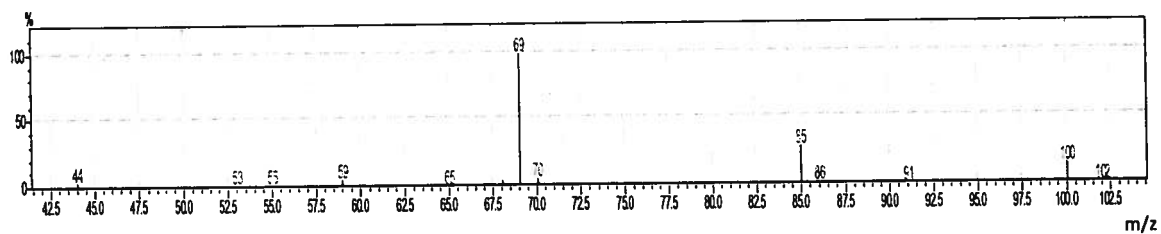
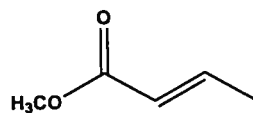
- Autometátese do isosafrol

Peso molecular: 268g/mol



- Produto indesejado de metátese cruzada dos substratos, isoeugenol e isosafrol, com o acrilato de metila

Peso molecular: 100g/mol

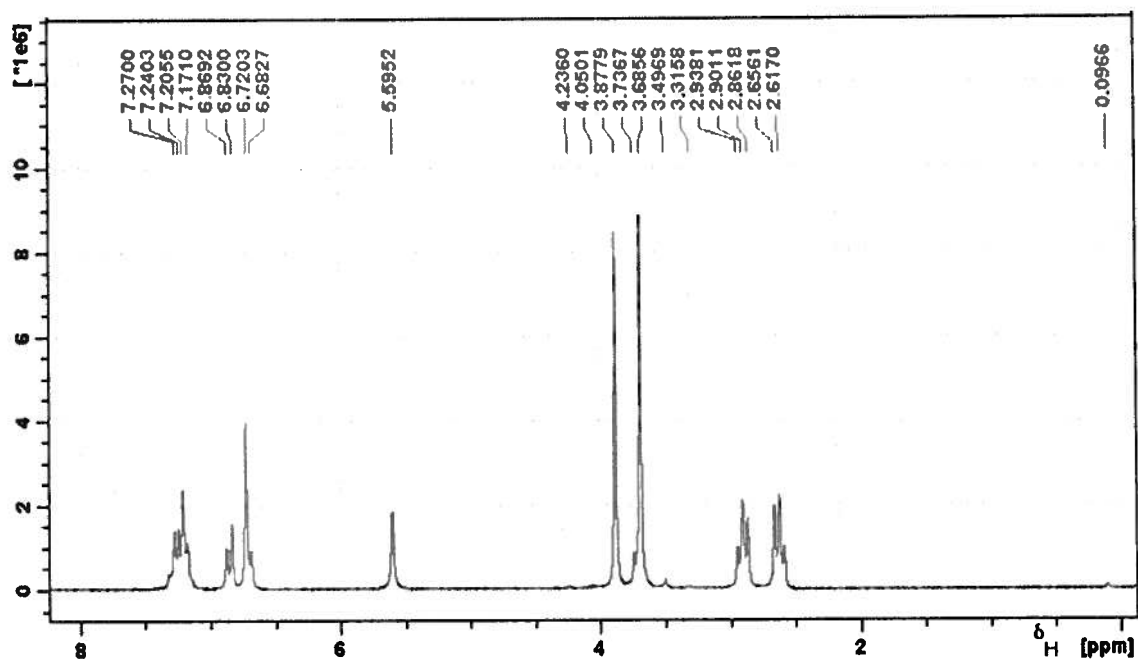
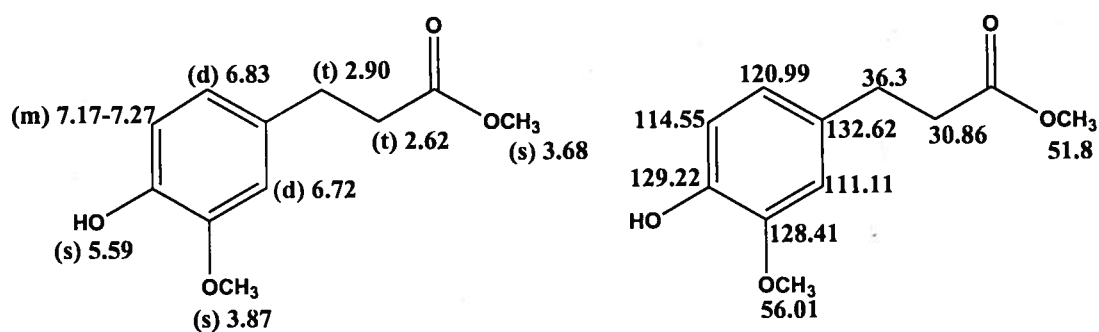


