

DIÊGO MORAIS CHAVES

**REAÇÕES DE ALCOÓLISE DA UREIA COM DERIVADOS DA BIOMASSA
CATALISADA POR SAIS DE ESTANHO (II)**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2016

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da
Universidade Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

C512r
2016 Chaves, Diêgo Morais, 1989-
Reações de alcoólise da ureia com derivados da
biomassa catalisada por sais de estanho (II) / Diêgo Morais
Chaves. - Viçosa, MG, 2016.
xiv, 107f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexos.

Orientador : Márcio José da Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Química orgânica. 2. Reações químicas.
3. Carbamatos. 4. Catálise. 5. Alcoóis. 6. Terpenos.
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de
Química. Programa de Pós-graduação em Agroquímica.
II. Título.

CDD 22. ed. 547

DIÊGO MORAIS CHAVES

**REAÇÕES DE ALCOÓLISE DA UREIA COM DERIVADOS DA BIOMASSA
CATALISADA POR SAIS DE ESTANHO (II)**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 22 de fevereiro de 2016.

Marcelo Henrique dos Santos

André Gustavo Sato

Márcio José da Silva

(Orientador)

Dedico este trabalho a pequena parte da população brasileira, dispostos a saírem de sua zona de conforto na busca de mais conhecimento.

“Quem busca o conhecimento e o acha, obterá dois prêmios: um por procurá-lo, e outro por achá-lo. Se não o encontrar, ainda restará o primeiro prêmio.”

Textos Islâmicos (Mohammed).

AGRADECIMENTOS

Ao espírito amigo que nunca me deixou na mão e a Deus e seus comparsas por me ajudarem a tomar as decisões, as quais tiveram uma série de consequências que me permitiram concluir mais essa etapa.

Ao Professor Márcio José da Silva, por me acolher mesmo não me conhecendo e pelos ensinamentos. Muito obrigado pela atenção, pela liberdade de discussões sobre o nosso trabalho, pela paciência e carinho com seus orientandos. A você devo respeito e admiração.

Juliana, grande amor, maior amiga e companheira. Obrigado pelo incentivo e admiração que não me deixam desistir nunca. Pela paciência com meus hábitos rigorosos para com meus compromissos do dia-a-dia. Por me ajudar a concluir mais uma etapa do que planejamos juntos. A Zeni, pela educação e amor que moldaram meu caráter, obrigado mãe. Zé Leão, Samuel e Lorrana pela boa convivência, gosto demais de vocês. Ao Samuel também por me acolher em Viçosa quando iniciei o mestrado. Aos meus tios pelos bons conselhos, obrigado pelo carinho.

Aos companheiros do LABCAT pelos momentos de apoio e conselhos, de boas risadas e novas amizades. Em especial a Armanda e Diego Mosquera pela disposição de me ajudarem sempre, me ajudaram demais durante o mestrado. Aos pós-doutorandos Milena, Natália e Ulisses pelos ensinamentos que tanto me ajudaram. Ao Prof. Fábio por me receber no programa de mestrado. Aos demais usuários do DEQ que em algum momento me ajudaram a resolver diversos problemas e empecilhos durante o curso: Jussara, Giselle, João, Wagner, Fernanda, Suélen, José Luiz, Paula, Tiago, Digão, Antônio, Jáderson, Prof. Sato, Prof. José Roberto, Prof. Róbson, Prof. Marcelo. Aos amigos da Spelunka pelos momentos de distração. Aos professores Juliana Tristão, Poliana Maia, Leandro José e Angélica de Florestal-MG, pelo apoio que me deram para continuidade de meus estudos.

A CAPES pela bolsa concedida.

Muito obrigado!

ÍNDICE

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	viii
LISTA DE ESQUEMAS E FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS E EQUAÇÕES	xii
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiv
1 Introdução geral	1
1.1. Catálise homogênea e heterogênea	2
1.2. A Reação de alcoólise da ureia	6
1.3. Carbamatos	9
1.4. Catalisadores usados na síntese de carbamatos	10
CAPÍTULO I	13
1 Objetivos	14
1.1. Objetivo geral	14
1.2. Objetivos específicos	14
2 Parte experimental	15
2.1. Reagentes	15
2.2. Procedimento geral utilizado nas reações de alcoólise da ureia pelo β -citronelol	15
2.3. Equipamentos e técnicas utilizados	16
2.3.1. Cromatografia gasosa	16
2.3.2. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier acoplada à técnica de Reflectância Total Atenuada (IV/TF-ATR) ..	17
2.3.3. Cromatografia a gás com detector espectrômetro de massas (CG- EM)	17
2.3.4. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C	18
2.4. Separação dos produtos	18
2.5. Análises quantitativas	18
2.6. Cálculos de conversão do β -citronelol e seletividade dos produtos	20
2.7. Procedimento para separação de oligômeros e do solvente da reação de alcoólise da ureia com β -citronelol	21
2.8. Síntese dos catalisadores suportados	22
2.9. Caracterização dos catalisadores suportados Sn(II)/SiO ₂	24

3. Resultados e discussões	24
3.1. Alcoólise da ureia pelo β -citronelol catalisada por Sn (II) em fase homogênea	24
3.1.1. Avaliação do tempo de reação	26
3.1.2. Avaliação da proporção molar entre os reagentes	27
3.1.3. Avaliação da do efeito da temperatura de reação de alcoólise da ureia com β -citronelol.....	32
3.1.4. Avaliação da concentração do catalisador SnCl ₂ na reação de alcoólise da ureia pelo β -citronelol.....	35
3.1.5. Avaliação do efeito da natureza do catalisador de estanho na conversão e seletividade da reação de alcoólise da ureia com β -citronelol..	36
3.1.6. Reação de alcoólise da ureia com β -citronelol sem solvente	40
3.1.7. Síntese do carbonato de β -citronila catalisada por SnCl ₂	42
3.1.8. Aumento da conversão das reações de alcoólise da ureia com β -citronelol catalisadas por SnCl ₂ em soluções de DMSO.....	43
3.1.9. Separação dos oligômeros e do solvente.....	46
3.1.10. Caracterização do carbamato de β -citronila	49
3.2. Reação de alcoólise da ureia com β -citronelol catalisada por Sn em fase heterogênea	56
3.2.1. Síntese dos catalisadores suportados Sn(II)/SiO ₂	56
3.2.2. Caracterização dos catalisadores suportados Sn(II)/SiO ₂	57
3.2.3. Avaliação do efeito do tratamento térmico e do método de preparo dos catalisadores heterogêneos.....	58
4. Conclusões e Perspectivas.....	64
5. Referências Bibliográficas.....	65
6. Produção Científica.....	70
CAPÍTULO II.....	75
1. Introdução	76
2. Objetivos	77
2.1. Objetivo principal	77
2.2. Objetivos específicos.....	77
3. Parte experimental.....	77
3.1. Reagentes	77
3.2. Procedimentos gerais, equipamentos, técnicas e separação dos produtos	78
3.3. Análises quantitativas, cálculos de conversão e seletividade.....	78

4. Resultados e discussões	78
4.1. Avaliação do Efeito do substrato na reação de alcoólise da ureia	78
4.2. Aspectos físico e químicos do processo de alcoólise da ureia por álcoois terpênicos catalisado por SnCl ₂	83
4.3. Caracterização dos produtos.....	85
5. Conclusão	96
6. Referências bibliográficas	96
ANEXOS	98

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CC = cromatografia líquida em coluna de sílica

CG /EM = cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas

CG = cromatografia a gás/ cromatógrafo a gás

DMSO = dimetilsulfóxido

dt = duplo tripleto

EM = espectrometria de massas

FID = detector de ionização em chama

IV = espectrometria na região do infravermelho

m = multiplete

m/z = razão massa/carga

M⁺ = pico do íon molecular

PE = ponto de ebulição

RMN de ¹³C = ressonância magnética nuclear de carbono-13

RMN de ¹H = ressonância magnética nuclear de hidrogênio-1

s = simpleto

t = tripleto

TEOS = tetraetilortosilicato

γ = deformação angular fora do plano

δ (em IV) = deformação angular

δ (em RMN) = deslocamento químico em relação ao TMS (tetrametilsilano)

ν = estiramento de ligação

LISTA DE ESQUEMAS E FIGURAS

CAPÍTULO I

Esquema 1: Reação de síntese de carbamato primário (MODARRESI-ALAM, NASROLLAHZADEH e KHAMOOSHI, 2008).	8
Esquema 2: Esquema das reações de decomposição (1) e (2) e alcoólise (3) da ureia (KAMINSKAIA e KOSTIC, 1998).	8
Esquema 3: Reação entre o β -Citronelol e ureia.....	14
Esquema 4: Equilíbrios envolvidos na reação de alcoólise da ureia por um álcool monohidroxilado.....	28
Esquema 5: Protonação e inativação do β -citronelol como nucleófilo.	38
Esquema 6: Propostas da ação da adição de próton à ligação dupla do β -citronelol.....	38
Esquema 7: Proposta do mecanismo de ação do SnCl_2 como catalisador na reação de alcoólise da ureia com β -citronelol (adaptado de FUJITA, YAMANISHI e ARAI, 2014; WU <i>et. al.</i> , 2014).	39
Esquema 8: Reação de alcoólise do carbamato de β -citronila com β -citronelol catalisada por SnCl_2 para formação do carbonato de β -citronila... ..	42
Esquema 9: Oligomerização do β -citronelol em condições de elevada temperatura.....	47
Figura 1: Alguns álcoois derivados de biomassa.....	2
Figura 2: Efeito do catalisador sobre a conversão dos reagentes em produtos	3
Figura 3: Exemplos de alguns carbamatos.....	10
Figura 4: Sistema utilizado para reações	16
Figura 5: Cromatógrafo a gás modelo Varian 450-GC	17
Figura 6: Cromatograma de amostra retirada durante a reação de alcoólise da ureia pelo β -citronelol, gerado pela análise no Varian 450-GC	19
Figura 7: Curvas analíticas construídas para análises quantitativas por cromatografia gasosa.	19
Figura 8: Cromatogramas das reações testes para confirmação do produto da reação entre β -citronelol e ureia ^a	26
Figura 9: Avaliação da resposta analítica do carbamto em função do tempo de reação de alcoólise da ureia com β -citronelol ^a	27
Figura 10: Curvas de conversão do β -citronelol em diferentes razões molares com ureia na presença e na ausência de catalisador SnCl_2 ^a	29
Figura 11: Comparação entre diferentes razões molares quando se tem β -citronelol em excesso ou ureia em excesso. ^a	31

Figura 12: Curvas cinéticas da reação de alcoólise da ureia com β -citronelol na presença e ausência de SnCl_2 como catalisador em diferentes temperaturas. ^a	33
Figura 13: Efeito da concentração do SnCl_2 sobre a conversão e seletividade na reação de alcoólise da ureia pelo β -citronelol. ^a	35
Figura 14: Curvas de conversão do β -citronelol durante a reação de alcoólise da ureia na presença de diferentes catalisadores. ^a	36
Figura 15: Análise de massas do ácido isociânico remanescente no sistema reacional. ^a	39
Figura 16: Comparação entre as reações branco e catalisadas de alcoólise da ureia com β -citronelol na ausência ou presença de solvente. ^a	41
Figura 17: Avaliação da conversão e seletividade para reação de alcoólise do carbamato de β -citronila com β -citronelol. ^a	42
Figura 18: Curvas cinéticas da conversão do β -citronelol em carbamato de β -citronila pela alcoólise com múltiplas adições de ureia em reações catalisadas por SnCl_2 . ^a	44
Figura 19: Curvas para estudo do efeito do fluxo de ar na a) conversão e b) seletividade da reação de alcoólise da ureia com β -citronelol na ausência ou presença do SnCl_2 como catalisador. ^a	45
Figura 20: Curva de conversão do β -citronelol na ausência de ureia. ^a	47
Figura 21: Oligômeros decantados após adição de acetato de etila a mistura reacional da reação de alcoólise da ureia com β -citronelol catalisada por SnCl_2	48
Figura 22: Comparação dos espectros IV-TF/ATR do β -citronelol e seus oligômeros.	49
Figura 23: Produto identificado da reação de alcoólise da ureia pelo β -citronelol catalisada por SnCl_2 : carbamato de 3,7-dimetiloct-6-en-1-ila (i.e. carbamato de β -citronila).	50
Figura 24: Espectro de RMN de ^1H (300,069 MHz; CD_3OD , δ_{TMS} 0,00) do carbamato de 3,7-dimetiloct-6-en-1-ila.	51
Figura 25: Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CD_3OD , δ_{TMS} 0,00) do carbamato de 3,7-dimetiloct-6-en-1-ila.	53
Figura 26: Espectro IV-TF/ATR do carbamato de 3,7-dimetiloct-6-en-1-ila.	54
Figura 27: Espectro de massas do carbamato de 3,7-dimetiloct-6-en-1-ila (I.E. 70 eV).	55
Figura 28: Catalisadores sintetizados pelo método Sol-Gel: Suporte (1), Sn(II)/SiO_2 após secagem (2) e durante a pulverização (3).	57
Figura 29: Espectros no IV dos catalisadores heterogêneos Sn(II)/SiO_2 sintetizados por diferentes métodos de preparo e submetidos a diferentes tratamentos térmicos. Obs.: Legenda única.	58
Figura 30: Curvas para estudo do efeito do tratamento térmico dos catalisadores heterogêneos sobre a conversão do β -citronelol na reação de alcoólise da ureia. ^a Obs.: Legenda única.	59

Figura 31: Catalisadores heterogêneos Sn(II)/SiO ₂ sintetizados por diferentes métodos e tratados a diferentes temperaturas.....	62
Figura 32: Suporte dos catalisadores heterogêneos Sn(II)/SiO ₂ tratados a 100 °C e outros compostos de estanho possivelmente presentes em suas estruturas. ^a	63

