

Síntese de 6,6-dimetil-2-vinilbiciclo[3,1,1]hepteno (vinilpinano) via modificação catalítica do β -pineno

Jesus A. Avendaño-Villarreal^{1*}, Thiago E. Cipriano da Silva¹, Fábio G. Delolo¹, Elena V. Gusevskaya¹, Eduardo N. dos Santos^{1*}

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil

*jaavillarreal@ufmg.br¹; nicolau@ufmg.br²

Resumo/Abstract

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de uma rota catalítica para a homologação do β -pineno em condições livres de solvente. O β -pineno é um composto de origem natural abundante, é também um dos principais componentes no óleo de terebintina, subproduto da indústria de celulose. Inspirando no processo industrial da Sasol Synfuels para a produção de 1-octeno a partir de 1-hepteno, propõe-se a conversão do β -pineno em 6,6-dimetil-2-vinilbiciclo[3,1,1]hepteno (vinilpinano) por meio de uma sequência de reações catalíticas: hidroformilação, hidrogenação e desidratação, realizadas em sistemas livre de solventes. O vinilpinano é um composto com potenciais aplicações na produção de polímeros e materiais optoeletrônicos ou como aditivo de combustíveis. A abordagem aqui proposta promove a valorização da biomassa oferecendo uma alternativa mais econômica e ambientalmente amigável, quando comparada com rotas tradicionais que envolvem reagentes caros e processos pouco sustentáveis. Além disso, foi explorada a funcionalização do vinilpinano por metátese cruzada com acrilatos, ampliando suas possibilidades de aplicação.

Palavras-chave: β -pineno, vinilpinano, homologação, hidroformilação, química verde.

This work presents the development of a catalytic and sustainable route for the homologation of β -pinene, a naturally abundant compound found in turpentine oils, a byproduct of the pulp and paper industry. Inspired by the industrial Sasol Synfuels process, the study proposes the conversion of β -pinene into 6,6-dimethyl-2-vinylbicyclo[3,1,1]heptane (vinylpinane) through a sequence of catalytic reactions: hydroformylation, hydrogenation, and dehydration, all carried out under solvent-free conditions. Vinylpinane is a valuable intermediate for the synthesis of polymers and synthetic materials, but its traditional production routes rely on expensive reagents or non-sustainable processes. The approach proposed here offers a more economical and environmentally friendly alternative by the valorization of biomass. Furthermore, the functionalization of vinylpinane via cross-metathesis with acrylates was explored, expanding potential applications of this product.

Keywords: β -pinene, vinylpinane, homologation, hydroformylation, green chemistry.

Introdução

O β -pineno, um monoterpreno bicíclico amplamente disponível como subproduto da destilação da terebintina oriunda da indústria de celulose, é uma matéria-prima de interesse para a obtenção de compostos de maior valor agregado. Dentre seus derivados de interesse, destaca-se o vinilpinano, um alceno funcionalizado com potencial aplicação na síntese de polímeros e intermediários químicos. No entanto, rotas sintéticas convencionais para a obtenção desse composto frequentemente envolvem reagentes caros, condições severas ou baixa seletividade (1).

Considerando que, catalisadores têm um papel crucial na indústria química e em processos ambientalmente amigáveis (Química Verde) (2,3).

Neste contexto, propõe-se uma rota catalítica e sustentável para a homologação do β -pineno, inspirada no processo industrial da Sasol Synfuels, o qual transforma

olefinas em álcoois homólogos via hidroformilação com a subsequente hidrogenação, e finalmente uma olefina com um carbono adicional via reação de desidratação de álcool (4).

A adaptação dessa abordagem ao β -pineno envolve uma sequência de três etapas: hidroformilação- hidrogenação do aldeído-desidratação do álcool, resultando assim na formação do vinilpinano (Figura 1), sendo esta última etapa realizada em fluxo contínuo em fase vapor.

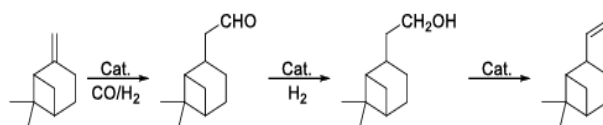


Figura 1. Esquema de homologação do β -pineno.

