

Hidrogenação Seletiva de Ésteres utilizando Catalisadores de Rutênio e Ósmio com Ligantes Pinça em Baixas Cargas Catalíticas

Lucas H. R. Passos^[1], Kelley C. B. de Oliveira^[1], Arthur A. de S. Almeida^[1], Víctor Martínez-Agramunt^[1,2], Dmitry G. Gusev^[3], Eduardo Peris^[2] e Eduardo N. dos Santos^{*[1]}

[1] Dr. L. H. R. Passos, Dra. K. C.B. de Oliveira, A. A. S. Almeida e Prof. E. N. dos Santos

Departamento de Química

Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)

Av. Antônio Carlos, 6627, MG 31270-901, Belo Horizonte (Brasil)

Email: nicolau@ufmg.br

[2] Dr. V. Martínez-Agramunt e Prof. E. Peris

Institute of Advanced Materials (INAM)

Universitat Jaume I (UJI)

Av. Vicente Sos Baynat s/n, CV 12071, Castellón (Spain)

[3] Prof. D. G. Gusev

Department of Chemistry and Biochemistry

Wilfrid Laurier University (WLU)

Waterloo, Ontario N2L 3C5 (Canadá)

Resumo/Abstract

RESUMO – Este estudo investiga a hidrogenação quimiosseletiva de ésteres utilizando catalisadores de rutênio e ósmio sob condições relativamente brandas. O desempenho catalítico de catalisadores comerciais de rutênio e catalisadores de ósmio sintetizados foi avaliado para a redução de ésteres em baixas cargas catalíticas sob temperaturas abaixo 120 °C e pressões inferiores a 50 bar. Entre os catalisadores, o **Ru-2** demonstrou alta eficiência na redução do octanoato de metila, alcançando um número de rotações (NR) superior a 55.000. Os catalisadores de ósmio apresentaram quimiosseletividade superior para a redução de ésteres em comparação aos catalisadores de rutênio. Destaca-se que **Os-2** exibiu maior eficiência a 60°C, demonstrando um NR superior a 35.000. Além disso, reações feitas em anisol, considerado um solvente verde, e reações sem solventes apresentaram melhores conversões e seletividades em comparação àquelas em outros solventes. Esses achados destacam o potencial dos catalisadores de rutênio e ósmio para a hidrogenação seletiva de ésteres, contribuindo para processos da química fina mais sustentáveis e para a substituição de métodos menos eficientes e prejudiciais ao meio ambiente.

Palavras-chave: hidrogenação seletiva, ésteres, rutênio, ósmio

ABSTRACT - This study investigates the chemoselective hydrogenation of esters using ruthenium and osmium catalysts under relatively mild conditions. The catalytic performance of commercial ruthenium catalysts and synthesized osmium catalysts was evaluated for the reduction of esters at low catalytic loads under temperatures below 120 °C and pressures under 50 bar. Among the catalysts, **Ru-2** demonstrated high efficiency in the reduction of methyl octanoate, achieving a turnover number (TON) greater than 55.000. Osmium catalysts showed superior chemoselectivity for ester reduction compared to ruthenium catalysts. Noteworthy is that **Os-2** exhibited the highest efficiency at 60 °C, with a TON greater than 35.000. Additionally, reactions carried out in anisole, considered a green solvent, or solvent-free presented better results as compared to other solvents. These findings highlight the potential of ruthenium and osmium catalysts for selective ester hydrogenation, contributing to more sustainable fine chemical processes and the replacement of less efficient and environmentally harmful methods.