CAPÍTULO II

Figura 1: Álcoois derivados da biomassa alvos do trabalho e seus respectivos carbamatos primários	76
Figura 2: Curvas cinéticas dos diferentes substratos alcóolicos na reação de alcoólise da ureia na ausência de catalisador em DMSO	79
Figura 3: Curvas cinéticas dos diferentes substratos alcóolicos na reação de alcoólise da ureia catalisada por SnCl ₂ em DMSO	80
Figura 4: Alíquotas retiradas durante reação de alcoólise da ureia com Geraniol na ausência (B) e presença (A) de SnCl ₂	84
Figura 5: Variação na conversão do geraniol e seletividade do carbamato de geranila durante a reação de alcoólise da ureia catalisada por SnCl ₂ sob fluxo de ar	85
Figura 6: Produto da alcoólise da ureia pelo Geraniol ((E) - 3,7-dimetilocta-2,6-dienil carbamato) (i.e. carbamato de geranila).....	86
Figura 7: Produto da alcoólise da ureia pelo Nerol ((Z) - 3,7-dimetilocta-2,6-dienil carbamato) (i.e. carbamato de nerila).....	89
Figura 8: Produto da alcoólise da ureia pelo álcool benzílico (1-fenilmetil carbamato) (i.e. carbamato de benzila)	91
Figura 9: Produto da alcoólise da ureia pelo álcool cinâmico (3-fenilprop-2-enil Carbamato) (i.e. carbamato de cinamila)	93
Figura 10: Produto de alcoólise da ureia pelo <i>endo</i> - borneol (<i>endo</i> - 1,7,7-trimetilbicyclo[2.2.1]heptan-2-il carbamato) (i.e. carbamato de bornila).....	95

LISTA DE TABELAS E EQUAÇÕES

CAPÍTULO I

Equação 1: Cálculo de conversão do substrato	20
Equação 2: Cálculo de seletividade para o produto	20
Equação 3: Cálculo de Produtos Não Detectados	21

Tabela 1: Principais características das reações catalisadas por metais de transição em meio homogêneo e heterogêneo (DUPONT, 2000)..... 4

Tabela 2: Reagentes utilizados nos estudos da reação de alcoólise da ureia pelo β -citronelol catalisada por estanho (II) em fase homogênea e heterogênea. 15

Tabela 3: Efeito da razão molar dos reagentes na reação de alcoólise da ureia com β -citronelol na ausência de catalisador.^a 30

Tabela 4: Efeito da razão molar dos reagentes na reação de alcoólise da ureia com β -citronelol catalisada por SnCl_2 30

Tabela 5: Efeito da temperatura na reação de alcoólise da ureia pelo β -citronelol na ausência de catalisador. 34

Tabela 6: Efeito da temperatura da reação de alcoólise da ureia pelo β -citronelol catalisada por SnCl_2 34

Tabela 7: Efeito do catalisador de Sn(II) na reação de alcoólise da ureia pelo β -citronelol. 37

Tabela 8: Dados de massa e concentração dos catalisadores heterogêneos Sn(II)/ SiO_2 em diferentes tratamentos térmicos. 56

Tabela 9: Efeito do tratamento térmico e método de preparo dos catalisadores heterogêneos na reação de alcoólise da ureia pelo β -citronelol em fase heterogênea..... 61

CAPÍTULO II

Tabela 1: Avaliação do efeito do substrato alcóolico na reação de alcoólise da ureia na ausência de catalisador80

Tabela 2: Avaliação do efeito do substrato alcóolico na reação de alcoólise da ureia catalisada por SnCl_281

Tabela 3: Produtos de desidratação detectados via CG-EM para os substratos alcóolicos testados na reação de alcoólise da ureia catalisada por SnCl_283

RESUMO

CHAVES, Diêgo Morais, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, Fevereiro de 2016. **Reações de alcoólise da ureia com derivados da biomassa catalisada por sais de estanho (II)**. Orientador: Márcio José da Silva.

Carbamatos podem ser sintetizados pela reação de alcoólise da ureia por álcoois, um processo alternativo aos métodos clássicos, os quais utilizam de fosgênio, um reagente altamente tóxico e corrosivo. O uso de um catalisador eficiente pode possibilitar uma maior seletividade para os produtos desejados, e minimizar a geração de resíduos. No presente trabalho foi investigada a atividade de diferentes sais de estanho (II) na reação de alcoólise da ureia com álcoois derivados da biomassa (β -citronelol, nerol, geraniol, linalol, α -terpineol, borneol, cinamol) em fase homogênea visando à produção de carbamatos primários. Foi investigado também a atividade de catalisadores de Sn(II) suportados em sílica por diferentes processos. Diversos álcoois, com exceção dos álcoois terciários, foram convertidos em seus respectivos carbamatos. Álcoois primários foram convertidos para carbamatos em excelentes rendimentos, ao passo que o borneol (álcool secundário) e os álcoois aromáticos primários foram convertidos com rendimentos moderados. Os catalisadores de Sn(II) suportado em SiO₂ não foram mais ativos do que o SnCl₂ em fase homogênea. Desenvolvemos um processo inédito, simples, seletivo e quimioseletivo para síntese de carbamatos primários via reação de alcoólise da ureia com derivados da biomassa, utilizando SnCl₂ em soluções de DMSO. Esse processo dispensa o uso de reagentes tóxicos e corrosivos tais como o fosgênio e pressões elevadas.

ABSTRACT

CHAVES, Diêgo Morais, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, February 2016. **Tin (II) salts catalyzed urea alcoholysis reactions by derived from biomass**. Advisor: Márcio José da Silva.

Carbamates can be synthesized by urea alcoholysis with alcohols, an alternative to carbamates preparation classic methods that use phosgene, highly toxic and corrosive compound. An efficient catalyst using allows a great selectivity to desired products, reducing the wastes. In the present study we have investigated the function of different tin salts in urea alcoholysis reaction with monohydroxylated alcohols derived from biomass (β -citronellol, geraniol, nerol, linalol, α -terpineol, borneol, cinnamyl alcohol, benzyl alcohol) in homogeneous phase aiming at primary carbamates producing. We also investigated SnCl₂ activity catalysts supported on SiO₂ matrix through different processes. Several alcohols, except tertiary alcohols, were converted into their respective carbamates. Primary alcohols were converted to carbamates in excellent yields, while borneol (a secondary alcohol) and aromatic primary alcohols have been converted to moderate yields. The Sn(II) catalysts supported on SiO₂ were not more active than SnCl₂ in homogeneous phase. We have developed a unique, simple, selective and chemoselective process for synthesis of primary carbamates over urea alcoholysis reaction with derived from biomass, using SnCl₂ in DMSO solutions. This process avoids the use of toxic and corrosive reagents such as phosgene and high pressures.

1. Introdução

O aproveitamento de resíduos derivados da transformação da biomassa ou de produtos provenientes dela tem atraído nos últimos anos considerável atenção de pesquisadores, já que esses resíduos possuem grande potencial para produção de derivados de química fina e combustíveis renováveis, os quais constituem alternativas ao uso de derivados do petróleo (CORMA, IBORRA E VELTY, 2007). Derivados da biomassa, na sua forma natural ou após sofrerem uma transformação química, são matéria prima economicamente viável devido ao baixo custo e origem renovável.

Os monoterpenos são compostos de ocorrência natural, renováveis e abundantes em nosso País, sendo então uma matéria prima de baixo custo. Tem geralmente aroma agradável, e estão presentes na maioria das plantas, sendo os principais componentes dos óleos essenciais (SELL, 2006). Monoterpenos são também sub-produtos da produção de celulose, principalmente o α e β -pineno, os quais são gerados durante o processo de polpação Kraft (YOO e DAY, 2002).

Por essas características monoterpenos são atrativos para a indústria de química fina e alimentos (GALLEZOT, 2007; CHAPUIS, C. e JACOBY, D., 2001; PYBUS e SELL, 2001). Derivados de monoterpenos oxigenados (monoterpenoides) são importantes na produção de fármacos, defensivos agrícolas e compostos biologicamente ativos (LENARDÃO *et. al.*, 2007; DA SILVA, DE OLIVEIRA e DA SILVA, 2009; MICHEL *et. al.*, 2001). Em especial, álcoois terpênicos tais como o β -citronelol e geraniol são matérias primas nas indústrias de fragrâncias, agroquímicos e farmacêutica (DA SILVA *et. al.*, 2013; DA SILVA, JULIO e DOS SANTOS, 2015).

Além de serem subprodutos da celulose, os álcoois aromáticos benzílico e cinamílico estão presentes em óleos essenciais e em diversas plantas. Dentre diversas aplicações, estes álcoois são utilizados como flavorizantes (BURDOCK, G. A., 2005).

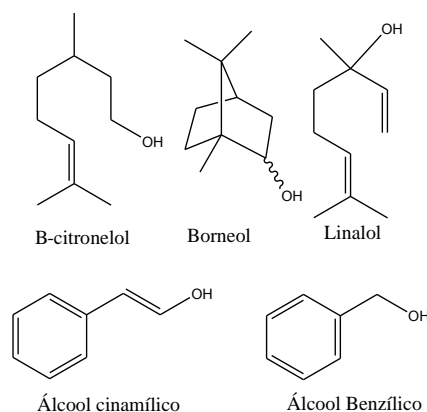


Figura 1: Alguns álcoois derivados de biomassa.

É desejável que a conversão de derivados da biomassa em produtos de maior valor agregado seja realizada via processos catalíticos menos poluentes, seletivos e de baixo custo (BHADURI, S.; MUKESH D., 2000).

1.1. Catálise homogênea e heterogênea

Nos últimos tempos muito tem se falado nos princípios da química verde e sabe-se que a catálise possui um papel fundamental para o cumprimento destes princípios (ANASTAS, P. T. *et. al.*, 2001). Um processo catalítico eleva a eficiência da reação através de parâmetros tais como seletividade e rendimento, possibilitando condições mais brandas e redução na quantidade de resíduos gerados. Isto leva a redução nos custos de operação de uma planta industrial e minimiza os danos ambientais oriundos do processo (SHELDON, 2000; DUPONT, 2000; DA SILVA, 2004).

Um catalisador é capaz de fornecer um caminho alternativo para a reação sem que o equilíbrio seja alterado. Neste caminho, a energia de ativação é menor (EA), o que reduz o tempo para que o equilíbrio seja alcançado (Figura 2). Neste processo denominado “catálise” o catalisador não é consumido ao final da reação (BHADURI, S.; MUKESH D., 2014), podendo ser reutilizado em um novo ciclo catalítico. Existem estimativas de que, em mais de 75% de todas as transformações químicas existentes na indústria e 90% dos novos processos desenvolvidos em escala de laboratório envolvam o uso de catalisadores metálicos, sendo os metais de transição os mais amplamente utilizados (BHADURI, S.; MUKESH D., 2000).

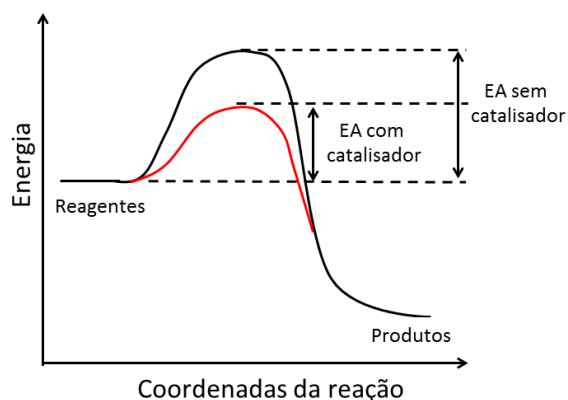


Figura 2: Efeito do catalisador sobre a conversão dos reagentes em produtos.

A presença de um catalisador pode alterar a natureza dos produtos, mudando a seletividade da reação. Por ocorrer via um caminho onde a energia de ativação é menor, um processo catalítico pode ser mais economicamente viável, devido às condições mais brandas de reações. A maior seletividade reduz gastos na purificação e separação dos produtos (BHADURI, S.; MUKESH D., 2014).

Cerca de 90 % dos processos catalíticos industrialmente usados são baseados em catálise heterogênea, principalmente aqueles que envolvem “comodities” como matéria prima (CHATURVEDI, 2012). Entretanto, a catálise homogênea tem grande importância na geração de produtos de química fina, fármacos e agroquímicos, dentre outros, devido à alta seletividade que estes processos oferecem.

Tabela 1: Principais características das reações catalisadas por metais de transição em meio homogêneo e heterogêneo (DUPONT, 2000).

Característica	Homogênea	Heterogênea
Composição do catalisador e natureza dos sítios ativos	Moléculas discretas com sítios catalíticos bem definidos	Entidades moleculares não-discretas e sítios catalíticos não bem definidos
Determinação do mecanismo reacional	Relativamente fácil através do emprego de técnicas clássicas espectroscópicas	Muito difícil
Propriedades do catalisador	Facilmente modificável, baixa estabilidade térmica, atua em condições reacionais brandas	Difícilmente modificável, baixa seletividade, termicamente robusto
Separação dos produtos e reciclagem do catalisador	Geralmente muito difícil ou impossível	Geralmente fácil e direto
Problemas difusionais	Geralmente não são importantes	Podem ser limitantes no processo
Reprodutibilidade	Elevada	Relativamente baixa

Na catálise heterogênea o catalisador (geralmente sólido) e reagentes (líquidos ou gases) estão em fases diferentes. Na catálise homogênea, reagentes e catalisadores estão presentes na mesma fase. Diferenças entre os dois tipos de processos são descritos na Tabela 1.

Existem muitas técnicas espectroscópicas relativamente simples que fornecem informações precisas sobre catalisadores homogêneos, permitindo que esses sejam bem caracterizados em termos de sua composição química e estrutura. Por outro lado, técnicas disponíveis para estudar adsorção em superfícies sólidas (mecanismo que opera na catálise heterogênea) são mais complexas e frequentemente menos inequívocas (BHADURI, 2014). Isto faz com que seja vantajoso estudar catalisadores em fase homogênea líquida antes de se estudá-los em fases heterogêneas sólido/líquido.

Na catálise heterogênea as reações acontecem por meio da adsorção dos reagentes aos sítios ativos do material, os quais se localizam nas

superfícies externas ou internas de poros e/ou cavidades. Então para um melhor desempenho é importante que estes materiais possuam uma elevada área superficial (i.e. alta porosidade) para se alcançar uma melhor distribuição dos sítios ativos. Os catalisadores heterogêneos são frequentemente preferidos na indústria por serem facilmente separados do meio reacional após a reação (NØRSKOV *et. al.*, 2014). A fácil separação do catalisador, possibilita seu reuso, minimiza contaminações dos produtos além de gerar menos efluentes.

Os catalisadores heterogêneos são frequentemente encontrados como nanopartículas estabilizadas num suporte adequado ou na forma de materiais porosos com grande área superficial interna (NIEMANTSVERDIET e SCHLÖGL, 2013). Catalisadores metálicos podem ser suportados nos materiais adequados por diversas técnicas, dentre as quais se destacam a impregnação úmida e seca, a precipitação do metal (dopante) sobre um suporte e o método sol-gel (ZHONG , 2013; GONZALEZ, LOPEZ e GOMEZ, 1997).