A proposta aqui descrita combina a abundância e acessibilidade do β -pineno com uma rota sintética inovadora e ambientalmente amigável, contribuindo para a construção de plataformas moleculares a partir de recursos renováveis.

Nossos esforços foram direcionados na otimização das condições reacionais para realizar a sequência de etapas: hidroformilação do β -pineno, hidrogenação do aldeído e desidratação do álcool, para obter o vinilpinano, sendo os processos reacionais livres de solventes. Complementarmente, foi explorada a possibilidade de funcionalizar o vinilpinano por meio de reações de metátese cruzada com acrilatos de metila e etila, abrindo novas possibilidades para a obtenção de intermediários versáteis e de interesse industrial.

Experimental

Hidroformilação do (-)- β -pineno

Em um teste catalítico padrão de hidroformilação, na caixa de luvas foi preparada uma solução contendo (-)- β -pineno, padrão interno, precursor catalítico de ródio e ligante auxiliar. A solução foi transferida ao reator usando técnicas Schlenk. Ao reator foi adaptado um transdutor de pressão acoplado a um registrador do tipo Fieldlogger com a finalidade de estabelecer o final da reação após queda e estabilização da pressão no reator. O reator foi pressurizado e aquecido em uma chapa de aquecimento e agitação magnética, equipada com uma manta de alumínio e termopar para controle de temperatura. Após finalizada a reação, o reator foi resfriado e despressurizado.

Hidrogenação de 10-formilpinano

Para a varredura dos catalisadores suportados em carbono, em um frasco de 5 mL foram adicionados o substrato, catalisador e uma barra magnética. Os frascos foram colocados dentro do copo do reator contendo um suporte de alumínio para homogeneização da temperatura interna. Em seguida, o reator foi purgado 3 vezes, pressurizado com hidrogênio e aquecido em uma chapa de aquecimento e agitação magnética, equipada com uma manta de alumínio e termopar para controle de temperatura. Após 4 h de reação, o reator foi resfriado em um banho de água e despressurizado em uma capela com exaustor.

Para a hidrogenação em escala de 128 mmol, o 10-formilpinano, catalisador e agitador magnético foram adicionados ao reator. Ao reator foi adaptado um transdutor de pressão acoplado a um registrador do tipo Fieldlogger com a finalidade de estabelecer o final da reação após queda e estabilização da pressão no reator. Em seguida, o reator foi purgado 3 vezes, pressurizado com hidrogênio e aquecido em uma chapa de aquecimento e agitação magnética, equipada com uma manta de alumínio e termopar para controle de temperatura. Após a reação ser finalizada, o reator foi resfriado e despressurizado.

Desidratação de diidronopol.

Os testes de desidratação de diidronopol (produto de hidrogenação do aldeído do β -pineno) foram realizados em sistema contínuo e heterogêneo sendo o catalisador usado em estado sólido e o substrato em fase vapor. O sistema consiste em uma coluna tubular de 1/4" (30 cm de comprimento, aço inox 316) empacotada com uma camada inicial de 4,4 g de carbeto de silício, 1,38 g de alumina e uma camada final 4,4g de carbeto de silício. As reações foram realizadas em um forno tubular (Figura 2a) equipado com termopar e controlador digital de temperatura modelo FE50RP (Figura 2b). O sistema de alimentação do substrato foi realizado com uma bomba de seringa modelo KDS 100 (Figura 2c) e conectado a uma tubulação 1/16" de aço inox 316. O controle de gás de arraste (argônio) foi realizado com um equipamento de controle de fluxo MKS tipo 247D (Figura 2d) conectado ao sistema. Em um teste padrão, o forno tubular foi aquecido até 150 °C (5 °C/min) sob fluxo de argônio e mantido por um tempo de 1 h para secagem da coluna, o reator foi então aquecido (5 °C/min) até a temperatura determinada e mantido por espaço de 1 h sob fluxo de argônio, após o período de estabilização o substrato foi injetado no sistema. Na saída do sistema foi adaptado um condensador, e o produto de reação foi analisado por cromatografia a gás.



