



**ÁREA:** Síntese e caracterização de catalisadores e adsorventes

## Influência do catalisador na formação de diferentes produtos a partir do estragol: isomerização *versus* metátese de olefinas.

Ádny Gabrielle O. Viana<sup>1</sup>, Alexandre Diógenes Pereira, Benedito dos Santos Lima Neto<sup>2</sup>, José Luiz Silva Sá<sup>1</sup>, Francielle Alinne Martins<sup>1</sup>, Aline Aparecida de C. França<sup>1\*</sup>

Afiliação(ões) (<sup>1</sup> Universidade Estadual do Piauí, Centro de Ciências da Natureza, CEP 64002– 150, Teresina-PI, Brasil

<sup>2</sup> Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, CEP 13560-970, São Carlos-SP, Brasil)

\*E-mail: [alinecarvalhofranca@ccn.uespi.br](mailto:alinecarvalhofranca@ccn.uespi.br)

### Resumo-Abstract

O estragol é uma molécula muito utilizada por sua ação antiviral e antibacteriana, é extraído de plantas como o manjeriço. A sua estrutura molecular se dá por um anel benzeno com um grupo alila, na posição *para* ao grupo metoxila. A olefina terminal propicia um ponto de ataque não protegido, susceptível a reações de metátese de olefinas, isomerização e hidrogenação, por exemplo. O catalisador de Grubbs de 1<sup>a</sup> geração (G1) e o complexo [RuCl<sub>2</sub>(p-cimeno)]<sub>2</sub> (PC I) foram aplicados como iniciadores na metátese de olefinas do estragol, em reações por 72h, 50 °C e com razão catalisador:substrato de 1:10 mol. As condições de sínteses foram similares, com exceção da adição de de 5µL de etildiazo acetato, nas reações com PC I; para formação da ligação M=CR, espécie ativa da reação. Após o tempo de reação, os ensaios foram finalizados com a adição de 3µL de etilvinil éter, e as misturas analisadas por RMN de <sup>1</sup>H.

Os resultados divergiram em cada caso estudado, não só na quantidade de substrato convertido, mas também no tipo de produto formado. Quando G1 foi o catalisador, observou-se a formação de um dímero de estragol com cerca de 15% de rendimento. Já com PC I, o produto formado foi um isômero de posição da ligação dupla, o anetol, com cerca de 55% de rendimento. Estes foram os produtos majoritários nas reações.

A reação de metátese de olefinas depende da formação do intermediário ciclometalo butano, onde ocorre a troca entre as ligações duplas do substrato e do catalisador. Para os catalisadores utilizados neste trabalho, G1 possui a ligação M=CR formada in situ, enquanto o PC I forma a ligação em uma reação que antecede a coordenação e ativação do substrato, o que pode não ter ocorrido quando PC I foi usado. De forma que as características dos ligantes ancilares, cloreto e p-cimeno favoreceram a coordenação do substrato primeiro. Esta ativação tem como principal consequência a abstração de um hidreto do substrato, formando não a ligação M=CR, mas sim a formação de uma ligação metal hidreto (M-H), espécie ativa para a reação de isomerização de olefinas.

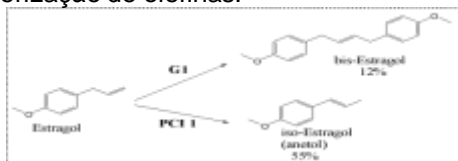


Figura 1: representações dos produtos a partir da reação com estragol com G1 e PC I



Figura 2: Espectros de RMN de <sup>1</sup>H do estragol puro (vermelho), reação com G1 (verde) e reação com PC I (azul).

Conclui-se que as características diferentes dos catalisadores estudados promoveram a formação de diferentes espécies ativas nas reações com estragol, apesar da adição de uma fonte de carbeno muito reativa como o etildiazo acetato. E que a dependência da segunda aproximação do estragol para a formação do dímero nas reações com G1, levou a um menor rendimento deste produto, influenciado especialmente pelo impedimento estérico.

**Palavras-chave:** Catálise homogênea, rutênio, estragol

### Referências

1. GRUBBS, R. H. Olefin-Metathesis Catalysts for the Preparation of Molecules and Materials. *Adv.Synth. Catal.*, v. 349, 34 – 40, 2006.

### Agradecimentos

À FAPEPI pelo financiamento da pesquisa (PRONEM EDITAL FAPEPI/ MCTIC/ CNPQ N° 008/2018).