O método sol-gel é um processo importante para o preparo de diversos tipos de materiais porosos aplicados a diversos campos da ciência e tecnologia. O processo possibilita a formação de sólidos porosos com baixa densidade e elevada área superficial. Neste processo, um precursor, normalmente um alcóxido (i.e. tetraetilortosilicato) é misturado a um solvente apropriado formando-se um sol (uma suspensão coloidal). O alcóxido sofre reações de hidrólise por água e reações de condensação, as quais levam a formação de um gel (etapa de gelificação). O gel formado é constituído por uma rede sólida ramificada. O líquido que preenche o sistema poroso pode ser removido do material por secagem simples e o material resultante se assemelha a vidro. Quando se usa secagem simples o gel seco é chamado xerogel. Os precursores mais empregados são o tetraetilortosilicato (TEOS) e tetrametilortosilano (TMOS) (GONZALEZ, LOPEZ e GOMEZ, 1997; BATISTA, A., 2013).

1.2. A Reação de alcoólise da ureia

A literatura descreve uma grande variedade de métodos de síntese de carbamatos, tais como carbonilação redutiva de compostos nitroaromáticos, carbonilação oxidativa de aminas, uso de carbonatos ou bicarbonatos, reações com CO_2 utilizando ditiocompostos e reações de rearranjo de Hoffmann, Curtius ou Lossen, dentre outros processos (CHATURVEDI, 2012). Todavia, apesar de alcançarem bons rendimentos, muitos destes procedimentos requerem longos tempos de reação, usam reagentes com alta toxicidade ou reagentes e/ou catalisadores de elevado custo. A título de exemplo, encontram-se na tabela 2 esquemas representando alguns dos métodos de síntese de carbamatos presentes na literatura.

Dentre as técnicas mais utilizadas na produção de carbamatos está o uso de fosgênio (fosgenação de aminas), amplamente empregado na produção comercial de uretanas. Fosgênio (CCl_2O) é um reagente altamente tóxico. Devido à preocupação mundial com processos que sejam ambientalmente menos poluentes, diversas legislações mais rigorosas tem forçado o desenvolvimento de métodos alternativos que utilizem de reagentes mais seguros (GUPTE, SHIVARKAR e CHAUDHARI, 2001).

Um método de síntese de carbamatos atrativo é a utilização de dióxido de carbono, devido sua natureza atóxica, mas deve ser usado sob altas pressões (GUPTE, SHIVARKAR e CHAUDHARI, 2001). No entanto, o uso de CO_2 não é uma alternativa viável para produção industrial em grande escala, porque requer quantidades estequiométricas de reagentes para estabilizar intermediários do processo (i.e. ânion carbamato), além de gerar sais como subprodutos, os quais devem ser descartados ao fim dos processos (YOSHIDA, HARA e OKUYAMA, 2000). Outra limitação destes métodos é que não são capazes de produzir carbamatos primários (MODARRESI-ALAM, NASROLLAHZADEH e KHAMOOSHI, 2008).

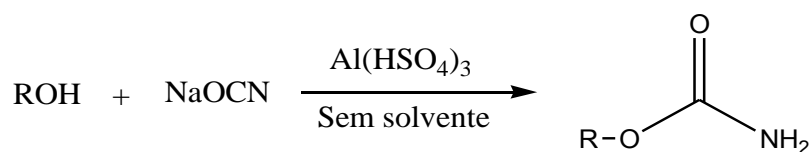
Tabela 2: Métodos de síntese de carbamatos.

Método de preparo	Exemplo de reações ^a
Fosgenação	$R_1NH_2 + X-C(=O)-X + R_2OH \longrightarrow R_1NH-C(=O)-OR_2$ <p style="text-align: center;">X = Cl ou OCl₃</p>
Carbonilação reductiva de compostos nitroaromáticos	$L_nM=N-Ar \xrightarrow{CO, R'OH} \begin{matrix} NH-Ar \\ \\ L_nM \\ \\ COOR' \end{matrix} \xrightarrow{CO} Ar-NH-C(=O)-OR_2 + L_nMC=O$
Carbonilação oxidativa de aminas	$R_1NH_2 + CO + HOR_2 + 1/2 O_2 \xrightarrow{\text{cat. metálico}} R_2O-C(=O)-NHR_1$
Uso de carbonatos/bicarbonatos metálicos/não metálicos	$\begin{matrix} R_1 \\ \\ NH \\ \\ R_2 \end{matrix} + R_3X \xrightarrow[\text{K}_2\text{CO}_3]{(n\text{-Bu})\text{NHSO}_4^{\oplus}} \begin{matrix} R_1 \\ \\ N-C(=O)-OR_3 \\ \\ R_2 \end{matrix} + \begin{matrix} R_1 \\ \\ N-R_3 \\ \\ R_2 \end{matrix}$
Uso de ditiocompostos	$\begin{matrix} R_1 \\ \\ N-C(=O)-SR \\ \\ R_2 \end{matrix} + ROH \xrightarrow{Et_3N} \begin{matrix} R_1 \\ \\ N-C(=O)-OR \\ \\ R_2 \end{matrix}$
Rearranjo de Hoffmann	$R-C(=O)-NH_2 \xrightarrow[\text{KOH, MeOH}]{\text{PhI(OAc)}_2} R-NH-C(=O)-OMe$
Rearranjo de Curtius	$R-C(=O)-N_3 \xrightarrow{\Delta, \text{ Curtius}} [R-N=C=O] \xrightarrow{R'OH} RHN-C(=O)-OR'$
Rearranjo de Lossen	$R-C(=O)-NH-OH \xrightarrow{\text{Lossen}} [R-N=C=O] \xrightarrow{R'OH} RHN-C(=O)-OR'$
Uso de cianatos	$ROH + NaOCN \xrightarrow[60-70^\circ\text{C}]{\text{cat. ácido}} RO-C(=O)-NH_2$
Uso de CO ₂	$R-NH_2 + CO_2 \rightleftharpoons R-NH-COOH$

^aEsquemas adaptados de CHATURVEDI (2012).

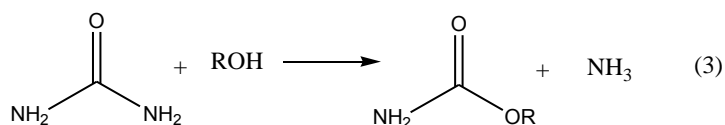
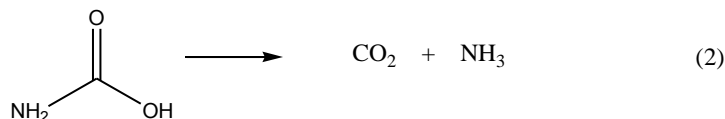
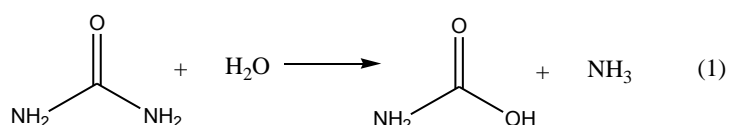
Modarresi-Alam e colaboradores conseguiram sintetizar carbamatos primários em bons rendimentos usando Al(HSO₄)₃ como catalisador e NaOCN como fonte de nitrogênio sem o uso de solventes (MODARRESI-

ALAM, NASROLLAHZADEH e KHAMOOSHI, 2008). Entretanto o cianato de sódio é um reagente de custo elevado quando comparado a reagentes utilizados em outros métodos, tais como ureia.



Esquema 1: Reação de síntese de carbamato primário (MODARRESI-ALAM, NASROLLAHZADEH e KHAMOOSHI, 2008).

Uma boa alternativa para substituir o fosgênio na produção de carbamatos primários é a hidrólise da ureia, um reagente atóxico de grande disponibilidade comercial, de baixo custo, e que pode ser útil na síntese de carbamatos. A hidrólise decompõe a ureia em CO_2 e NH_3 (Esquema 2).



Esquema 2: Esquema das reações de decomposição (1) e (2) e alcoólise (3) da ureia (KAMINSKAIA e KOSTIC, 1998).

Álcoois são potenciais nucleófilos para a clivagem das ligações C-N na ureia, podendo formar carbamatos, os quais são mais estáveis do que o ácido carbâmico, não se decompondo facilmente (KAMINSKAIA e KOSTIC, 1998) (Esquema 2-3).

A alcoólise da ureia para formação de carbamatos primários pode também ser chamada de carbamoilação, termo que representa a mesma reação para formação dos carbamatos primários, se referindo entretanto a adição do grupo carbamoila ($\text{H}_2\text{N-CO-}$) ao substrato alcóolico da reação (LOUDON, 2002).

A produção de carbamatos via alcoólise da ureia vem sendo alvo de diversos pesquisadores (MICHEL *et. al.*, 2001; KAMINSKAIA e KOSTIC, 1998; LOUDON, 2002). Alguns processos demandam longos tempos de reação (i.e. 17h) (ARESTA, M. *et. al.*, 2004). Devido à deslocalização de elétrons na molécula de ureia, ela se torna um eletrófilo fraco, o que diminui a sua reatividade e exige o uso de temperaturas elevadas aliado ao uso de catalisadores.

Embora haja muitos relatos para alcoólise da ureia com álcoois de cadeia curta, especialmente a síntese de metil e ou etilcarbamatos, existem poucas referências à síntese de carbamatos terpênicos a partir desta reação (ARESTA, M. *et. al.*, 2004; KAMINSKAIA e KOSTIC, 1998).

1.3. Carbamatos

Carbamatos ou uretanos representam uma classe estável de compostos derivados do ácido carbâmico ($\text{NH}_2\text{-COOH}$) com os grupos carboxila e/ou amino substituídas, sendo então caracterizados pela presença do grupo cianato (i.e. -OCON-), podendo ser descritos como ésteres do ácido carbâmico.

Embora menos tóxicos quando comparados a outros pesticidas (i.e. organofosforados), carbamatos podem ser extremamente tóxicos, e são responsáveis por diversos casos de envenenamento (GUPTA *et. al.* 2006). O carbamato de etila, por exemplo, é um agente carcinogênico indesejado em aguardentes (SOBRINHO *et. al.* 2009). O carbofurano e o aldicarb são exemplos de carbamatos altamente tóxicos. Este último é o principal componente do “chumbinho” usado ilegalmente como raticida no Brasil.

Por outro lado, carbamatos orgânicos são compostos amplamente usados na indústria química para produção de commodities tais como poliuretanos e agroquímicos, como pesticidas, herbicidas, fungicidas, inseticidas, moluscicidas etc. (ARESTA, M.; DIBENETTO, A.; QUARANTA, E., 1998; ECOBICHON, 2001).

Carbamatos são também usados em menor escala como produtos de química fina, como intermediários para produção de drogas na indústria farmacêutica (RAY, PATHAK e CHATURVEDI, 2005), em síntese orgânica como grupos protetores de amins (DANGERFIELD, TIMMER e STOCKER, 2009; WUTS e GREENE, 2007) e na produção de carbonatos orgânicos (ARESTA, M. *et. al.*, 2004).

Devido a propriedades medicinais e biológicas assim como técnicas combinatórias na descoberta de drogas, carbamatos também possuem importância na preparação de moléculas-modelo para bibliotecas (WARRASS, WIESMIILLER e JNG, 1998).

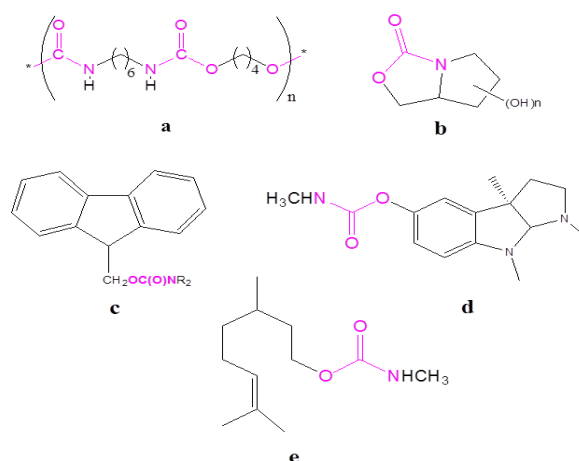


Figura 3: Exemplos de alguns carbamatos: a) Poli(tetrametilenohexametileno uretano), Spandex® ou Perlon®, um poliuretano, b) carbamato cíclico intermediário na síntese de pirrolidinas polihidroxiladas, c) Fmoc-NR₂ - grupo protetor de amins, d) fisostigmina, droga anti-Alzheimer e e) *N*-metilcarbamato de 3,7-dimetil-6-octen-1-ila, atividade moluscicida quando sinergizado com PBO (butóxido de piperonila).

1.4. Catalisadores usados na síntese de carbamatos

Vários catalisadores têm sido usados na reação de alcoólise da ureia para a síntese de carbamato de amido, tais como ácidos minerais e seus sais (i.e. H₃PO₄, HNO₃, H₂SO₄, NH₄SO₄, NH₄SO₃, MgSO₄) (KHALIL *et. al.*, 2002).

Catalisadores ácidos de Lewis (i.e. ZnCl_2), óxidos (i.e. PbO) e zeólita (i.e. HY modificada com KNO_3) tem também sido uteis na produção de metil-*N*-fenilcarbamatos (FEI QIN *et. al.*, 2008). Por outro lado, sólidos ácidos de Lewis (i.e. cloretos e/ou acetatos de Fe, Ni, Cu, Zn e Sc) foram recentemente usados como catalisadores na síntese de dimetilcarbonato e dietilcarbonato (ARESTA, 2004).

Catalisadores de Sn(IV) em fase heterogênea foram usados na síntese direta de (3-oxobutanil)carbamatos *N*-substituídos a partir de aminas primárias (RAJE, BHAT e SAMANT, 2005). Complexos organoestânicos (i.e. Bu_2SnO e Me_2SnCl_2) foram catalisadores na síntese de metil e etilcarbamatos *N*-substituídos a partir de aminas, álcoois e CO_2 (ABLA, M.; CHOI, J-C; SAKAKURA, T, 2001). Dibutilmaleato de Sn(IV) foi usado como catalisador na reação de transcarbamoilação para formar carbamatos primários e secundários (ICHIKAWA *et. al.*, 2010).

Carbamatos de álcoois terpênicos tais como geraniol e β -citronelol, apresentam alta atividade moluscicida quando sinergizados com butóxido de piperonila, e há relatos de sua síntese reagindo-se os álcoois terpênicos com isocianato de metila na presença de quantidades catalíticas de trietilamina (RADWAN *et. al.*, 2008).

A literatura não descreve o uso de catalisadores de Sn(II) em reações de alcoólise da ureia com álcoois derivados da biomassa para formar carbamatos, o alvo deste trabalho. Entretanto, catalisadores de Sn(II) têm sido utilizados com sucesso em reações de esterificação e acetalização de álcoois (FERREIRA, CARDOSO e DA SILVA, 2012; DA SILVA, JULIO e DOS SANTOS, 2015).