Figura 2. Equipamentos usados em testes de desidratação do diidronopol.

Metátese cruzada de vinilpinano com acrilatos de metila e etila.

As reações foram realizadas em atmosfera inerte com uso de técnicas Schlenk. Em um balão tritubulado conectado a um condensador foram adicionados: solvente (7 mL tolueno), substrato, par de metátese (acrilato) e barra magnética. A reação foi aquecida em banho de água em uma chapa com aquecimento e agitação magnética, equipada com termopar para controle de temperatura. Uma vez alcançada a temperatura de reação, foi adicionada uma solução contendo (3 mL) do precursor catalítico de rutênio com uma bomba de seringa modelo KDS 100 (Figura 2c) com um fluxo de 1,5 mL.h⁻¹.

Resultados e Discussão

Hidroformilação do β -pineno

A hidroformilação do β -pineno é relatada na literatura com utilização de diferentes sistemas catalíticos, incluindo precursores de platina-estanho (5), cobalto (6) e, principalmente ródio, conforme destacado na Tabela 1.

No caso específico do (-)- β -pineno, a reação produz dois diastereoisômeros: o (1S,2S,5S)-10-formilpinano (isômero *cis*) e o (1S,2R,5S)-10-formilpinano (isômero *trans*), onde a designação *cis/trans* refere-se à posição relativa dos grupos dimetila no sistema bicíclico (Figura 3).

A diastereosseletividade do processo é determinada pela orientação de aproximação do catalisador à olefina: quando ocorre pela face superior ocorre a formação do isômero *trans*-10-formilpinano, enquanto a aproximação pela face inferior leva ao *cis*-10-formilpinano (Figura 3) (7).

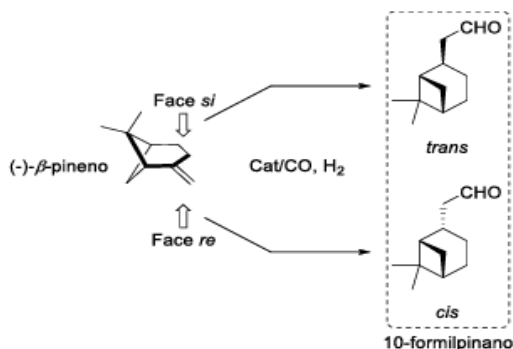


Figura 3. Hidroformilação do (-)- β -pineno: formação de diastereoisômeros do 10-formilpinano.

Fatores estéreos e eletrônicos determinam a orientação preferencial do catalisador em relação ao substrato, sendo possível modular essa seletividade por meio da introdução de ligantes auxiliares ou pelas condições reacionais. Estas variáveis já foram analisadas de forma detalhada por estudos de cálculo computacional. (7) e análises de RMN (8) (9).

Tabela 1. Referências selecionadas para hidroformilação de (-)- β -pineno:

P. Cat. ([Rh])	L (P:Rh)	P	T °C	C. % (sol, t)	R % (cis/trans)	Ref
RhCl(CO)(PPh ₃) ₂ (0,015 mol%)	PPh ₃ (100:1)	200	130	(THF, 2)	67	1
Rh ₂ CO ₁₆ (2,1 mol%)	Sem ligante	41	60	19 (DCE, 17)	19 (79/19)	2
Rh ₂ CO ₁₂ (4 mol%)	PPh ₃ (100:1)	60	125	96 (Tol, 5)	92 (94/6)	3
[Rh(COD)(OAc)] ₂ (0,75 mol%)	Sem ligante	90	100	98 (Bzn, 4)	45 (11/89)	4
	PPh ₃ (2,5:1)	90	60	55 (Bzn, 20)	44 (94/6)	
		90	100	68 (Bzn, 4)	59 (79/21)	
	TBPP (2,5:1)	90	60	99 (Bzn, 20)	81 (91/9)	
		90	100	99 (Bzn, 4)	62 (45/55)	
[Rh(COD)(bipy)]BF ₄ (0,1 mol%)	Sem ligante	80	80	99 (DCM, 24)	51 (10/90)	5