Keywords: selective hydrogenation, esters, ruthenium, osmium

Introdução

A redução de ésteres a álcoois é um processo químico de alta relevância na química orgânica, uma vez que desempenha um papel crucial na síntese de compostos relevantes para as indústrias farmacêutica, agroquímica e de química fina.^(1,2) Tradicionalmente, essa transformação é realizada utilizando quantidades estequiométricas de hidretos metálicos, como o LiAlH_4 ,⁽³⁻⁵⁾ ou de metais alcalinos como o sódio, por meio da redução radicalar de Bouveault-Blanc.⁽⁶⁻⁸⁾ Contudo, ambos os métodos

apresentam limitações significativas, como a geração de grandes volumes de resíduos e os desafios relacionados à manipulação de reagentes altamente reativos e perigosos.^(9,10) Nesse cenário, a hidrogenação catalítica utilizando H_2 molecular desponta como uma alternativa sustentável e eficiente, destacando-se pela sua elevada eficiência atômica.⁽¹¹⁾

A hidrogenação de ésteres a álcoois é um processo amplamente utilizado na indústria química. Contudo, quando realizada por meio de hidrogenação heterogênea,

requer condições reacionais relativamente severas, com temperaturas superiores a 200 °C e pressões acima de 200 bar.^(12,13) Em contraste, a catálise homogênea mediada por complexos de metais de transição (CCMT) apresenta-se como uma alternativa promissora, permitindo a realização da reação em condições mais brandas. Diversos catalisadores baseados em ligantes quelantes, especialmente aqueles de estrutura tridentada do tipo pinça, têm sido amplamente estudados na literatura, demonstrando elevada seletividade, estabilidade e atividade, na redução de compostos carbonílicos, incluindo ésteres.^(3,14-22)

Neste trabalho, foi realizado um estudo comparativo envolvendo quatro catalisadores comerciais à base de rutênio (**Ru-1**, **Ru-2**, **Ru-3** e **Ru-4**)^(11,23,24,26) e três catalisadores à base de ósmio (**Os-1**, **Os-2** e **Os-3**)⁽²⁷⁾ na redução do octanoato de metila (**1**) e do 10-undecenoato de metila (**4**) utilizando cargas catalíticas extremamente baixas, com uma relação substrato/catalisador (S/C) de até 75.000 (Figura 1).

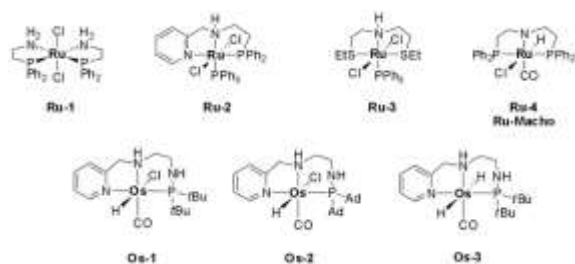


Figura 1 – Estrutura dos catalisadores com ligantes tipo pinça utilizados nas reações

Durante o processo de hidrogenação, a presença de uma base é essencial para a ativação do catalisador. A base atua como mediadora na remoção do cloro da esfera de coordenação do catalisador, permitindo a adição oxidativa da molécula de hidrogênio.⁽²⁸⁾

Além da reação de hidrogenação principal, na qual o octanoato de metila (**1**) é convertido em octanol (**2**), a presença da base favorece uma reação paralela de transesterificação entre o octanol formado e o substrato não reagido. O produto dessa reação é o octanoato de octila (**3**), que, ao final do processo, é completamente convertido em duas moléculas de octanol. (Figura 2)