O SnCl_2 é um catalisador ácido de Lewis, estável ao ar e água, pouco corrosivo e comercialmente disponível (FERREIRA, CARDOSO e DA SILVA, 2012; MENEZES, GUIMARÃES e DA SILVA, 2013). Por ser sólido quando puro, o SnCl_2 apresenta a vantagem de poder ser facilmente separado dos produtos por destilação simples.

Neste trabalho foi investigada a atividade de sais de Sn(II) como catalisadores na alcoólise da ureia com β -citronelol, para produção de

carbamatos primários em condições homogêneas, utilizando-se DMSO como solvente.

No Capítulo I, foram avaliados os efeitos dos principais parâmetros de reação na conversão e seletividade dos produtos da alcoólise da ureia com β -citronelol em fase homogênea. O sal de Sn(II) mais ativo foi suportado em sílica por quatro métodos diferentes e usado em condições de reação heterogênea. No Capítulo II, foi estendido o escopo da reação em fase homogênea para outros álcoois derivados da biomassa (i.e. álcoois terpênicos e aromáticos).

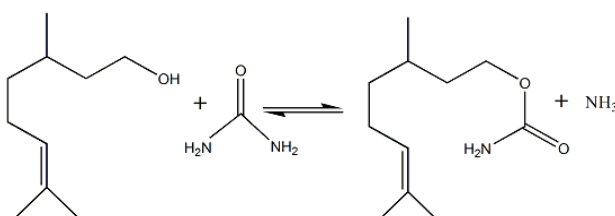
CAPÍTULO I

Síntese do Carbamato de β -citronila por alcoólise da ureia com β -citronelol catalisada por cloreto de estanho (II) em fase homogênea e heterogênea

1. Objetivos

1.1. Objetivo geral

Desenvolver um processo de síntese do carbamato β -citronila via reação de alcoólise da ureia catalisada por sais de Sn(II) em fase homogênea e heterogênea.



Esquema 3: Reação entre o β -Citronelol e ureia.

1.2. Objetivos específicos

- Avaliar a atividade catalítica dos sais de estanho SnCl₂, SnF₂, SnBr₂, SnSO₄ em reações de alcoólise da ureia pelo β -citronelol;
- Avaliar o efeito das principais variáveis da reação (concentração dos reagentes, temperatura, concentração e natureza do catalisador);
- Isolar e caracterizar os principais produtos da reação de alcoólise da ureia com o β -citronelol, usando as técnicas de espectroscopia de RMN, no IV, e espectrometria de massas (EM);
- Suportar o sal metálico mais ativo em sílica por diferentes métodos (i.e. impregnação via misturas física, úmida e seca e sol-gel) e caracterizar os catalisadores suportados utilizando técnicas de espectroscopia no IV;
- Avaliar a atividade catalítica do sal de estanho mais ativo em fase homogênea nas reações de alcoólise da ureia pelo β -citronelol em fase heterogênea (i.e. Sn(II)/SiO₂);
- Avaliar o efeito das condições de síntese na atividade dos catalisadores sólidos suportados (i.e. temperatura de tratamento térmico e método de síntese).

2. Parte experimental

2.1. Reagentes

Todos os reagentes e solventes, assim como os catalisadores são de grau de pureza analítico e foram adquiridos de fontes comerciais, sendo utilizados sem tratamento prévio.

Tabela 3: Reagentes utilizados nos estudos da reação de alcoólise da ureia pelo β -citronelol catalisada por estanho (II) em fase homogênea e heterogênea.

Reagente	Marca	Pureza (%)
β -citronelol	Sigma Aldrich	95
Ureia	GE	99,5
SnCl ₂	Sigma Aldrich	99,99
SnF ₂	Sigma Aldrich	99
SnSO ₄	Sigma Aldrich	>95
SnBr ₂	Sigma Aldrich	Não especificado ^a
SnO ₂	Sigma Aldrich	Não especificado ^a
Dimetilsulfóxido (DMSO)	Sigma Aldrich	99
Naftaleno	Vetec	98,5
Tetraetilortosilicato (TEOS)	Sigma Aldrich	98
Etanol	Alphatec	99,7
Sílica gel 60Å, 70-230 mesh	Sigma Aldrich	Não especificado ^a
HCl	Fmaia	Não especificado ^{a,b}

^aConsiderado como 100%. ^bConcentração do HCl de 37% m/m.

2.2. Procedimento geral utilizado nas reações de alcoólise da ureia pelo β -citronelol

Os estudos cinéticos foram realizados em reator de vidro tritubulado de capacidade de 30 ou 50 mL, equipado com septo para amostragem, conectado a um condensador de refluxo. Este reator foi mantido sob pressão

atmosférica ou sob fluxo de ar, em banho de glicerina termostaticado com agitação magnética e sob capela.

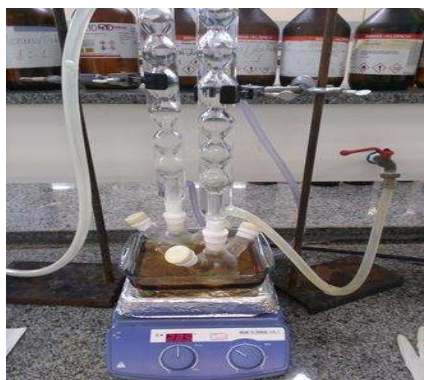


Figura 4: Sistema utilizado para reações.

Rotineiramente, as reações foram preparadas dissolvendo-se o β -citronelol (substrato, 2,395 mmol) e a ureia (em quantidade investigada ou otimizada de 47,9 mmol) em DMSO. Em seguida adicionou-se o catalisador (em quantidade investigada ou otimizada de 15 mol %). Nas reações sob fluxo de ar o Naftaleno foi utilizado como padrão interno (0,15 g para 15 mL do sistema reacional).

O progresso das reações foi monitorado retirando-se alíquotas de 1 mL em intervalos pré-determinados (15', 30', 45', 60', 90' e 120'), e analisando-as em cromatógrafo a gás.

As alíquotas foram recolhidas por seringa de polipropileno com agulha de 45 mm e transferidas para vials de vidro de capacidade de 2 mL. Reações na ausência de catalisador (reações-branco) foram realizadas nas mesmas condições das catalíticas.

2.3. Equipamentos e técnicas utilizados

2.3.1. Cromatografia gasosa

Para o monitoramento cinético e análise quantitativa utilizou-se Cromatógrafo a Gás (CG) modelo Varian 450-GC equipado com auto-injetor, detector de ionização em chama (FID) e coluna capilar RTX®-5 (RESTEK) (30m, x 0,25mmID x 0,25 μ m). As condições do método utilizado foram:

temperatura da coluna inicialmente 80°C por 3 min, taxa de aquecimento de 10°C/min, até 230°C (18 min); injetor (250°C); detector (250°C); gás de arraste N₂ a 10 mL/min.



Figura 5: Cromatógrafo a gás modelo Varian 450-GC.

2.3.2. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier acoplada à técnica de reflectância total atenuada (IV/TF-ATR)

Os espectros dos produtos de alcoólise da ureia e dos catalisadores sólidos foram obtidos na região do infravermelho na faixa espectral de 400 a 4000 cm⁻¹ no equipamento Varian 660-IR, por transformada de Forrier acoplada à técnica de reflectância total atenuada (IV/TF-ATR).

2.3.3. Cromatografia a gás com detector espectrômetro de massas (CG-EM)

As análises foram realizadas em cromatógrafo a gás Shimadzu GC2010 Plus, com coluna capilar Rtx®-Wax (RESTEK) (30 m x 0,25mm ID x 0,25 µm) com detector espectrômetro de massas Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra. As condições usadas foram: Modo Split, razão de Split de 30,0; temperatura da coluna inicialmente 80°C, taxa de aquecimento de 15°C/min, até 230°C por 10min (20 min); temperatura do Injetor 250°C. O hélio foi o gás de arraste (fluxo de 1,6 mL min⁻¹). As temperaturas da interface CG/EM e do detector de massas foram 240 °C e 200 °C respectivamente. O detector operou no modo de impacto de elétrons à 70 eV. A varredura de massas foi realizada no intervalo de 40-600 m/z.

2.3.4. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C

Os espectros de RMN de ^1H (300 MHz) e de ^{13}C (75 MHz) foram obtidos em espectrômetro VARIAN MERCURY 300. Como solvente foi usado metanol deuterado (CD_3OD) contendo TMS, adquirido junto a Sigma Aldrich.

2.4. Separação dos produtos

O produto da alcoólise da ureia foi separado por cromatografia em coluna (CC) utilizando sílica gel 60Å da Sigma Aldrich, com granulometria de 70-230 mesh. Os eluentes foram hexano, diclorometano e acetato de etila, sendo empregados na proporção estequiométrica 4:2:1. Após isolamento dos produtos, suas estruturas foram confirmadas por técnicas de RMN de ^1H e ^{13}C , IV e CG/EM.

2.5. Análises quantitativas

As reações foram monitoradas por análises de cromatografia gasosa com alíquotas de 1 mL retiradas periodicamente. Os valores de conversão foram estimados com base na área do pico cromatográfico (Figura 6) do β -citronelol remanescente e foi comparada com as áreas obtidas na curva de analítica através de modelo obtido por análise de regressão linear.

Os valores de seletividade foram estimados com base na área do pico cromatográfico do carbamato de β -citronila corrigida por um fator de correção determinado experimentalmente injetando no CG ambos (β -citronelol e carbamato de β -citronila) na mesma concentração, a fim de equiparar suas repostas analíticas.

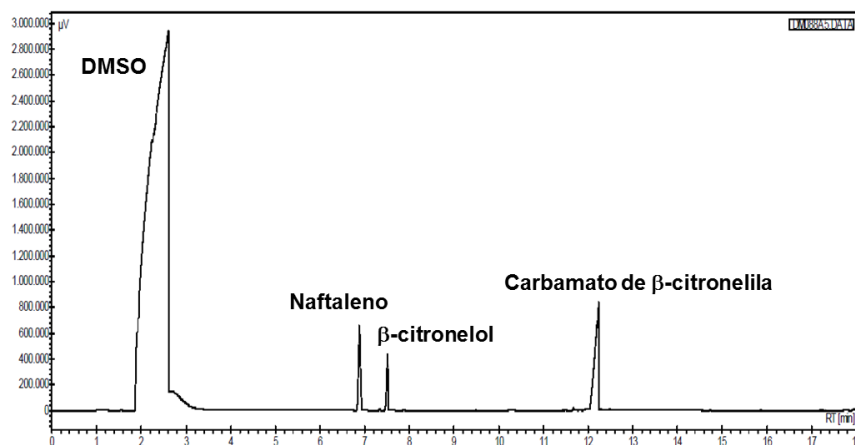


Figura 6: Cromatograma de amostra retirada durante a reação de alcoólise da ureia pelo β -citronelol, gerado pela análise no Varian 450-GC.

As curvas analíticas foram preparadas solubilizando-se o analito em metanol visando obter amostras com diferentes concentrações conhecidas. Essas amostras de concentrações conhecidas foram então analisadas em duplicata. A equação linear da curva obtida correlaciona a área do pico obtido para o analito no cromatograma com sua concentração, como pode ser observado na (Figura 7).

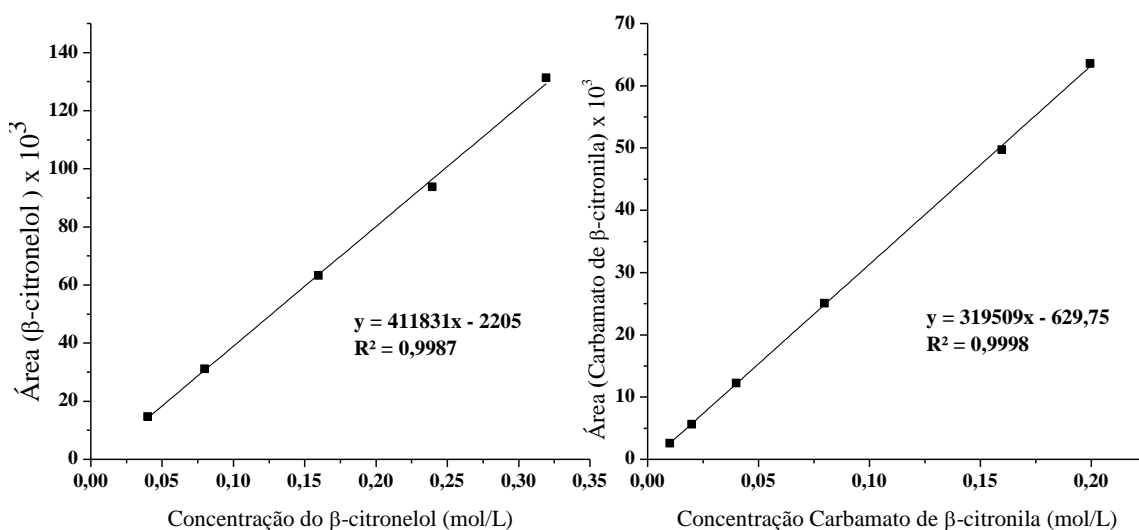


Figura 7: Curvas analíticas construídas para análises quantitativas por cromatografia gasosa.

2.6. Cálculos de conversão do β -citronelol e seletividade dos produtos

Foram usados os softwares Microsoft Excel[®] 2010 e Origin[®] 8 no tratamento de resultados e geração de gráficos.

A conversão do substrato foi calculada através da diferença entre a concentração inicial e a concentração remanescente do substrato (dado pelo modelo fornecido pela curva analítica) em cada cromatograma, segundo a Equação 1:

$$\% \text{ de conversão} = 100 \cdot \frac{(C_i - C_r)}{C_i}$$

Equação 1: Cálculo de conversão do substrato

Onde:

C_i é a concentração inicial do substrato no sistema.

C_r é a concentração remanescente na alíquota analisada.

A seletividade para o produto formado foi calculada através da relação entre área consumida do substrato (quantidade do substrato convertido) e a área formada do carbamato, corrigida por um fator de correção determinado experimentalmente (i.e. 1,2), segundo a Equação 2:

$$\% \text{ de seletividade} = \frac{A_p}{(AS_i - AS_r)} \cdot 100$$

Equação 2: Cálculo de seletividade para o produto

Onde:

A_p = Área corrigida do Produto de interesse na alíquota analisada.

AS_i = Área do Substrato Inicial fornecida pelo modelo da curva analítica.

AS_r = Área do Substrato Remanescente na alíquota analisada.