P. Cat. = precursor catalítico, L = ligante, (P:Rh) = relação fósforo:ródio, P = pressão (bar) (CO:H₂ = 1:1), C = conversão, sol = solvente, t = tempo (h), THF = tetraidrofurano, DCE = dicloroetano, Tol = tolueno, Bzn = benzeno, DCM = diclorometano, R = rendimento. Ref. 1 – (HAGEN; LEHMANN; BANSEMI, 1980), 2 – (DOS SANTOS, EDUARDO N; PITTMAN; TOGHIANI, 1993), 3 – (AZZARONI *et al.*, 1996), 4 – (BARROS *et al.*, 2003), 5 – (RIBEIRO; DONNICI; DOS SANTOS, 2006)

Neste trabalho, a hidroformilação do β -pineno foi realizada utilizando precursor catalítico de ródio [Rh(μ -OMe)(COD)]₂. Foram avaliados aspectos como a concentração do precursor catalítico de ródio, efeitos da natureza de ligantes de fósforo e sua proporção molar em relação ao ródio, influência da pressão total e pressões parciais de CO e H₂, para a otimização da cinética e seletividade paraproduto 10-formilpinano (Tabela 2).

Tabela 2. Otimização de parâmetros de hidroformilação de (-)- β -pineno.

Exp.	P:Rh	Conv. %	Rendimento %			cis/trans
			α -pineno	1(cis)	2(trans)	
1 ^c	10:1	3	3	0	0	-
2 ^d	10:1	27	0	25	2	92/8
3 ^e	10:1	82	8	68	4	93/7
4	5:1	82	10	61	7	90/10
5	40:1	89	8	75	4	95/5
6	80:1	91	8	79	4	95/5
7 ^f	80:1	97	7	87	3	97/3
8 ^g	80:1	99	7	89	3	97/3

Conv. = Conversão. ^aCondições de reação: (-)- β -pineno (32 mmol), undecano (2,37 mmol – padrão interno), precursor catalítico [Rh₂(μ -OMe)₂(COD)]₂ (2,0x10⁻³ mmol) ([Rh] = 0,0125 mol%), 60 bar (CO:H₂ = 1:1), temperatura 60 °C, 36 h. ^bDeterminado por cromatografia a gás (CG). ^cReação sem ligante. ^dReação com ligante PPh₃ (Trifenilfosfina). ^eReação com ligante TBPP = [(2,4-di-*tert*-butilphenoxy)P]. ^fReação feita à 80 bar (CO:H₂ = 1:2). ^gPrecursor catalítico [Rh₂(μ -OMe)₂(COD)]₂ (2,0x10⁻³ mmol) ([Rh] = 0,025 mol%)

Os melhores resultados foram obtidos com o ligante TBPP (tris(2,4-di-*tert*-butilfenil)fosfita) na razão molar 80:1 (ligante:ródio), temperatura de 60 °C, pressão de gás de síntese de 80 bar CO:H₂ em proporção 2:1 e concentração do catalisador de 0,025 mol% em relação ao substrato (Exp. 2, tabela 2). Nessas condições, alcançou-se conversão de 99% do β -pineno, com seletividade de 92% para o aldeído em 23 horas de reação. A razão *cis/trans* do produto foi de 97:3, demonstrando alta diastereosseletividade da reação. O produto foi isolado e purificado por destilação a pressão reduzida (0,5 mbar – 60 °C), obtendo-se o 10-formilpinano com alta pureza para uso na etapa seguinte.

Hidrogenação do 10-formilpinano

A hidrogenação de aldeídos alifáticos visando à produção de álcoois é um processo de relevância industrial, podendo ser conduzido com catalisadores homogêneos ou heterogêneos contendo metais como rutênio, ródio, cobalto e níquel (10). Em escala industrial, catalisadores heterogêneos, especialmente o Níquel Raney (11), são preferidos, embora seu uso em laboratório seja limitado devido à natureza pirofórica do reagente. Alternativas como paládio, rutênio e platina suportados em carvão ativado são geralmente empregadas para contornar essa limitação.