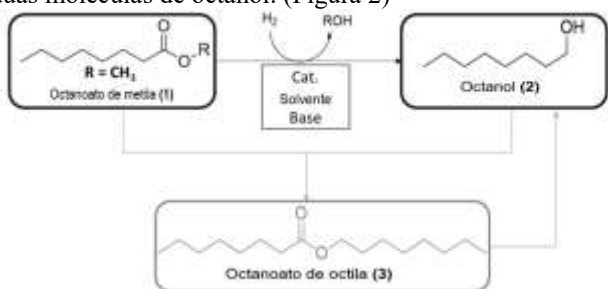


Figura 2 - Reação de hidrogenação do octanoato de metila

Além das reações com o octanoato de metila, com o intuito de avaliar a quimiosseletividade dos catalisadores de rutênio e ósmio na hidrogenação de um grupo éster frente a uma ligação dupla terminal, foram feitos testes de hidrogenação utilizando o 10-undecenoato de metila (**4**) como substrato modelo. Este substrato, além de possuir a função éster, também possui uma ligação dupla na posição ômega de sua cadeia carbônica. A hidrogenação seletiva da função éster de **4** tem como resultado a formação do 10-undecenol (**5**). Porém, pode ocorrer primeiramente a redução da ligação dupla, formando o composto **6**. Quando ambos os grupos são hidrogenados, o álcool totalmente hidrogenado (undecanol, **7**) é obtido. Como a reação ocorre em meio básico, reações de transesterificação entre o álcool formado e o substrato são observadas, resultando na formação de ésteres de 22 carbonos.

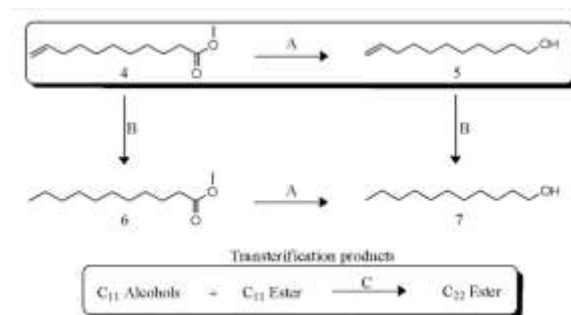


Figura 3 - Reação de hidrogenação do 10-undecenoato de metila

Experimental

Parte Experimental

Todos os experimentos e manipulações envolvendo compostos sensíveis ao ar ou à umidade foram conduzidos sob atmosfera de argônio, utilizando uma glovebox (MBRAUN UNILAB PRO) ou técnicas padrão de schlenk. As análises por cromatografia gasosa (CG) foram realizadas com amostras diluídas em tolueno, utilizando um equipamento Shimadzu GC2010 Plus com auto-amostrador, equipado com coluna polar Carbowax (30 m, 0,25 mm de diâmetro interno, 0,25 µm de espessura de filme) e detector de ionização por chama (FID). Análises qualitativas foram realizadas em um GC2010/QP2010-Pls da Shimadzu operando 70 eV. A conversão e a seletividade foram determinadas usando undecano como padrão interno.

Os solventes tetraidrofurano (THF, ≥99,9%, anidro), anisol (≥99,7%, anidro) e tolueno (≥99,8%, anidro), todos da Sigma-Aldrich.

Os compostos octanoato de metila (99%), 10-undecenoato de metila (96%) e undecano (≥99%), também da Sigma-Aldrich, foram previamente tratados com Magnesol (5% m/m) e alumina (5% m/m), aquecidos a 80 °C sob agitação vigorosa por 2 horas, e destilados em um

aparelho de destilação Kugelrohr a 2×10^{-2} mbar. Os materiais foram coletados sob atmosfera de argônio e armazenados na glovebox para evitar a formação de peróxidos. Os catalisadores **Ru-1** e **Ru-4** foram adquiridos da Sigma-Aldrich (95%) e usado como recebido. Os catalisadores de rutênio (**Ru-2** e **Ru-3**)^(24,25) e os catalisadores de ósmio (**Os-1**, **Os-2** e **Os-3**)⁽²⁷⁾ foram fornecidos pelo Prof. D. Gusev e colaboradores, sintetizados e caracterizados como descrito na literatura.

Reação de Hidrogenação

Em um ensaio típico, três frascos de 4 mL contendo uma barra magnética foram carregados com o catalisador, base, substrato, undecano e solvente dentro da glovebox. O catalisador foi o primeiro componente a ser introduzido nos frascos reacionais. Para sua adição preparou-se previamente uma solução catalítica com concentração de 1mg/mL. Em seguida, alíquotas específicas dessa solução foram pipetadas e transferidas para o interior dos frascos reacionais, garantindo a dosagem precisa do catalisador. Os frascos foram fechados com tampas dotadas de septos, que foram perfurados por uma agulha hipodérmica e colocados em uma autoclave de aço inoxidável adaptada com um bloco de alumínio para três amostras. A autoclave foi então fechada, pressurizada com hidrogênio e aquecida até a temperatura desejada em um bloco de alumínio pré-aquecido, utilizando uma chapa aquecedora com controle PID e agitação magnética. Após o tempo de reação especificado, a autoclave foi resfriada a temperatura ambiente e despressurizada lentamente em uma capela. Para neutralizar a base, adicionou-se ácido trifluoroacético (0,2 mmol) a cada frasco, e os produtos foram analisados por cromatografia gasosa.