Os produtos não detectados pela cromatografia gasosa (PND) foram calculados por balanço de massas, feito pela diferença entre a área atribuída

ao substrato convertido e a área corrigida do pico de CG do carbamato formado (área inicial do pico de CG do substrato (A_0)) – (área do pico de CG do substrato no cromatograma analisado).

A percentagem de produtos não detectados (% PND) foi calculada pela diferença entre percentagem do substrato convertido e percentagem de seletividade dos produtos (carbamato), usando-se a Equação 3.

% Área dos picos dos produtos não detectados = (Área do pico de CG do substrato convertido) – (Área corrigida do pico de CG do carbamato)/(Área do pico de CG do substrato inicial) x 100

$$\% \text{ de PND} = 100 - \left(\sum S \right)$$

Equação 3: Cálculo de Produtos Não Detectados

Onde:

ΣS = Somatório das seletividades dos produtos detectados.

2.7. Procedimento para separação de oligômeros e do solvente da reação de alcoólise da ureia com β -citronelol

Um procedimento de precipitação/ extração líquido-líquido foi desenvolvido e utilizado para separar os produtos e substrato não reagido dos oligômeros e do solvente DMSO, e está descrito no paragrafo a seguir.

Para precipitar os oligômeros, 50 mL de acetato de etila foram adicionados a 15 mL de solução de reação em um funil de separação. Após s decantados, eles foram facilmente coletados. Para separar o DMSO, lavou-se exaustivamente a fase orgânica remanescente com solução aquosa saturada de NaCl. O carbamato de β -citronila e o β -citronelol remanescente permanecem na fase orgânica, a qual pode ser seca com Na_2SO_4 . O acetato de etila foi eliminado por evaporação em rota vapor. Carbamato de β -citronila e β -citronelol são então separados por cromatografia em coluna de sílica (CC).

2.8. Síntese dos catalisadores suportados

Os catalisadores heterogêneos sólidos Sn(II)/SiO₂ foram sintetizados por quatro diferentes métodos: impregnação via mistura física, impregnação via úmida, impregnação via seca e sol-gel, sendo baseados nos procedimentos descritos por Araújo (2014) e Robles-Dutenhefner (2011).

Os cálculos foram realizados para se obter catalisadores sólidos contendo 20 % em massa de Sn(II). Essa concentração de estanho foi escolhida de forma a facilitar os cálculos de preparo.

Para sintetizar 5 g do catalisador heterogêneo, 1 g de Sn(II) foi necessário. Logo após a secagem a 100 °C, os catalisadores foram submetidos ao tratamento térmico em mufla por 2 horas a diferentes temperaturas (200, 300, 400 e 700 °C). Posteriormente o teor de estanho foi recalculado com base nas massas obtidas após cada tratamento térmico.

- *Impregnação via mistura física*

Esta técnica consiste na maceração do suporte juntamente com a fase ativa. 1,5973 g do SnCl₂ (1 g de Sn(II)), foi pulverizado com gral e pistilo de porcelana; a esta massa, adicionaram-se 4 g de SiO₂, sendo novamente macerados e então homogeneizados. A mistura final foi seca em estufa por 3 h.

Para investigar o efeito do suporte sem catalisador (reação-branco), foi utilizado SiO₂ puro, seco a 100 °C por 3 h em estufa. Este material foi o “branco” para os três métodos de impregnação.

- *Impregnação via úmida*

Esta técnica consiste na mistura da fase ativa, solúvel em um solvente adequado com um suporte insolúvel. Após dissolver 1,5973 g do SnCl₂ (1 g de Sn(II)) em 20 mL de etanol, adicionou-se lentamente 4 g de SiO₂. A mistura foi agitada por 3 h a 60 °C, até a evaporação quase total do etanol, finalizada à temperatura ambiente. Então o material foi seco ao ar por 24 h e 100 °C em estufa.

- *Impregnação via seca*

Esta técnica consiste em gotejar lentamente a solução volátil contendo a fase ativa Sn(II) sobre o suporte (pó); a mistura é constantemente homogeneizada enquanto a solução da fase ativa é adicionada. Tipicamente, 1,5973 g do SnCl₂, (1g de Sn(II)) foi solubilizado em 15 mL de etanol. Após a completa dissolução, adicionou-se gota a gota a solução alcóolica de SnCl₂ sobre 4 g de SiO₂, em placa de petri de vidro. O material foi constantemente homogeneizado por espátula de plástico. Após o gotejamento de toda a solução alcóolica de SnCl₂, o material foi seco ao ar em estufa por 3 h a 100 °C.

- *Sol-Gel*

Os cálculos para a quantidade de TEOS (tetraetilortosilicato) usado no preparo do Sn(II)/SiO₂ 20 % m/m foram feitos considerando que o TEOS é totalmente convertido em SiO₂ no final do processo. Tipicamente, 1,5973 g de SnCl₂ (1 g de Sn(II)) foi agitado e dissolvido em 11,7 mL de etanol. Então, 15,17 mL de TEOS (4 g de SiO₂) foram lentamente adicionados a solução sob agitação. Em seguida adicionou-se vagarosamente 12 mL de H₂O destilada.

Destaca-se que neste caso a adição rápida de água provoca uma hidrólise muito rápida, levando a gelificação quase que instantânea e a formação de um gel imperfeito. A razão molar de TEOS: etanol: água foi de 1: 3: 10. Normalmente adiciona-se ácido ou base ao sistema para catalisarem a hidrólise do metal alcóxido. Neste caso, a adição de SnCl₂ já foi suficiente para se alcançar pH = 0 devido a sua hidrólise pela água, a qual libera HCl.

Após a adição de água, o sistema foi agitado até a formação do gel, durando entre 30 min e 1 h. O gel formado permaneceu em repouso por 5 dias e posteriormente foi seco ao ar e a 100 °C por 24 horas, em estufa. É importante que o material permaneça em repouso após a gelificação, pois reações de condensação no interior do gel continuam a acontecer. Logo após a secagem, o material foi tratado termicamente em mufla por 2 horas.

Para investigar o efeito do suporte sem catalisador (reação-branco), sintetizou-se o suporte puro pelo método sol gel, como descrito

anteriormente, exceto, que dopante Sn (II) não foi adicionado. Entretanto, foi necessário utilizar uma quantidade de 0,2 mL de HCl para catalisar a hidrólise do TEOS, levando-se 1 dia para formar o gel.

2.9. Caracterização dos catalisadores suportados Sn(II)/SiO₂

Os catalisadores suportados de estanho (Sn(II)/SiO₂) foram caracterizados apenas em termos de sua composição, de forma qualitativa. Propriedades texturais e estruturais não foram estudadas, pois farão parte de trabalhos futuros com difração de raios X, análise termogravimétrica e análise de superfície e porosidade pelo método BET.

Os espectros na região do infravermelho por transformada de Forrier acoplada à técnica de reflectância total atenuada (IV/TF-ATR) foram obtidos na faixa espectral de 400 a 4000 cm⁻¹ no equipamento Varian 660-IR. No entanto, nos espectros a serem discutidos será enfatizada a faixa espectral de 400 a 1400 cm⁻¹, onde aparecem as bandas mais características de compostos de Si. Foi necessária a pulverização das amostras para realização da análise.

3. Resultados e discussões

3.1. Alcoólise da ureia pelo β-citronelol catalisada por Sn (II) em fase homogênea

A escolha do solvente da reação foi limitada por três fatores; natureza, temperatura de ebulição e polaridade. Para a alcoólise da ureia, por se tratar inicialmente de uma reação de substituição nucleofílica bi-molecular (S_N2), o solvente ideal deve ser polar e aprótico, para promover a solubilização dos reagentes, sem interferir no caráter nucleofílico da hidroxila do álcool.

Reações de alcoólise da ureia ocorrem em elevadas temperaturas, pois a deslocalização dos elétrons entre o átomo de nitrogênio e a carbonila da ureia, faz com que ela seja um eletrófilo fraco. Neste contexto o solvente deveria ter um elevado PE para ser usado às altas temperaturas, sob

pressão ambiente sem ser evaporado. Por essas características o DMSO foi escolhido (PE = 189 °C). Outras alternativas seriam o dimetilcarbonato (PE = 90 °C) e a dimetilformamida (PE = 153 °C), entretanto possuem menor PE e maior preço quando comparados ao DMSO.

Algumas evidências sugeriram que a reação entre o β -citronelol e ureia estaria levando a formação do carbamato de β -citronila (Esquema 3), antes mesmo de seu isolamento e caracterização. O cromatograma da reação apresentava um pico que crescia com o progresso da mesma, enquanto o pico do β -citronelol diminuía; este pico tinha um tempo de retenção maior que o β -citronelol; um odor característico de amônia foi percebido, de forma não intencional, ao se desmontar o sistema reacional para limpeza; além disso, o efluente do condensador de refluxo durante a reação apresentou o pH=10.

Dependendo de sua natureza, álcoois podem ser desidratados sob altas temperaturas (i.e. 85 – 180 °C), em reações catalisadas por ácidos de Brønsted ou de Lewis (SOLOMONS e FRYHLE, 2009).

Para confirmar que o produto detectado na reação se tratava de um carbamato e não de um produto de desidratação, duas reações foram conduzidas nas mesmas condições, porém uma delas sem adição de ureia. Como pode se observar nos cromatogramas das duas reações (Figura 8), a reação sem adição de ureia, cromatograma A, não formou o produto em 12,06 min, confirmando que o produto detectado (Figura 8-b) se tratava de um produto da reação entre β -citronelol e ureia.

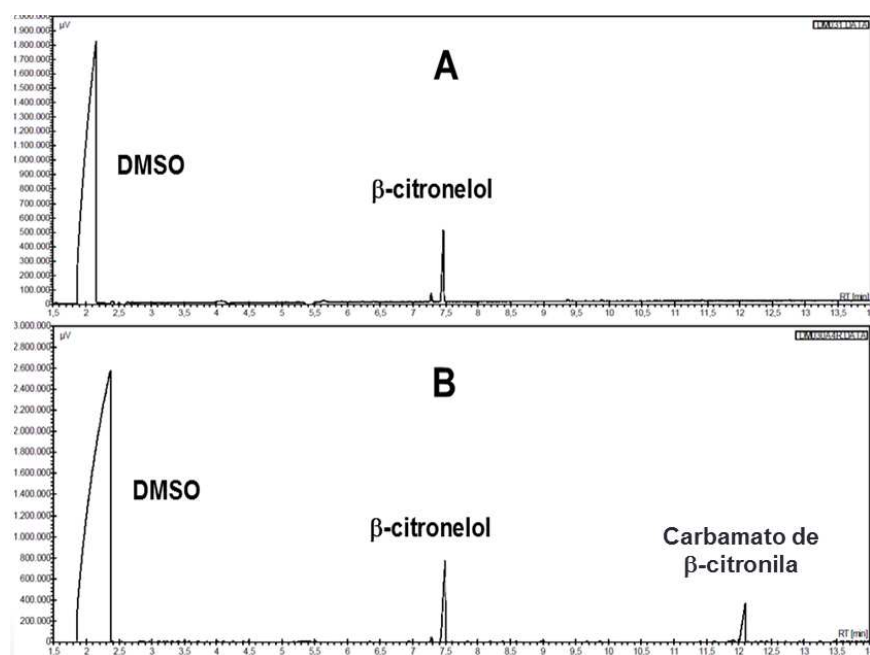


Figura 8: Cromatogramas das reações testes para confirmação do produto da reação entre β -citronelol e ureia^a.

^aCondições das reações: β -citronelol (2,395) mmol, SnCl_2 (10 mol %), 140 °C, 2 h, DMSO (15 mL). A: sem ureia. B: 10 equivalentes de ureia.

Entretanto, não descartamos a reação de desidratação, a qual formaria uma α -olefina. Nas condições de reação usadas (i.e. 140 °C, SnCl_2), α -olefinas poderiam reagir formando oligômeros de alta massa molar, os quais não são detectáveis por análises e CG. Na pág. 46, confirmaremos também a veracidade desta hipótese.

3.1.1. Avaliação do tempo de reação

O tempo de reação é um parâmetro importante a ser considerado em um processo, pois é desejável que a reação atinja o maior rendimento dos produtos desejáveis dentro do menor intervalo de tempo possível. Por outro lado não é interessante que a reação continue após a máxima formação do produto desejável, ou seja, deve-se evitar que ele seja decomposto com o prosseguimento da reação.

Inicialmente foi avaliado qual o tempo necessário para uma máxima formação do produto através da resposta analítica máxima obtida, pois sabe-se que a resposta analítica (i.e. área do pico de CG do carbamato de β -citronila) é diretamente proporcional a quantidade do produto.

Analisando-se a Figura 9, ficou estabelecido que após 2 h de reação nas condições avaliadas, a resposta analítica do produto atingiu seu máximo; então, este foi o tempo utilizado nos experimentos que se seguiram.

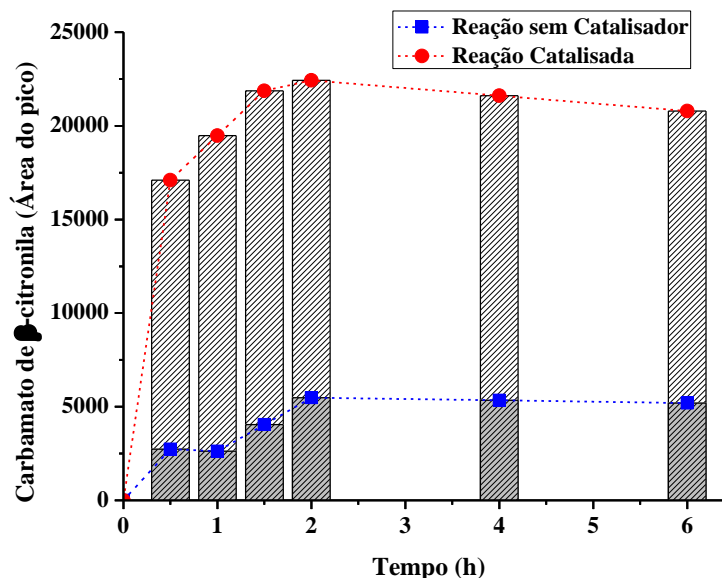


Figura 9: Avaliação da resposta analítica do carbamato em função do tempo de reação de alcoólise da ureia com β -citronelol^a.

^aCondições das reações: β -citronelol (2,395 mmol), ureia 23,95 mmol (razão molar 1:10), 140 °C, DMSO (15 mL). Reação catalisada: SnCl_2 (10 mol %).