Com objetivo da homologação do β -pineno, os aldeídos *cis/trans*-10-formilpinano foram hidrogenados aos respectivos álcoois *cis/trans*-diidronopol (Figura 4). Para seleção do sistema catalítico ideal, avaliaram-se catalisadores de paládio, rutênio e platina (5% m/m em carvão ativado), empregando em quantidade de 5% em massa em relação ao substrato, sem uso do solvente (Tabela 3).

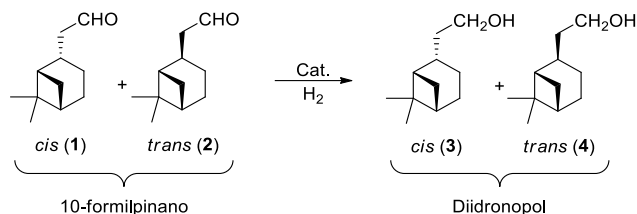


Figura 4. Hidrogenação de 10-formilpinano.

Tabela 3. Hidrogenação do 10-formilpinano^a

Exp	Catalisador	P. H ₂ (bar)	T (°C)	^b Conv. %	^b R. % (3+4)	^b cis/trans
1	Pd/C (5%wt)	20	60	9	4	94/6
2	Pd/C (5%wt)	20	80	11	5	94/6
3	Pd/C (5%wt)	40	60	9	5	94/6
4	Pd/C (5%wt)	40	80	23	9	94/6
5	Ru/C (5%wt)	20	60	52	46	94/6
6	Ru/C (5%wt)	20	80	51	34	94/6
7	Ru/C (5%wt)	40	60	86	72	94/6
8	Ru/C (5%wt)	40	80	94	71	94/6
9	Pt/C (5%wt)	20	60	21	21	94/6
10	Pt/C (5%wt)	20	80	25	25	94/6
11	Pt/C (5%wt)	40	60	42	42	94/6
12	Pt/C (5%wt)	40	80	46	46	94/6
13	Pt/C (10%wt)	40	80	98	93	94/6

Conv. = Conversão; R. = Rendimento. ^aCondições de reação: 10-formilpinano (cis/trans = 94/6) (1,5 mmol), undecano (0,15 mmol – padrão interno), catalisador 25 mg, 5 h. ^bDeterminado por cromatografia a gás (CG).

Na hidrogenação do 10-formilpinano, testaram-se pressões de H₂ (20 e 40 bar) e temperaturas (60 °C e 80 °C). O paládio mostrou baixa atividade (Tabela 3, exp. 1-4), com melhor desempenho a 80 °C e 40 bar (exp. 4), porém com baixa seletividade e formação de subprodutos não detectáveis por CG. O catalisador de rutênio destacou-se em atividade (94% de conversão a 80 °C e 40 bar, exp. 8), mas também gerou produtos secundários de alta massa molar.

O catalisador de platina apresentou a melhor seletividade para os álcoois, com conversão de 98% e rendimento de 93% em condições otimizadas (80 °C, 40 bar H₂, 15 h; Tabela 3, exp. 13). A diastereosseletividade foi mantida, e o produto final (cis/trans = 94/6) foi purificado por destilação a vácuo e utilizado em etapa subsequente de desidratação para obtenção do vinilpinano.

Desidratação de diidronopol

Nas indústrias petroquímica, a produção de olefinas como eteno e 1-octeno é comumente realizada através da desidratação de álcoois primários (etanol e 1-octanol) utilizando γ -alumina como catalisador sólido em sistema heterogêneo. O processo é realizado em reator de fluxo contínuo em temperaturas entre 300-500°C (12). Como etapa final da homologação do β -pineno, desenvolveu-se uma metodologia para desidratação do diidronopol empregando alumina comercial (Esferas, 1,0/160, código 610110, Sasol) como catalisador sólido. Foram avaliados parâmetros como taxa de alimentação do substrato, temperatura de reação e fluxo de gás de arraste, utilizando como referência condições descritas para processo de desidratação de 1-dodecanol (330°C, 1,45 g/h) (13), um

álcool primário com massa molecular similar ao diidronopol (Figura 5).