Para verificar a reprodutibilidade, reações selecionadas (indicadas nas tabelas) foram repetidas em duplicata ou triplicata. O desvio foi inferior a 5%.

Resultados e Discussão

Hidrogenação do Octanoato de Metila

Este trabalho foi desenvolvido a partir dos resultados obtidos no trabalho de Passos e colaboradores⁽¹⁾, na hidrogenação do octanoato de metila, no qual se observou que durante os testes reacionais, o catalisador **Ru-2** apresentou elevada atividade na redução de compostos carbonílicos, em comparação com os catalisadores **Ru-1**, **Ru-3**.^(1,2) A avaliação do desempenho catalítico da redução do éster foi realizada através do estudo da variação dos seguintes parâmetros de reação: carga catalítica, uso do solvente, natureza da base e temperatura

Com o objetivo de investigar o desempenho de **Ru-2** em diferentes solventes foram realizados testes utilizando tolueno e anisol, em baixas cargas catalíticas (razão

substrato/catalisador = 50.000). O anisol apresentou o melhor desempenho, sendo possível alcançar um NR de cerca de 48.000 com uma carga catalítica de 50.000 S/C. (Tabela 1, Teste 1) Com carga catalítica inferior a S/C = 50.000, o metóxido de sódio (NaOMe, 5 mol% com relação ao substrato) foi utilizado para ativação e regeneração do catalisador **Ru-2** na hidrogenação de (**1**) em anisol. Reduzindo a carga catalítica para S/C = 60.000, foi possível alcançar um NR de 56.194 (Tabela 1, Teste 2). Com uma redução adicional da carga catalítica para S/C = 75.000, foi possível obter uma conversão de 63% e uma seletividade de 45%. (Tabela 1, Teste 3).

Além de se destacar como o solvente com maior desempenho, o anisol tem uma excelente classificação em termos de sustentabilidade de acordo com o guia GSK⁽²⁹⁾. A diferença observada na reatividade do catalisador nos diferentes solventes pode estar relacionada às suas polaridades distintas e, adicionalmente, à interação entre o solvente e o complexo catalítico. Apesar de seu papel fundamental nas reações químicas, a principal desvantagem do uso de solventes é a necessidade de etapas adicionais para sua separação. Nesse contexto, foi investigado o desempenho de **Ru-2** em reações conduzidas sem a utilização de solvente.

As reações realizadas na ausência de solvente (com o catalisador dissolvido no próprio substrato) apresentaram melhor desempenho em comparação aquelas conduzidas na presença de solvente, provavelmente devido ao aumento da taxa de reação com a concentração do substrato.⁽³⁰⁾

Nas reações de hidrogenação do octanoato de metila, utilizando o catalisador **Ru-2** com uma carga catalítica de S/C = 50.000, sob 120 °C, 50 bar de H₂ e NaOMe como base, sem solvente, foi obtida uma conversão de 96% com seletividade próxima de 89% após 24 horas (Tabela 1, Teste 4). Com base no alto desempenho catalítico na redução do octanoato de metila, a carga catalítica foi reduzida para S/C = 60.000. Mesmo com essa redução significativa, foi possível obter uma conversão de 93% e um NR superior a 55.000. Por fim, ao reduzir ainda mais a carga catalítica para S/C = 75.000, a conversão permaneceu satisfatória (81%), e foi registrado o maior NR de todo o estudo com catalisadores de rutênio, atingindo mais de 60.000. (Tabela 1, Teste 6)