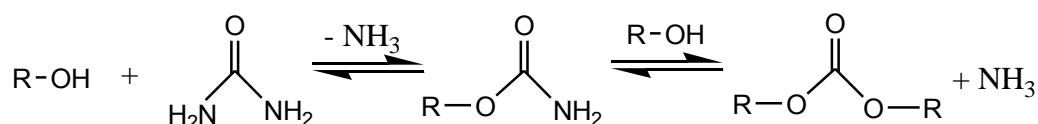
Observando ainda a Figura 9, é possível verificar claramente a importância do catalisador na reação. Em termos das áreas dos picos obtidos, o uso de catalisador (i.e. SnCl_2) forneceu quantidades do carbamato de β -citronila muito superiores (4 vezes mais) quando comparado a quantidades obtidas na ausência de catalisador (reação-branco).

3.1.2. Avaliação da proporção molar entre os reagentes

Na maioria dos processos de alcoólise da ureia, *alquil carbonatos* são os principais produtos obtidos (i.e. dimetilcarbonato, dietilcarbonato) (WU *et. al.*, 2014; WANG *et. al.*, 2007). Todavia, pode-se controlar esta seletividade ajustando as quantidades relativas de ureia e álcool.

Tendo como objetivo a alta seletividade para carbamatos primários e para inibir a formação de terpenil carbonatos, utilizamos nas reações estudadas um excesso de ureia. Por tratar-se de uma reação reversível (se realizada em sistema fechado), um excesso de ureia pode deslocar o equilíbrio no sentido de uma maior formação do carbamato de β -citronila e uma maior conversão do β -citronelol.

O excesso de ureia garante a probabilidade muito maior para colisões efetivas entre uma molécula de álcool e uma de ureia (levando a formação de terpenil carbamato) do que entre uma de álcool e uma do terpenil carbamato, que neste caso levaria a formação do terpenil carbonato. Pelo mesmo raciocínio, ao se usar o álcool em excesso esperaríamos a formação majoritária do terpenil carbonato (Esquema 4).



Esquema 4: Equilíbrios envolvidos na reação de alcoólise da ureia por um álcool monohidroxilado.

O efeito da estequiometria dos reagentes foi avaliado variando-se a razão molar β -citronelol:ureia nas seguintes proporções: 1:5, 1:10, 1:15, 1:20 e 1:30. As curvas cinéticas obtidas para as reações não catalisadas e catalisadas são mostradas na Figura 10.

Na ausência do catalisador, as reações tiveram um comportamento muito similar indiferentemente da razão molar dos reagentes (Figura 10). Além disso, nota-se que há uma maior separação das curvas quando o catalisador está presente.

É possível observar na Figura 10 que um aumento da quantidade de ureia na reação até a proporção de 1:20 resultou em um aumento da conversão do β -citronelol. Todas as conversões foram maiores que aquelas obtidas nas reações sem catalisador.

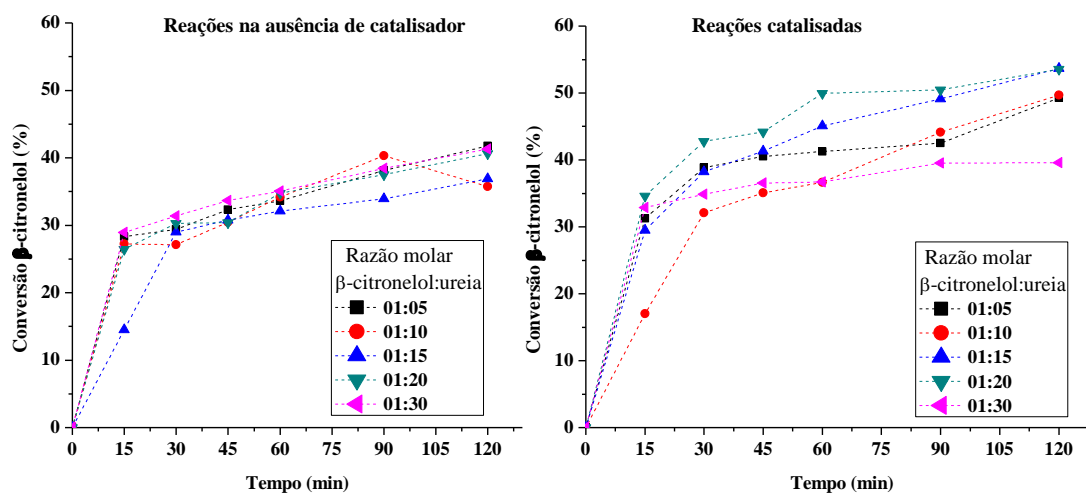


Figura 10: Curvas de conversão do β -citronelol em diferentes razões molares com ureia na presença e na ausência de catalisador SnCl_2^a .

^aCondições das reações: β -citronelol (2,395 mmol), SnCl_2 (10 mol %), 140 °C, 2 h, DMSO (15 mL).

Entretanto, utilizando-se uma proporção de 1:30 a conversão do β -citronelol permaneceu praticamente inalterada, sendo praticamente constante no intervalo de 30 a 120 minutos de reação. Assim, como observado na ausência do catalisador, a conversão nessa condição após 2 h foi próxima de 40 %. Nessa proporção a ureia não se solubilizou completamente, então possivelmente um grande excesso de ureia (i.e. 1:30) na presença de catalisador pode resultar no bloqueio do SnCl_2 , reduzindo sua eficiência na ativação do ácido isociânico (ver proposta do mecanismo de ação do catalisador, item 3.1.5, pág. 39).

Embora os valores de conversão na ausência e presença de catalisador não tenham sido significativamente diferentes, o mesmo não ocorreu com a seletividade da reação. As Tabelas 4 e 5 mostram que os valores de seletividade para o carbamato de β -citronila obtidos nas faixas estequiométricas testadas foram significativamente maior na presença do catalisador SnCl_2 .

Tabela 4: Efeito da razão molar dos reagentes na reação de alcoólise da ureia com β -citronelol na ausência de catalisador.^a

Exp.	Razão molar β -citronelol:ureia	Conversão (%)	Seletividade (%)	
			Carbamato de β -citronila	Oligômeros ^b
1	1:5	42	6	94
2	1:10	36	16	84
3	1:15	37	21	80
4	1:20	41	22	79
5	1:30	41	23	77

^aCondições das reações: β -citronelol (2,395 mmol), 140 °C, 2 h, DMSO (15 mL). ^bVer pág. 46.

Tabela 5: Efeito da razão molar dos reagentes na reação de alcoólise da ureia com β -citronelol catalisada por SnCl_2 ^a

Exp.	Razão molar β -citronelol:ureia	Conversão (%)	Seletividade (%)	
			Carbamato de β -citronila	Oligômeros ^b
1	1:5	49	61	39
2	1:10	50	50	51
3	1:15	54	52	48
4	1:20	54	85	15
5	1:30	40	59	41

^aCondições das reações: β -citronelol (2,395 mmol), SnCl_2 (10 mol %), 140 °C, 2 h, DMSO (15 mL). ^bProdutos não detectados.

Um aspecto importante surgiu quando o balanço de massa dessas reações foi avaliado. Comparando-se a área corrigida do pico de CG do *produto formado* (i.e. carbamato de β -citronila) com a área *consumida* do pico de CG do substrato (i.e. β -citronelol) foi observado que esta última era significativamente maior.

Esta diferença foi atribuída à formação de produtos não detectados, os quais descobrimos tratar-se de “oligômeros” (ver pág. 46), Tabela 4. Oligômeros são resultantes da combinação de duas ou mais moléculas do substrato terpênico, resultando em compostos de alta massa molar, os quais são não detectáveis por CG. A formação de oligômeros independe da presença de ureia; então, realizamos reações na ausência de ureia, mas na presença do SnCl_2 (esta reação será discutida no pág. 46).

Pode-se constatar nas Tabelas 4 e 5 que a proporção de 1:20 de β -citronelol:ureia foi a proporção que forneceu a maior seletividade para o

carbamato de β -citronila (ca. 85 %). Portanto, esta foi a razão molar selecionada para o estudo dos demais parâmetros de reação. Devido a seu baixo custo, mínima toxicidade e alta disponibilidade, o emprego de excesso de ureia em relação ao β -citronelol não torna o processo econômica ou ambientalmente desvantajoso.

Outra hipótese que explicaria a diferença no balanço de massa das reações seria a formação do terpenil carbonato; um produto com alta massa molar e PE = $412,5 \pm 34^\circ\text{C}$, que não seria detectável por CG. Para se obter evidências de que o excesso de β -citronelol levaria a formação majoritária do carbonato de β -citronila, foram realizadas reações utilizando-se excesso deste em relação a ureia.

Nas Figuras 11 A-C comparamos os resultados de conversão e seletividade obtidos nestas reações com diferentes estequiometrias entre os reagentes.

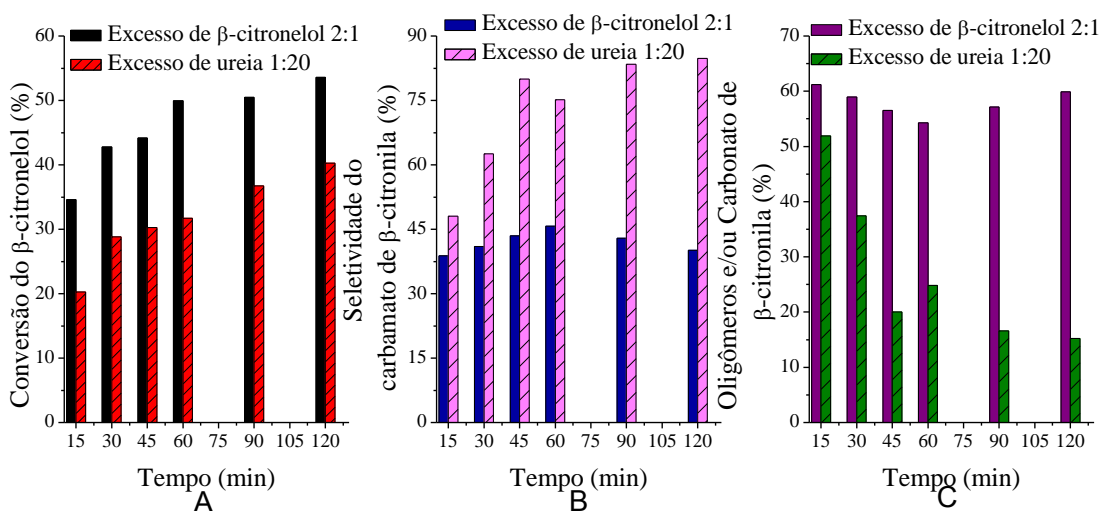


Figura 11: Comparação entre diferentes razões molares quando se tem β -citronelol em excesso ou ureia em excesso.^a

^aCondições das reações: Excesso de β -citronelol: β -citronelol 4,79 mmol (razão molar 2:1), ureia (2,395 mmol), SnCl_2 (10 mol %), 140°C , 2 h, DMSO (15 mL). Excesso de ureia: β -citronelol (2,395 mmol), ureia 47,9 mmol (razão molar 1:20), SnCl_2 (10 mol %), 140°C , 2 h, DMSO (15 mL).

Considerando os equilíbrios envolvidos na reação de alcoólise da ureia (Esquema 4), espera-se que uma maior quantidade de β -citronelol seja consumida na formação do carbonato de β -citronila (i.e. 2 mols de β -

citronelol para 1 mol de carbonato) do que na formação do *carbamato* de β -citronila ((i.e. 1 mol de β -citronelol para 1 mol de carbamato).

A Figura 11A parece corroborar esta hipótese, pois quando a ureia está em menor quantidade (reação favorável à síntese de carbonato), a conversão do β -citronelol é maior. Apenas não podemos ratificar tal afirmativa, pois não sabemos se as reações acontecem seguindo às mesmas taxas.

Na Figura 11B, observa-se que com o excesso de β -citronelol, se tem menor seletividade de carbamato do que quando se utiliza excesso de ureia. Por outro lado, confirmando que a formação do carbonato pode ser favorecida pelo excesso do β -citronelol, uma maior seletividade para produtos não detectáveis (PND) foi obtida (Figura 11C).

De fato, embora não possamos detectar o carbonato de β -citronila, vimos que o uso do catalisador diminuiu consideravelmente a formação de oligômeros na reação (Tabelas 4 e 5); então, o aumento de % de PND ao longo da reação pode significar a formação do carbonato.

3.1.3. Avaliação da do efeito da temperatura de reação de alcoólise da ureia com β -citronelol

O aumento na temperatura de uma reação deve provocar um aumento na energia cinética média das moléculas dos reagentes, elevando a taxa de colisões efetivas, o que deve resultar em um aumento na taxa de conversão do substrato. Avaliou-se esse efeito nas reações de alcoólise da ureia pelo β -citronelol na faixa de 130 °C a 170 °C na ausência e na presença de catalisador, Figura 12.

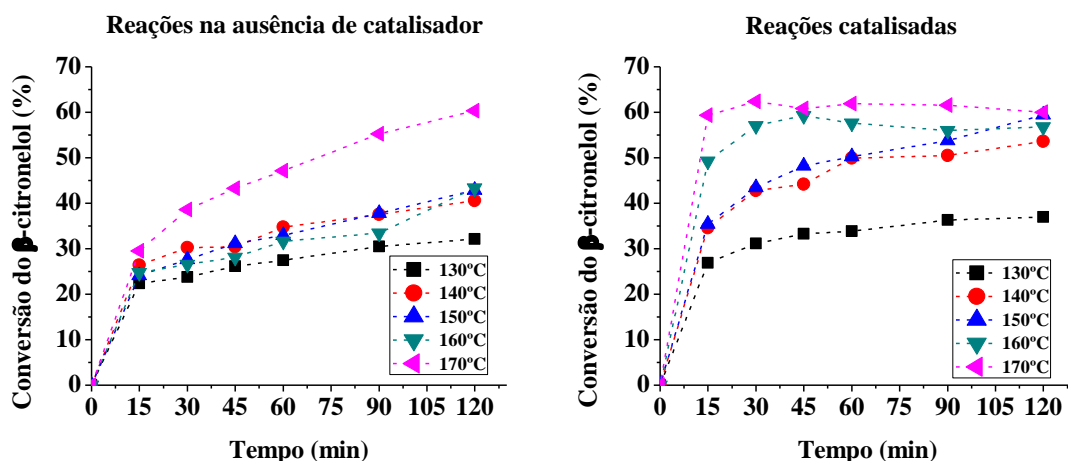


Figura 12: Curvas cinéticas da reação de alcoólise da ureia com β -citronelol na presença e ausência de SnCl_2 como catalisador em diferentes temperaturas.^a

^aCondições das reações: β -citronelol (2,395 mmol), Ureia 47,9 mmol (razão molar 1:20), SnCl_2 (10 mol %), 2 h, DMSO (15 mL).