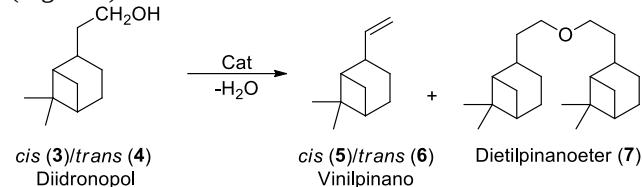


Figura 5. Esquema de desidratação de diidronopol.

Tabela 4. Desidratação de diidronopol^a

Exp	Fluxo Subs. (mL.h ⁻¹)	Fluxo Ar (mL.min ⁻¹)	T (°C)	C. %	^a Rendimento %		
					5+6 (5/6)	7	Outros
1	1,5	80	330	100	25 (72/28)	0	75
2	1,5	80	330	81	51 (86/14)	14	16
3	1,5	70	330	93	68 (87/13)	0	25
4	1,5	60	330	99	69 (88/12)	0	30
5	1,5	50	330	100	79 (88/12)	0	21
6	1,5	50	310	87	58 (92/8)	7	22
7	1,5	50	350	100	59 (88/12)	0	41
8	1,5	50	330	100	82 (88/12)	0	18
9	1,5	50	330	100	86 (88/12)	0	14

Subs. = substrato (3+4, 3/4 = 94/6) Ar = Argônio; C. = Conversão. ^aResultados determinados por cromatografia a gás.

A alumina atua como catalisador ácido contendo sítios de Brønsted e Lewis, sendo estes últimos os principais responsáveis pela desidratação (parcial ou total) dos álcoois, enquanto os sítios de Brønsted promovem reações secundárias como desidrogenação, dimerização e isomerização (14). Nos testes iniciais (Tabela 4, exp. 1), observou-se baixo rendimento do produto desejado (vinilpinano) e formação de subprodutos não identificados, atribuídos à ação dos sítios de Brønsted. Notou-se ainda alteração na diastereosseletividade dos produtos (cis/trans-vinilpinano), provavelmente devido a processos de isomerização catalisada pelo meio ácido.

Após duas horas de reação (Tabela 4, exp. 2), houve diminuição na conversão e mudança no perfil dos produtos, com aumento na formação de éter (desidratação parcial) e redução de subprodutos, possivelmente devido à desativação parcial dos sítios de Brønsted pela adsorção de água formada na reação (15). A redução do fluxo de gás de arraste (Tabela 4, exp. 3-5) aumentou o tempo de contato do substrato com catalisador, resultando em maior conversão e maior rendimento do vinilpinano, além de melhorar a diastereosseletividade.

A redução da temperatura para 310 °C (Tabela 4, exp. 6) acarretou a diminuição da conversão e aumento da formação de éter, conforme esperado, devido a menor energia de ativação da etérificação (16). O aumento para 350 °C (Tabela 4, exp. 7) levou à conversão completa, mas com menor seletividade para o produto desejado.

Nas condições otimizadas (330 °C, fluxo de argônio 50 mL/min, taxa de alimentação 1,5 mL/h - Tabela 4, exp. 9), obteve-se rendimento de 86% para vinilpinano. O produto purificado por destilação a vácuo apresentou pureza de 92% e razão diastereoisomérica cis/trans de 88/12, sendo

subsequentemente utilizado em reações de metátese cruzada.

O sistema mostrou desempenho comparável a relatos literários para álcoois primários (conversão >90%, seletividade >90% para olefinas – (14)), embora estudos adicionais sejam necessários para otimizar quimioseletividade e diastereosseletividade. Fatores como presença de água e contaminantes (17)(15) podem afetar a estabilidade do catalisador durante operações prolongadas.

Metátese cruzada do vinilpinano e acrilatos de metila

A metátese de olefinas destaca-se como uma metodologia versátil para a transformação de moléculas derivadas de fontes renováveis, como o vinilpinano obtido a partir do β -pineno. Esta reação permite a síntese de ésteres conjugados, compostos valiosos para as indústrias de fragrâncias e cosméticos (18)(19). Neste contexto, investigou-se a metátese cruzada do vinilpinano com acrilatos de metila e etila, adaptando condições previamente estabelecidas para sistemas similares (20) (Figura 6).