Com base na observação de que as reações realizadas na ausência de solvente apresentaram melhor desempenho em comparação àquelas conduzidas na presença de solvente, foi realizado um estudo comparativo entre quatro catalisadores de rutênio (**Ru-1**, **Ru-2**, **Ru-3** e **Ru-4**) em condições sem solvente. Entre os catalisadores avaliados, **Ru-2** e **Ru-4** destacaram-se, exibindo os melhores desempenhos. (Tabela 2) Esse resultado pode ser atribuído à presença de ligantes tridentados do tipo pinça contendo fósforo na esfera de coordenação do metal, os quais conferem maior estabilidade e eficiência ao sistema catalítico. Por outro lado, o

catalisador **Ru-1** apresentou conversões extremamente baixas e desempenho insatisfatório sob condições de baixa carga catalítica. Esse comportamento provavelmente está relacionado à menor estabilidade estrutural do **Ru-1**, que possui ligantes bidentados menos robustos em comparação aos catalisadores contendo ligantes do tipo pinça.

Tabela 1 - Hidrogenação do octanoato de metila (**1**) em diferentes cargas catalíticas. ^[a]

Teste	S/C ^[b]	Conversão ^[c] (%)	Seletividade ^[c] (%)		NR ^[d]
			2	3	
1	50.000	97	90	10	48426
2	60.000	94	85	15	56194
3	75.000	63	45	55	46947
4 ^{[e][f]}	50.000	96	89	11	47922
5 ^{[e][f]}	60.000	93	80	20	55503
6 ^{[e][f]}	75.000	81	65	35	60783

Condições reacionais: ^[a] (**1**) = 4 mmol, NaOMe (5 mol%), anisol (2 mL), **Ru-2**, 120 °C, 50 bar, 24 h. ^[b] relação molar substrato/catalisador; ^[c] determinado por cromatografia a gás, ^[d] número de rotações, ^[e] reação sem solvente. ^[f] Reações feitas em triplicata. (2) - Octanol. (3) - Octanoato de octila.

Tabela 2 – Comparação entre catalisadores de rutênio com carga catalítica reduzida (1/Ru = 60.000) e sem solvente. ^[a]

Teste	Cat,	Conversão ^[b] (%)	Seletividade ^[b] (%)		NR ^[c]
			2	3	
7	Ru-1	8	1	99	4737
8	Ru-2	94	81	19	56393
9	Ru-3	36	17	83	21362
10 ^[d]	Ru-4	84	71	29	50569

Condições reacionais: ^[a] (**1**) = 4 mmol, NaOMe (5 mol%), sem solvente, S/C=60.000, 120 °C, 50 bar, 24 h. ^[b] determinado por cromatografia a gás, ^[c] número de rotações. ^[d] Reação feita em triplicata (2) - Octanol. (3) - Octanoato de octila

Além dos catalisadores de rutênio, foi realizado um estudo sobre o desempenho catalítico de três catalisadores de ósmio (**Os-1**, **Os-2** e **Os-3**). Visando continuar as reações em condições sem solvente, os testes realizados com os catalisadores de ósmio foram realizados com uma variação da carga catalítica de S/C = 20.000 até 40.000, com o objetivo de obter uma análise comparativa mais detalhada da seletividade dos catalisadores, e uma diminuição da concentração da base para 2 mol%.

Um fator relevante observado foi a influência da temperatura sobre o rendimento catalítico. Altas temperaturas demonstraram prejudicar o desempenho dos catalisadores de ósmio, possivelmente devido à

decomposição térmica do catalisador. Sendo assim, foi realizado uma diminuição na temperatura de reação de 120 °C para 80 °C, resultando em uma maior conversão para os catalisadores de ósmio. (Tabela 3). O **Os-2** apresentou um excelente desempenho a uma carga catalítica S/C = 40.000 e temperatura de 80 °C, resultando em 96% de conversão e 93% de seletividade e alcançando um NR acima de 38.000, mesmo a temperatura mais baixa.