b) Caracterização dos produtos de reação por RMN

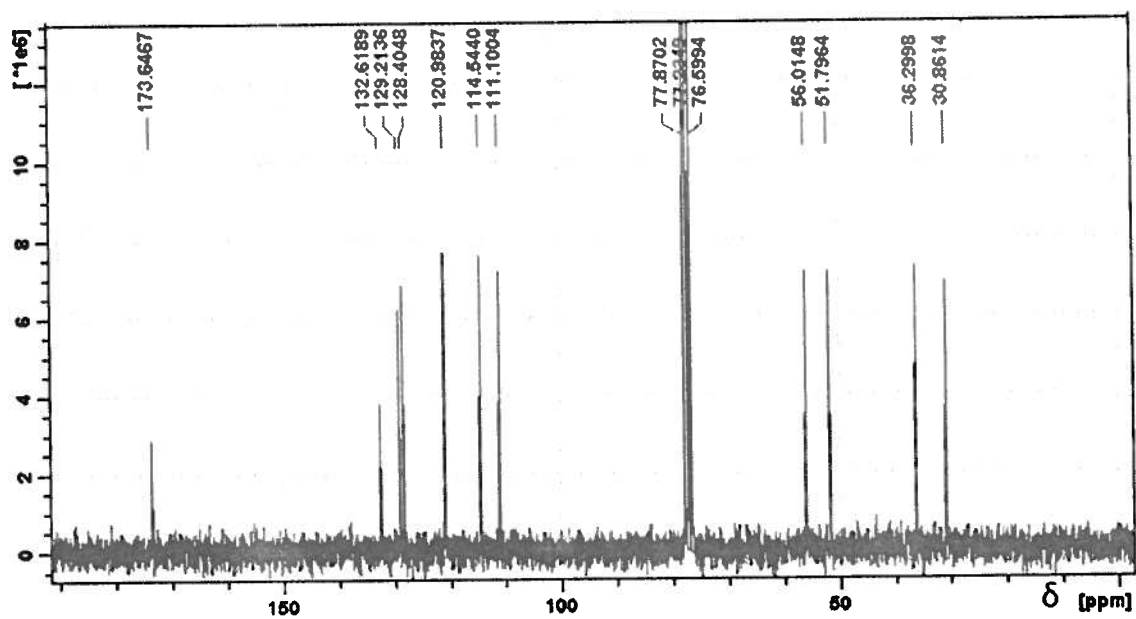
Os produtos das reações de metátese cruzada dos substratos, isoeugenol e isosafrol, foram isolados da mistura de reação por cromatografia em coluna e identificados por RMN de ^1H , ^{13}C e DEPT.

Nas Figuras I, II e III estão apresentadas as atribuições dos prótons e carbonos dos espectros de RMN de ^1H , ^{13}C e DEPT.