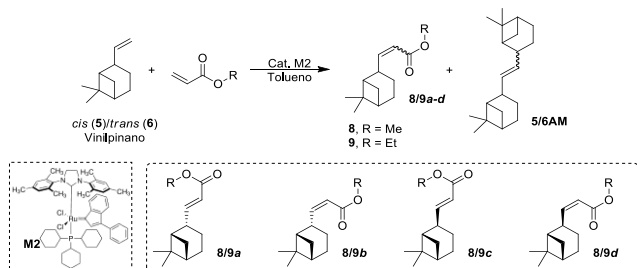


Figura 6. Esquema metátese cruzada do vinilpinano com acrilatos de metila e etila.

O desafio principal residuiu em controlar a seletividade da reação, evitando a formação do dímero, produto de autometátese (Tabela 5). Para isso, foram otimizados parâmetros-chave como concentração do catalisador e temperatura. Quando usado 1 mol% do catalisador de rutênio Grubbs M2 (Figura 6), observou-se 88% de conversão e 97% de seletividade para o éster desejado. A redução para 0,5 mol% do catalisador, mantendo excesso de acrilato, melhorou tanto a conversão (91%) quanto a seletividade (99%), efeito atribuído à inibição da autometátese pela maior proporção acrilato:catalisador (21). Contudo, concentrações muito baixas do catalisador (0,1 mol%) comprometeram a conversão, provavelmente devido à desativação precoce do catalisador por formação de intermediários Ru-alquilideno instáveis (22).

Tabela 5. Metátese cruzada de vinilpinano e acrilato de metila^a

Exp.	[Ru] (mol%)	T (°C)	Conv. (%)	Seletividade (%)	
				8 ou 9 (a/b/c/d)	5/6AM
1 ^c	[M2] 1,0	70	88	97 (82/4/12/2)	3
2 ^c	[M2] 0,5	70	91	99 (82/5/12/1)	1
3 ^c	[M2] 0,1	70	18	99 (81/5/12/2)	1
4 ^c	[M2] 0,5	50	97	98 (81/3/13/3)	2
5 ^c	[M2] 0,5	30	14	92 (82/5/8/5)	8
6 ^d	[M2] 0,5	50	93	99 (83/4/12/1)	1

Conv. = Conversão. ^aCondições de reação: vinilpinano (5+6) 0,5 mmol, ^cacrilato de metila 2 mmol, ^dacrilato de etila 2 mmol, undecano 0,5 mmol (padrão interno), tolueno 10 mL (solvente), 4h. ^bDeterminado por cromatografia a gás.

A temperatura também exerceu papel crucial: a 50°C observou-se um bom equilíbrio entre atividade e seletividade (98%), enquanto temperaturas mais baixas (30°C) reduziram drasticamente a conversão (14%) e aumentaram a formação do dímero. Esse comportamento está alinhado com estudos anteriores que demonstram a sensibilidade térmica da metátese, onde temperaturas moderadas favorecem a formação das espécies catalíticas ativas (23).

A extensão do método ao acrilato de etila confirmou sua robustez, com 93% de conversão e 99% de seletividade nas condições otimizadas. A estratégia desenvolvida não apenas maximiza a eficiência da reação, mas também minimiza subprodutos, destacando-se como uma ferramenta promissora para aplicações em química fina e sustentável.

Conclusões

Foi desenvolvida uma metodologia integrada e sustentável para a transformação do β -pineno em vinilpinano através de uma sequência de reações catalíticas de hidroformilação, hidrogenação e desidratação, todas realizadas sem solventes. O processo levou a um rendimento global de 74%, demonstrando tanto eficiência quanto alinhamento com princípios de química verde. Na etapa hidroformilação do (-)- β -pineno o produto 10-formilpinano foi obtido com 92% de rendimento e excelente diastereosseletividade (97% para o isômero *cis*) resultados superiores aos relatados na literatura, utilizando apenas 0,025 mol% de catalisador e 32 mmol de substrato em 23 horas de reação.