Tabela 3 - Variação da temperatura com catalisadores de ósmio, sem utilização de solvente ^[a]

Teste	Cat	T (°C)	Conversão (%) ^[b]	Seletividade (%) ^[b]		NR ^[c]
				2	3	
11	Os-1	120	80	57	43	32143
12	Os-2		74	53	47	29436
13	Os-3		84	68	32	33685
14 ^[d]	Os-1	80	85	76	24	33923
15 ^[d]	Os-2		96	93	7	38380
16 ^[d]	Os-3		92	87	13	36993

Condições reacionais: ^[a] (**1**) = 4 mmol, NaOMe (2 mol%), sem solvente, S/C = 40.000, 50 bar, 24 h. ^[b] determinado por cromatografia a gás, ^[c] número de rotações. ^[d] Reações feitas em triplicata. (2) - Octanol. (3) - Octanoato de octila.

Ao comparar os três catalisadores de ósmio com o catalisador de rutênio mais ativo (**Ru-2**), observa-se um desempenho superior do sistema baseado em rutênio. Sob baixa carga catalítica (S/C = 60.000), o catalisador **Ru-2** apresentou maior conversão e um número de rotações (NR) superior em relação aos catalisadores de ósmio. (Tabela 4) Essa diferença de desempenho pode ser atribuída à maior estabilidade térmica do catalisador de rutênio, que mantém sua eficiência mesmo em condições de temperaturas elevadas.

Tabela 4 - Comparação entre catalisadores de ósmio e rutênio. ^[a]

Teste	Cat.	Conversão (%) ^[b]	Seletividade (%) ^[b]		NR ^[c]
			2	3	
17	Os-1	56	37	63	33430
18	Os-2	54	36	64	32614
19	Os-3	51	30	70	30377
20	Ru-2	67	48	52	40215

Condições reacionais: ^[a] (**1**) = 4 mmol, NaOMe (2 mol%), sem solvente, 120 °C, S/C = 60.000, 50 bar, 24 h. ^[b] determinado por cromatografia a gás, ^[c] número de rotações. (2) - Octanol. (3) - Octanoato de octila.

Hidrogenação do 10-undecenoato de metila (**4**)

O catalisador **Ru-2** apresentou os melhores resultados durante a redução do octanoato de metila, operando sob

baixas cargas catalíticas. Por esse motivo, foi selecionado para iniciar os estudos de redução do 10-undecenoato de metila. Com o objetivo de alcançar uma alta quimiosseletividade utilizando catalisadores de rutênio, mantendo baixas cargas catalíticas ($S/C > 20.000$), os experimentos foram conduzidos inicialmente a 80 °C, a qual foi escolhida por ser a menor temperatura entre as previamente testadas que resultou em boas conversões na redução do octanoato de metila.

Nos ensaios iniciais, utilizando **Ru-2**, com uma carga catalítica de $S/C = 20.000$, obteve-se uma conversão de 91%. (Tabela 5) No entanto, constatou-se uma elevada formação do álcool saturado (7) indicando uma baixa seletividade para a redução do grupo éster. Reduzindo-se a carga catalítica, observou-se um ligeiro aumento na quimiosseletividade para a redução do grupo éster, com maior formação do álcool insaturado (5). Contudo, essa redução na carga catalítica levou a uma diminuição significativa da conversão, além do aumento na formação de produtos de transesterificação. (Tabela 5, Teste 22)

Tabela 5 - Hidrogenação do 10-undecenoato de metila com os catalisadores em estudo. ^[a]

Teste	Cat	S/C	Conv (%)	Seletividade (%)				TON
				5	7	6	PT	
21	Ru-2	20.000	91	25	34	11	29	18230
22		40.000	67	28	9	12	50	26795
23	Ru-4	20.000	69	44	6	5	45	13711
24		40.000	35	16	2	8	73	13988
25 ^[b]	Os-1	40.000	65	44	3	3	50	26164
26 ^[b]	Os-2	40.000	92	80	4	0	16	36707
27 ^[b]	Os-3	40.000	51	27	2	4	67	20508