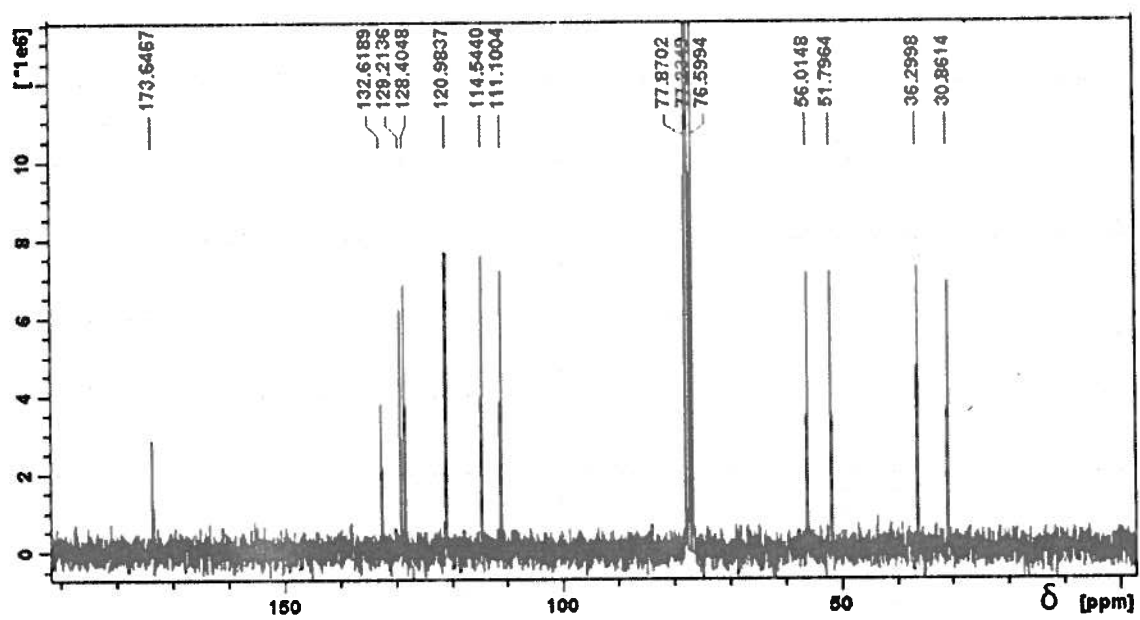
Figura I: Atribuições dos prótons e carbonos dos espectros de RMN para o produto de metátese do isoeugenol hidrogenado.



Espectro de ^1H do produto de metátese cruzada do isoeugenol hidrogenado.

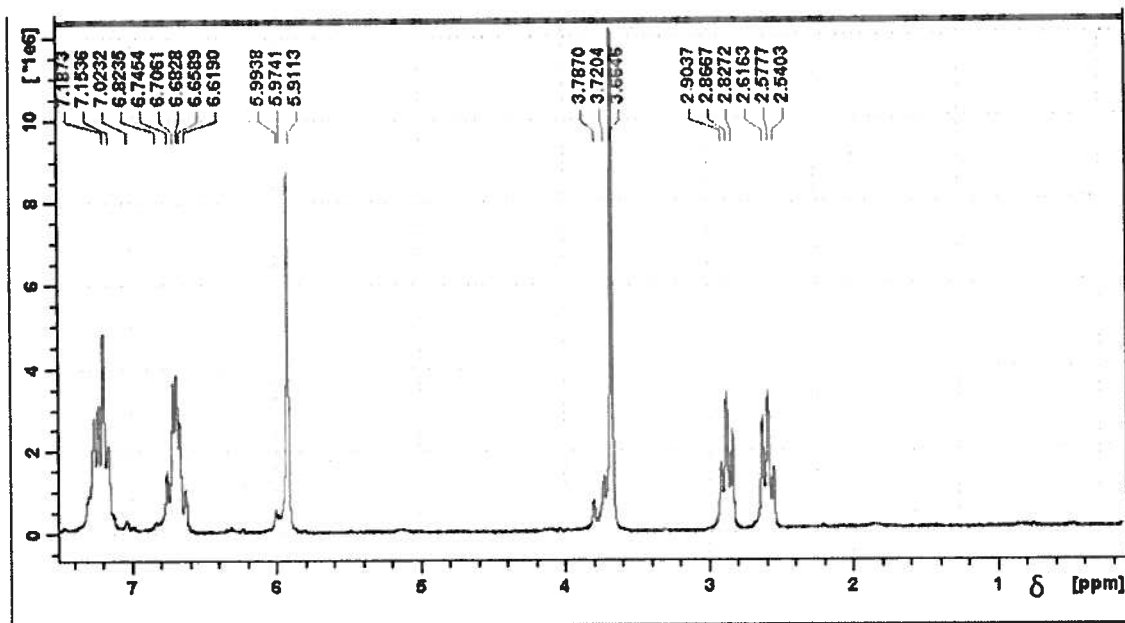
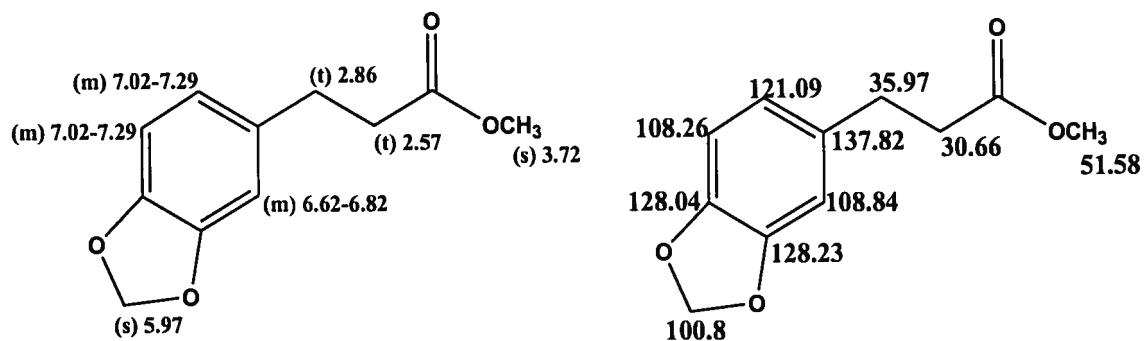