Ao analisar as curvas cinéticas das reações catalisadas e não catalisadas, percebe-se que o aumento da temperatura elevou as taxas de conversão. Nota-se que com 2 horas de reação, a conversão das reações catalisadas e não catalisadas à temperatura mais elevada (170 °C) foram praticamente iguais. Todavia, na reação catalisada, com apenas 30 minutos de reação obteve-se o máximo de conversão do substrato (ca. 63 %). Isto demonstra que o catalisador SnCl_2 cumpre bem o seu papel na reação de alcoólise da ureia, reduzindo consideravelmente o tempo para se alcançar a máxima conversão, ou seja, elevando a taxa da reação.

Por outro lado, novamente a presença ou ausência do catalisador SnCl_2 foi também um aspecto chave para a seletividade do carbamato de β -citronila nas reações realizadas a diferentes temperaturas (Tabelas 6 e 7).

Tabela 6: Efeito da temperatura na reação de alcoólise da ureia pelo β -citronelol na ausência de catalisador.^a

Exp.	Temperatura (°C)	Conversão (%)	Seletividade	
			Carbamato de β -citronila	Oligômeros ^b
1	130	32	16	84
2	140	41	22	79
3	150	43	40	60
4	160	43	82	18
5	170	60	74	26

^a Condições das reações: β -citronelol (2,395 mmol), ureia 47,9 mmol (razão molar 1:20), 2 h, DMSO (15 mL). ^b Ver pág. 42.

Na ausência do catalisador, a seletividade para o carbamato de β -citronila foi muito dependente da temperatura de reação. Um aumento na temperatura favoreceu marcadamente a formação deste produto até 160 °C; uma elevação para 170 °C praticamente não alterou a seletividade.

Por outro lado, quando catalisada por SnCl₂ um aumento na temperatura da reação também tem um efeito positivo até 160 °C. Uma formação bastante seletiva (ca. 98 %) foi alcançada nessas condições.

Tabela 7: Efeito da temperatura da reação de alcoólise da ureia pelo β -citronelol catalisada por SnCl₂.^a

Exp.	Temperatura (°C)	Conversão (%)	Seletividade (%)	
			Carbamato de β -citronila	Oligômeros ^b
1	130	37	67	33
2	140	54	85	15
3	150	59	86	15
4	160	57	98	2
5	170	60	81	19

^a Condições das reações: β -citronelol (2,395 mmol), ureia 47,9 mmol (razão molar 1:20), 2 h, SnCl₂ (10 mol %), DMSO (15 mL). ^b Ver pág. 42.

Novamente, acima desta temperatura nenhuma melhoria na seletividade de carbamato foi observada (Tabela 7). Pode-se concluir que tanto a temperatura quanto a presença do cloreto de estanho são aspectos chaves que governam a seletividade destas reações.

Quanto mais elevada a temperatura da reação, maior o custo de operação do processo em uma planta industrial. Sendo assim escolheu-se a menor temperatura testada que ofereceu considerável seletividade para o

carbamato de β -citronila, para ser usada nos estudos posteriores. Essa foi à temperatura de 140 °C.

3.1.4. Avaliação da concentração do catalisador SnCl_2 na reação de alcoólise da ureia pelo β -citronelol

Para avaliar o efeito da concentração do catalisador, foram estabelecidas as condições que forneceram as melhores conversões e seletividades, ou seja, uma razão molar de 1:20 entre β -citronelol : ureia e temperatura de 140 °C, durante 2 horas de reação. Os resultados são mostrados na Figura 13 assumindo-se que os produtos não detectados se tratavam somente de oligômeros devido ao excesso de ureia.

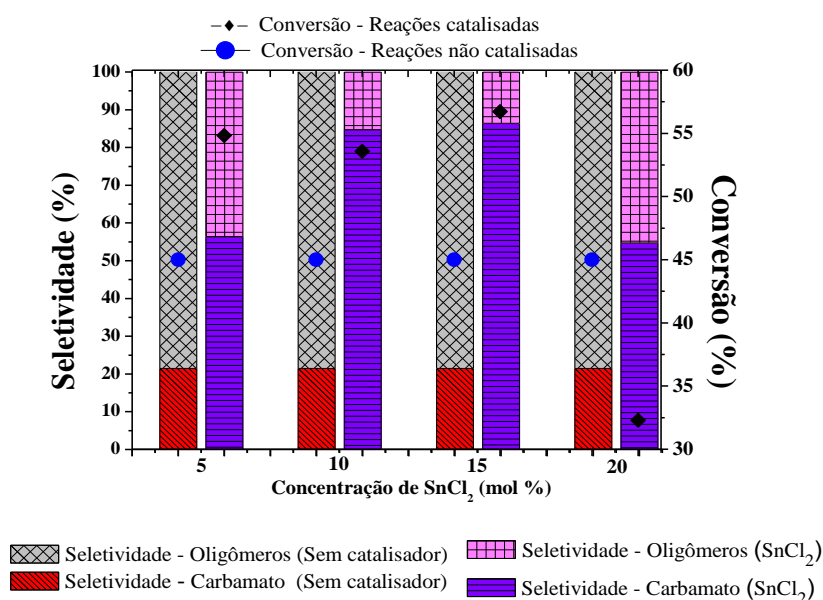


Figura 13: Efeito da concentração do SnCl_2 sobre a conversão e seletividade na reação de alcoólise da ureia pelo β -citronelol.^a

^aCondições das reações: β -citronelol (2,395 mmol), ureia 47,9 mmol (razão molar 1:20), 140 °C, 2 h, DMSO (15 mL).

Enquanto na ausência do catalisador a conversão do β -citronelol foi de 45 %, nas reações catalisadas (ca. 5, 10 e 15 mol %) foram obtidas maiores conversões (ca. 55-57 %).

Quando foi utilizado 20 mol % de SnCl_2 , somente 32 % de conversão foi atingido. Porém, pode-se observar um aumento na seletividade do

produto alvo (ca. 80-90% de carbamato de β -citronila) e uma drástica redução na seletividade para os oligômeros, os quais na ausência do catalisador atingiram 79 % de seletividade.

A 20 mol % o SnCl_2 não se solubilizou completamente, o que provavelmente não permitiu que uma maior conversão e seletividade para o carbamato de β -citronila fossem atingidas.

Como os maiores valores de conversão e seletividade foram obtidos com 15 mol % de SnCl_2 , foi esta a concentração escolhida para estudos posteriores.

3.1.5. Avaliação do efeito da natureza do catalisador de estanho na conversão e seletividade da reação de alcoólise da ureia com β -citronelol

Até onde sabemos, a atividade de catalisadores de Sn(II) na síntese de carbamatos terpênicos ainda não foi relatada na literatura.

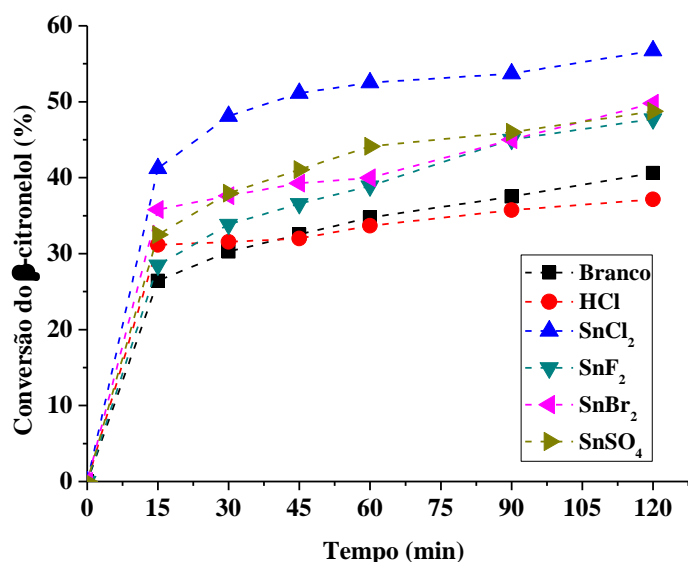


Figura 14: Curvas de conversão do β -citronelol durante a reação de alcoólise da ureia na presença de diferentes catalisadores.^a

^aCondições das reações: β -citronelol (2,395 mmol), ureia 47,9 mmol (razão molar 1:20), 140 °C, catalisador (15 mol %), 2 h, DMSO (15 mL).

Diferentes tipos de catalisadores de Sn(II) (i.e. SnCl₂, SnF₂, SnBr₂, SnSO₄) foram testados nas condições otimizadas da reação de alcoólise da ureia com β-citronelol. Reações na ausência de catalisador, e catalisada por ácido de Brønsted (i.e. HCl) foram analisadas (Figura 14).

As reações catalisadas por Sn(II) atingiram conversões mais altas que aquelas catalisadas por HCl e na ausência de catalisadores. Dentre os catalisadores de Sn(II) testados o SnCl₂ foi o mais ativo. A tendência observada em termos de conversões finais atingidas foi SnCl₂ > SnBr₂ ~ SnF₂ ~ SnSO₄.

A diferença da atividade dos sais de Sn(II) pode ser atribuída principalmente a total solubilidade do SnCl₂ no meio reacional. Os demais sais foram apenas parcialmente solúveis nas condições estudadas. Isto dificultou uma melhor avaliação do efeito do anión ligante no catalisador sal de Sn(II).

Tabela 8: Efeito do catalisador de Sn(II) na reação de alcoólise da ureia pelo β-citronelol.^a

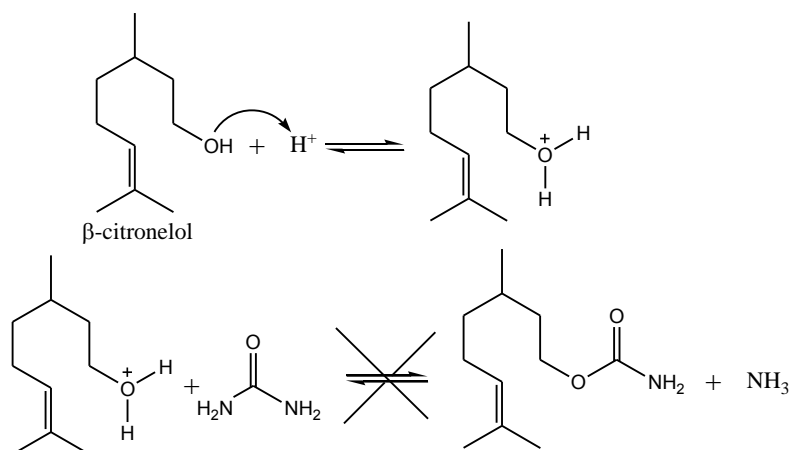
Exp.	Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%)	
			Carbamato de β-citronila	Oligômeros ^b
1	Branco	41	22	79
2	HCl	37	13	87
3	SnCl ₂	57	86	14
4	SnF ₂	48	69	31
5	SnBr ₂	50	58	42
6	SnSO ₄	49	71	29

^aCondições das reações: β -citronelol (2,395 mmol), ureia 47,9 mmol (razão molar 1:20), 2 h, 140 °C, catalisador (15 mol %), DMSO (15 mL). ^b Ver pág. 46.

Além disso, o SnCl₂ foi também o mais seletivo para o carbamato de β-citronila, gerando o mínimo de oligômeros (Tabela 8). A total solubilização deste sal faz com que a concentração de Sn(II) seja maior se comparada aos outros sais, favorecendo a alcoólise da ureia frente as reações concorrentes.

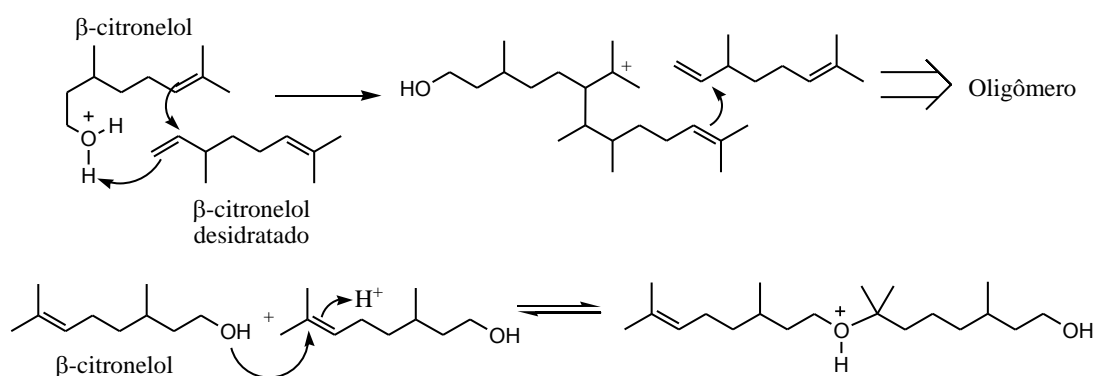
É notável que o HCl proporcione a formação de uma grande quantidade de Oligômeors (ca. 87%). Atribuímos esse resultado indesejado

ao fato de que o HCl pode protonar facilmente a hidroxila do β -citronelol, o qual deveria agir como nucleófilo, desativando o ataque deste a molécula de ureia (Esquema 5). Desta forma uma maior quantidade do β -Citronelol fica disponível para reação de oligomerização.



Esquema 5: Protonação e inativação do β -citronelol como nucleófilo.

Além disso, parece razoável supor que o cátion H^+ possa ser adicionado à dupla ligação do β -citronelol, gerando um carbocátion que pode também ser atacado por outra molécula de β -citronelol, o que ao fim de sucessivas etapas também resulta em uma maior formação de oligômeros. O Esquema 6 tras dois possíveis caminhos para essa proposta.



Esquema 6: Propostas da ação da adição de próton à ligação dupla do β -citronelol.

Notavelmente, a presença de cátions $Sn(II)$ em solução diminuem a oligomerização (Ver pág. 46) do β -citronelol e aumentam portanto a seletividade para o carbamato de β -citronila. A detecção de ácido isociânico

($m/z=43$) por CG-EM (Figura 15), nos permitiu propor um mecanismo de ação do Sn(II) (Esquema 7).