Condições reacionais: ^[a] (4) = 4 mmol, NaOMe (2 mol%), sem solvente, Cat, 80 °C, 50 bar, 24 h. ^[b] T = 60 °C. Reações feitas em duplicata (4) - 10-undecenoato de metila. (5) - 10-undecenol. (6) - Undecanoato de metila. (7) - Undecanol. P.T. - Produto de transesterificação

Outro catalisador de rutênio que teve um bom desempenho em baixas cargas catalíticas na redução de **1** foi o **Ru-4**. Refazendo-se as reações com razão S/C de 20.000 e 40.000 com esse catalisador, observou-se uma maior seletividade para a formação do álcool insaturado (5) frente ao catalisador **Ru-2**. A maior seletividade para a hidrogenação da ligação dupla C-O quando comparada à dupla C-C é explicada pelo mecanismo de interação de esfera externa, do tipo Noyori. A carbonila interage simultaneamente com o hidreto átomo central (Ru) e o hidrogênio ligado ao nitrogênio do ligante pinça (Figura 4).⁽²⁷⁾

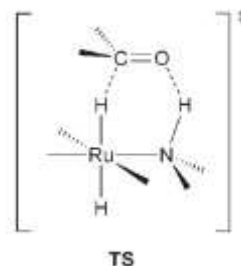


Figura 4 - Interação intermolecular do ligante pinça com uma carbonila

Dada a tendência de melhor desempenho dos catalisadores de **Os** a temperaturas menores, reações foram realizadas a 60 °C. Fica evidente que a esta temperatura os catalisadores de ósmio são mais ativos e estáveis, além de mais seletivos para a hidrogenação do grupo éster, que os de rutênio (comparar entradas 22 e 24 com as entradas 25-27).

Os catalisadores de ósmio demonstraram alta seletividade para a hidrogenação do grupo éster, destacando sua relevância na química fina para a redução seletiva de ésteres insaturados. Além disso, a seletividade foi obtida em condições de reação suaves, sem o uso de solventes, contribuindo para a sustentabilidade do processo. (Tabela 5, Testes 25, 26 e 27)

Conclusões

Concluídos os estudos de redução de compostos carbonílicos sob baixas cargas catalíticas, verificou-se que os catalisadores comerciais de rutênio (**Ru-2** e **Ru-4**) e os catalisadores de ósmio sintetizados (**Os-1**, **Os-2** e **Os-3**) apresentaram excelente desempenho na redução de ésteres sob condições brandas de temperaturas e pressão ($T < 120$ °C e $P < 50$ bar), utilizando cargas catalíticas inferiores a 0,002 mol%.

Na redução do octanoato de metila, o catalisador **Ru-2** demonstrou alta eficiência, alcançando um NR superior a 55.000. Destaca-se que as reações conduzidas com anisol, considerado um solvente verde de acordo com o guia GSK, e aquelas realizadas na ausência de solvente apresentaram conversões e seletividades superiores às de outros solventes.

Na redução do 10-undecenoato de metila, os catalisadores de ósmio exibiram excelente quimiosseletividade para a redução do grupo éster, superando os catalisadores de rutênio nesse quesito. Dentre os catalisadores de ósmio avaliados, o **Os-2** destacou-se por sua eficiência em condições brandas de reação, reduzindo o 10-undecenoato de metila a 60 °C com uma seletividade de 80% para o undecanol e mantendo uma conversão de 92%, com NR superior a 35.000.

Esses resultados reforçam o potencial de aplicação dos catalisadores de rutênio e ósmio na redução seletiva de ésteres insaturados sob condições mais brandas e sustentáveis, abrindo caminho para a utilização desses catalisadores em substituição a processos menos eficientes e mais prejudiciais ao meio ambiente utilizados no setor de química fina.