Espectro de C^{13} do produto de metátese cruzada do isoeugenol hidrogenado.

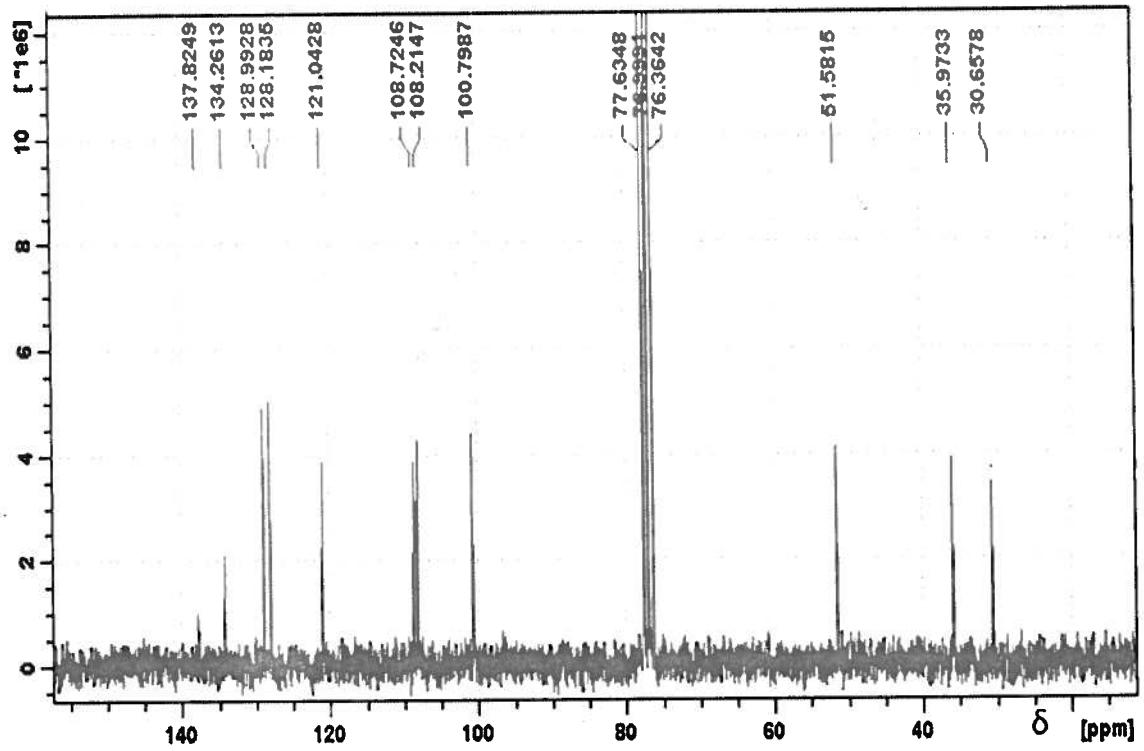


Espectro de DEPT do produto de metátese cruzada do isoeugenol hidrogenado.