Na sequência o álcool diidronopol foi obtido com 93% de rendimento, mantendo a diastereosseletividade original. Esta etapa, também conduzida sem solventes, em um sistema heterogêneo e em escala ampliada (128 mmol de substrato), o que comprovou a robustez do método. A transformação final em vinilpinano foi realizada através de desidratação catalítica com γ -alumina como catalisador, resultando em rendimento de 86%.

O vinilpinano obtido foi então funcionalizado via metátese cruzada com acrilatos de metila e etila, alcançando rendimentos de 93-97% para os ésteres conjugados. Destaca-se e a síntese bem-sucedida do derivado etílico, não descrito anteriormente na literatura. Esta rota sintética representa uma abordagem inovadora para valorização do β -pineno, combinando catálise homogênea e heterogênea em condições ambientalmente favoráveis. Os produtos obtidos, particularmente o vinilpinano e seus ésteres derivados

apresentam potenciais aplicações como intermediários quirais na indústria farmacêutica, precursores para polímeros renováveis e outros insumos para química fina.

Agradecimentos

O CNPq (INCT-Catálise) e a FAPEMIG financiaram a realização do projeto. A Agência Nacional do Petróleo e Gás (ANP) concedeu bolsa de IC a T.E.C. e a CAPES a F.G.D.

Referências

1. M. Ukita; Y. Hashiota, *Journal of Synthetic Organic Chemistry*. 1975, 33, 698–701.
2. I. Delidovich; R. Palkovits, *Green Chem.* **2016**, 18, 590–593.
3. K.B. Gusmão; S.B.C. Pergher; E.N. dos Santos, *Quim. Nova* **2017**, 40, 650–655.
4. P.W.N.M. van Leeuwen; N.D. Clément; M.J.-L. Tschan, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 1499–1517.
5. E.V. Gusevskaya; E.N. dos Santos; R. Augusti; A.O. Dias; C.M. Foca, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 152, 15–24.
6. E.N. dos Santos; C.U. Pittman; H. Toghianni, *J. Mol. Catal.* **1993**, 83, 51–65.
7. V.D. Silva; E.N. dos Santos; E.V. Gusevskaya; W.R. Rocha, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 2007, 816, 109–117.
8. F. Azzaroni; P. Biscarini; S. Bordoni; G. Longoni; E. Venturini, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 508, 59–67.
9. P. Kalck; M. Urrutigoity, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2193–2200.
10. G.M. Torres; R. Frauenlob; R. Franke; A. Börner, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, 5, 34–54.
11. S. Nishimura, *Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, New York, **2001**.
12. M. Zhang; Y. Yu, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013, 52, 9505–9514.
13. C.A. Walker, *Ind. Eng. Chem.* **1949**, 41, 2640–2644.
14. R.J.J. Nel; A. de Klerk, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, 48, 5230–5238.
15. N.P. Makgoba; T.M. Sakuneka; J.G. Koortzen; C. Van Schalkwyk; J.M. Botha; C.P. Nicolaides, *Appl. Catal. A* **2006**, 297, 145–150.
16. R.J.J. Nel; A. de Klerk, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, 46, 3558–3565.
17. R. Wischert et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 14430–14449.
18. H. Bilel; N. Hamdi; F. Zagrouba; C. Fischmeister; C. Bruneau, *RSC Adv.* 2012, 2, 9584–9589.
19. J.A.M. Lummiss; K.C. Oliveira; A.M.T. Pranckevicius; A.G. Santos; E.N. dos Santos; D.E. Fogg, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 18889–18891.
20. A.G. Santos, G. A. Bailey, E. N. dos Santos, D. E. Fogg, *ACS Catalysis*. **2017**, 7, 5, 3181–3189
21. A.K. Chatterjee; T.-L. Choi; D.P. Sanders; R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 11360–11370.
22. A.K. Chatterjee; J.P. Morgan; M. Scholl; R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 3783–3784.
23. K. Yamamoto; K. Biswas; C. Gaul; S.J. Danishefsky, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 3297–3299.