Agradecimentos

Agradecemos o apoio financeiro do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP, suportado com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula de P, D&I da Resolução nº 918/2023 ANP e da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), ao CNPq e a FAPEMIG.

Referências

- Passos LHR, Martínez-Agramunt V, Gusev DG, Peris E, dos Santos EN. *ChemCatChem*. **2023**, 15, (12).
- Dub PA, Ikariya T. *ACS Catal*. **2012**; 2, (8), 1718-1741.
- Li W, Xie JH, Yuan ML, Zhou QL. *Green Chemistry*. **2014**, 16(9), 4081-4085.
- Sheldon RA. *Chem Soc Rev*. **2012**, 41, (4), 1437-1451.
- Qu R, Junge K, Beller M. *Chem Rev*. **2023**, 123, (3), 1103-1165.
- Li JJ. *Name Reactions*. Published online **2014**, 10964.
- Expanded JILF. *Name Reactions Fourth Expanded Edition*.
- Pritchard J, Filonenko GA, Van Putten R, Hensen EJM, Pidko E. A. *Chem Soc Rev.*, **44**, (11), 3808-3833.
- Tan X, Wang Y, Liu Y, et al. *Org Lett*. **2015**, 17, (3), 454-457.
- Dub PA, Batrice RJ, Gordon JC, et al. *Org Process Res Dev*. **2020**, 24, (3), 415-442.
- Spasyuk D, Smith S, Gusev DG. *Angewandte Chemie - International Edition*. **2012**, 51, (11), 2772-2775.
- Fairweather NT, Gibson MS, Guan H. Published online **2015**.
- Pandey MK, Choudhury J. *ACS Omega*. **2020**, 5, (48), 30775-30786.
- Kuriyama W., Matsumoto T., Ogata O., et al. *Org Process Res Dev*. **2012**, 16, (1), 166-171
- Gusev technology for hydrogenation of esters, ketones and aldehydes.
- Takebayashi S., Dabral N., Miskolzie M., Bergens S. H. *J Am Chem Soc*. **2011**, 133, (25), 9666-9669.
- Ito M, Ikariya T. *Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi/Journal of Synthetic Organic Chemistry*. **2008**, 66, (11), 1042-1048.
- Touge T, Hakamata T, Nara H, et al. *J Am Chem Soc*. **2011**, 133, (38), 14960-14963.
- Clarke ML, Díaz-Valenzuela MB, Slawin AMZ. *Organometallics*. **2007**, 26, (1), 16-19.
- Balaraman E, Fogler E, Milstein D. *Efficient Chemical Communications*. **2012**, 48, (8), 1111-1113.
- Wang F, Tan X, Lv H, Zhang X. *Chem Asian J*. **2016**, 11, (15), 2103-2106.
- Zhang J, Leitun G, Ben-David Y, Milstein D. *Angewandte Chemie - International Edition*. **2006**, 45, (7), 1113-1115.
- Saudan LA, Saudan CM, Debieux C, Wyss P. *Angewandte Chemie - International Edition*. **2007**, 46, (39), 7473-7476.
- Spasyuk D, Smith S, Gusev DG. *Angewandte Chemie - International Edition*. **2013**, 52, (9), 2538-2542.
- Spasyuk D, Gusev DG. *Organometallics*. **2012**, 31, (15), 5239-5242.
- Otsuka T, Ishii A, Dub PA, Ikariya T. *J Am Chem Soc*. **2013**, 135, (26), 9600-9603.
- Spasyuk D, Vicent C, Gusev DG. *J Am Chem Soc*. **2015**, 137, (11), 3743-3746.
- Liu C, van Putten R, Kulyaev PO, Filonenko GA, Pidko EA. *J Catal*. **2018**, 363, 136-143.
- Alder CM, Hayler JD, Henderson RK, et al. *Green Chemistry*. **2016**, 18, (13), 3879-3890.
- Penido, R. G. Nunes, R. C. Santos, E. N. *Rev. Virtual de Quim.* **2022**, no prelo, 1-15.