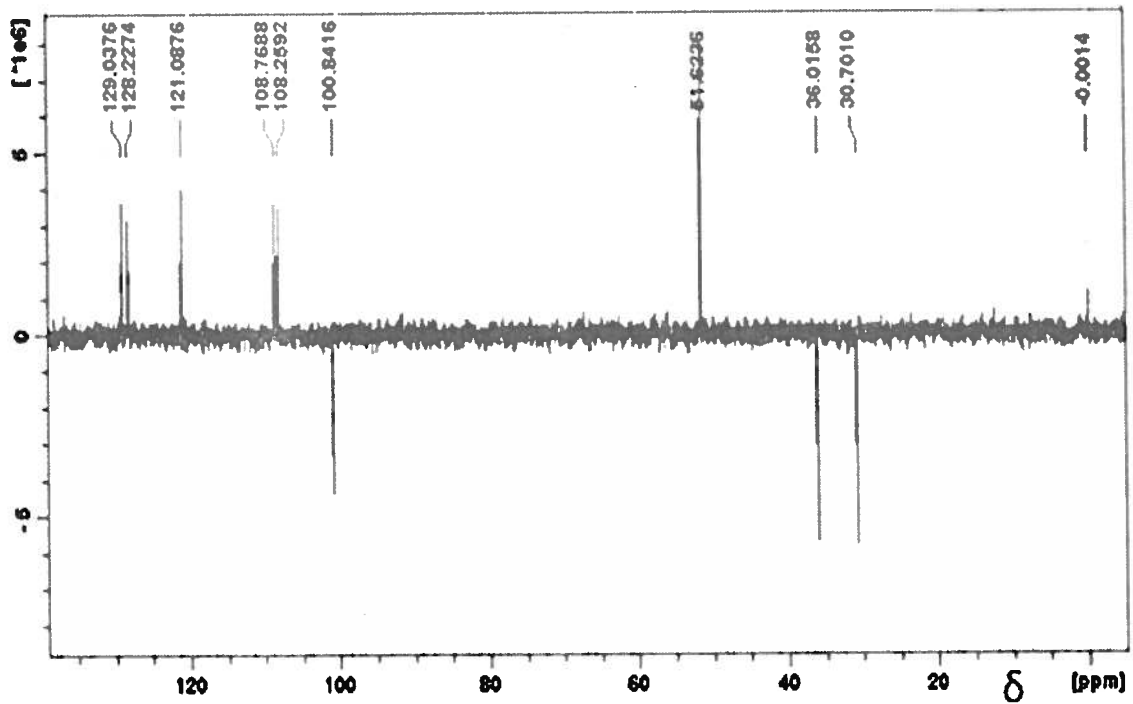
Figura II: Atribuições dos prótons e carbonos dos espectros de RMN para o produto de metátese do isosafrol hidrogenado.



Espectro de ¹H do produto de metátese cruzada do Isosafrol hidrogenado.



Espectro de ¹³C do produto de metátese cruzada do Isosafrol hidrogenado.



Espectro de DEPT do produto de metátese cruzada do Isosafrol hidrogenado

7.2 Trabalhos apresentados em congressos:

17th Internacional Symposium on Homogeneous Catalysis, Julho-2010, Wroclaw, Pôlônia

“Cross-metathesis/hydrogenation sequence to prepare analgesic intermediates from naturally occurring propenyl benzenes”

Alexandra Gonçalves Santos, Kelley C. B. Oliveira, Renata C. Nunes, Eduardo Nicolau dos Santos, Deryn Fogg.

Semana do Conhecimento e Cultura UFMG 2010, Outubro- 2010, Belo Horizonte, MG.

“Metátese cruzada/hidrogenação de olefinas propenil aromáticas: uma sequência para síntese de intermediário com atividade analgésica.”

Alexandra Gonçalves Santos, Kelley C. B. Oliveira, Eduardo Nicolau dos Santos.