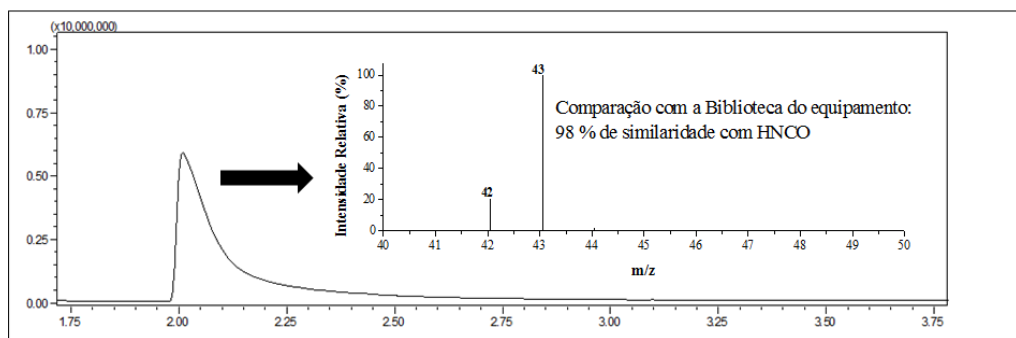
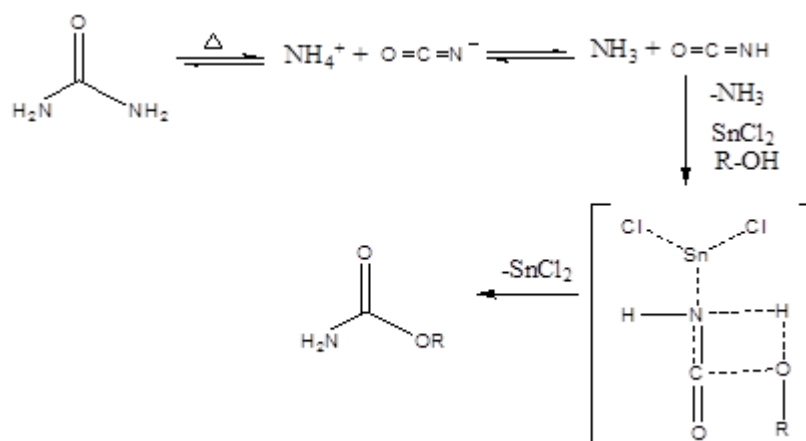


Figura 15: Análise de massas do ácido isocianico remanescente no sistema reacional.^a

^aCondições da reação: β -citronelol (2,395 mmol), ureia 47,9 mmol (razão molar 1:20), 2 h, 140 °C, SnCl₂ (15 mol %), DMSO (15 mL), Fluxo de ar 20 mL/s.



Esquema 7: Proposta do mecanismo de ação do SnCl₂ como catalisador na reação de alcoólise da ureia com β -citronelol (adaptado de FUJITA, YAMANISHI e ARAI, 2014; WU *et. al.*, 2014).

A ureia poderia se decompor em ácido isocianico, o qual poderia então se coordenar ao Sn(II). A formação do ácido isocianico já é proposta na bibliografia como uma etapa da reação de alcoólise da ureia (WU *et. al.*, 2014; WANG *et. al.*, 2007).

A coordenação do ácido isocianico ao Sn(II) facilitaria o ataque da hidroxila ao carbono carbonílico do ácido, de acordo com o proposto no Esquema 7. Posteriormente, este intermediário seria decomposto liberando o carbamato do álcool, amônia e regenerando o catalisador Sn(II).

O fluxo de ar mencionado no rodapé da Figura 15 foi usado nos experimentos para aumento da conversão do β -citronelol na reação de alcoólise da ureia e será discutido na pág. 46.

3.1.6. Reação de alcoólise da ureia com β -citronelol sem solvente

Um dos princípios da química verde sugere que reações sejam feitas empregando-se condições sem o uso de solvente ou empregando um solvente biodegradável ou menos poluente, tais como álcoois ou solventes não halogenados.

A alcoólise da ureia requer altas temperaturas (ca. 140 a 180 °C), o que implica que o solvente deve ter elevado ponto de ebulição; portanto, o DMSO foi selecionado (PE = 189 °C). Alternativamente, poderia se usar outros solventes (i.e. dimetilcarbonato), mas, sob altas pressões. Todavia, sem dúvida, esta é uma condição desfavorável para reações em que são formados produtos gasosos tais como NH_3 .

Como o β -citronelol é líquido, nós decidimos avaliar a atividade do catalisador Sn(II) em reações sem solvente. É importante notar surgiram algumas dificuldades experimentais ao realizarmos a reação sem solvente. A baixa solubilidade da ureia em β -citronelol puro foi um aspecto que dificultou a avaliação das reações livres de solvente, principalmente ao se usar excesso de ureia.

Em proporções maiores que 1:1 (i.e. β -citronelol:ureia) a ureia foi insolúvel no β -citronelol. Para contornar este obstáculo, nós tentamos adicionar pequenas quantidades de DMSO para aumentar a solubilidade da ureia. Todavia o sistema se tornou bifásico. Por esse motivo as reações livres de solventes foram realizadas usando-se a proporção de 1:1 de ureia para β -citronelol. Além disso, devido também a problemas de solubilidade, apenas 5 mol % de catalisador foi empregado.

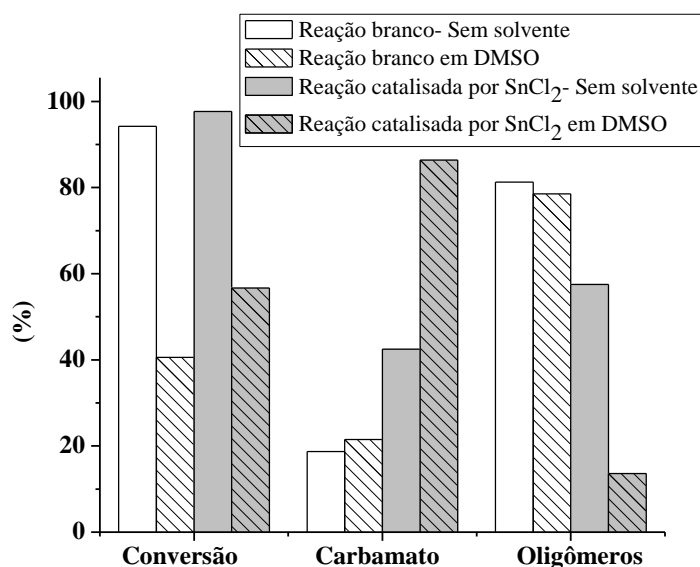


Figura 16: Comparação entre as reações branco e catalisadas de alcoólise da ureia com β -citronelol na ausência ou presença de solvente.^a

^aCondições das reações: Com solvente; β -citronelol (2,395 mmol), ureia 47,9 mmol (razão molar 1:20), 2 h, 140 °C, SnCl₂ (15 mol %), DMSO (15 mL). Sem solvente; β -citronelol 11,52 mmol (2 mL), ureia 11,52 mmol (razão molar 1:1), 2 h, 140 °C, SnCl₂ (5 mol %).

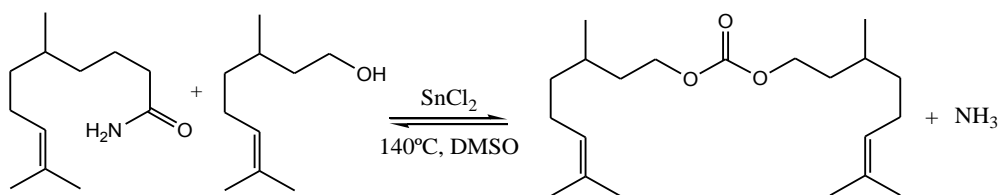
Observa-se na Figura 16 os dados que permitem comparar a conversão da reação-branco e catalisada, suas seletividades para o carbamato e oligômeros obtidos com e sem solvente, na razão molar 1:1.

A formação imediata de vapor branco dentro do reator demonstrou que mesmo com uma razão molar de 1:1, a ureia sofreu rápida decomposição no início da reação, quando o β -citronelol puro foi empregado como fase líquida. Provavelmente, o rápido consumo da ureia resultou na baixa seletividade para o carbamato de β -citronila obtido nas reações livre de solvente (Figura 16). De fato, apesar da alta conversão do β -citronelol, o carbamato de β -citronila teve 42 % de seletividade, contra 58 % de oligômeros.

Pode-se atribuir a menor oligomerização do β -citronelol em soluções de DMSO a sua menor concentração se comparado a ele puro; com um menor número de moléculas, a possibilidade estatística de haver choques efetivos fica também menor. Os resultados de seletividade demonstram que neste caso não é favorável realizar reações sem solventes.

3.1.7. Síntese do carbonato de β -citronila catalisada por SnCl_2

A atividade do SnCl_2 também foi investigada na reação de síntese de carbonatos, os quais são produtos com inúmeras aplicações (SHAIKH e SIVARAM, 1996). Nessas reações, um pequeno excesso de β -citronelol foi utilizado para deslocar o equilíbrio para o produto desejado (carbonato de β -citronila) (Esquema 8).



Esquema 8: Reação de alcoólise do carbamato de β -citronila com β -citronelol catalisada por SnCl_2 para formação do carbonato de β -citronila.

O carbonato de β -citronila possui PE de aproximadamente $412 \pm 34^\circ\text{C}$ (valor teórico fornecido pelo SciFinder®), sendo portanto não detectável por CG, onde a temperatura de injeção é da ordem de $250\text{--}280^\circ\text{C}$.

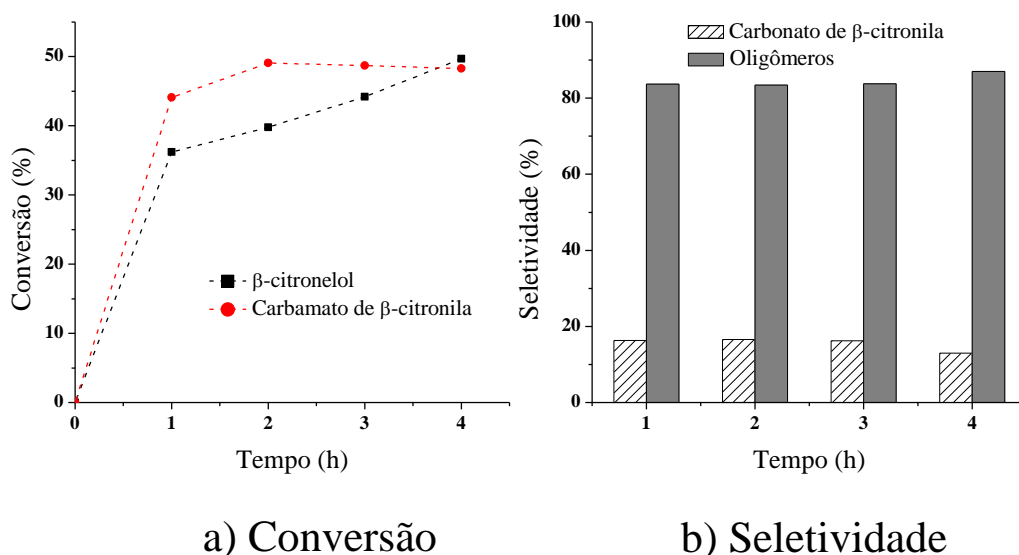


Figura 17: Avaliação da conversão e seletividade para reação de alcoólise do carbamato de β -citronila com β -citronelol.^a

^aCondições da reação: β -citronelol 7,5 mmol (razão molar 5:1), carbamato de β -citronila (1,5 mmol), 4 h, 140°C , SnCl_2 (15 mol %), DMSO (10 mL).

Desta forma, as quantidades de oligômeros e de carbonato foram estimadas por comparação da área consumida dos picos de CG do β -citronelol e do carbamato de β -citronila (i.e. depois da correção pelo fator de resposta adequado), considerando uma seletividade de 100% em relação ao carbamato convertido.

Após 2 h de reação, a conversão do carbamato de β -citronila em carbonato de β -citronila alcançou 49 %, permanecendo constante após isso (Figura 17-a). Devemos destacar que a literatura descreve reações de formação de carbonatos, tais como na síntese de dimetilcarbonato (i.e. usando metanol e ureia na presença de catalisadores de Zn/Al) em condições mais drásticas (ca. 10 h, 180 °C, pressão autógena), onde baixos rendimentos para os carbonatos foram obtidos (ca. 6,5 – 36,5%) (WO, 2014).

Embora 50 % do β -citronelol tenha sido convertido após 4 h de reação, sua presença em excesso (i.e. 5:1 em relação ao carbamato), fez com que a seletividade para oligômeros fosse a maior (ca. 87%) (Figura 17-b). Portanto, pode-se concluir que não se torna atrativo sintetizar carbonato de β -citronila a partir da alcoólise do carbamato, usando excesso β -citronelol em reações catalisadas por SnCl_2 .

Com esses resultados, é plausível considerar que o SnCl_2 funciona bem para ativação da ureia, e pelo contrário, não funciona bem para ativação de moléculas maiores tais como o carbamato de β -citronila.

3.1.8. Aumento da conversão das reações de alcoólise da ureia com β -citronelol catalisadas por SnCl_2 em soluções de DMSO

Após se conhecer as condições ótimas para a reação de alcoólise da ureia (i.e. 1:20 β -citronelol para ureia, 2 h, 140 °C, SnCl_2 15 mol %) visando obter o carbamato de β -citronila, buscou-se aumentar a conversão e a seletividade da reação usando outra estratégia: o deslocamento do equilíbrio via a adição de reagentes ou retirada de produtos durante as reações.

Inicialmente, sabendo-se que a ureia se decompõe em ácido isocianico e NH_3 durante a reação, tentou-se realizar a reação com adição de ureia (ca. 5 equivalentes) a cada 30 minutos de reação, para mantê-la em grande excesso em relação ao β -citronelol remanescente. As curvas cinéticas estão na Figura 18.

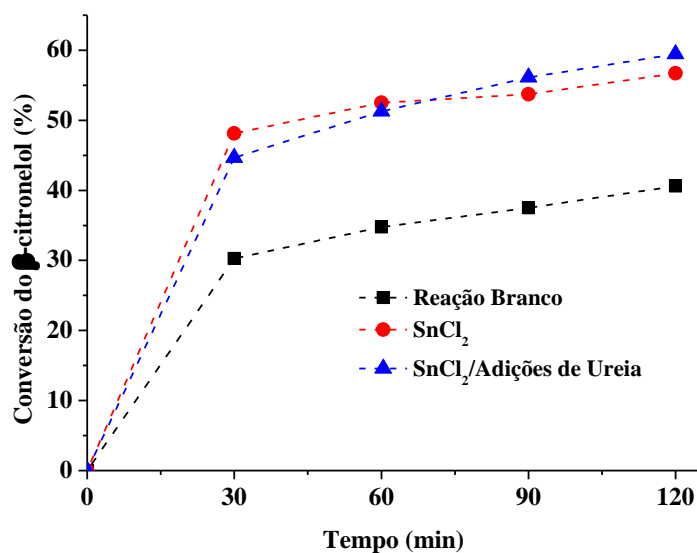


Figura 18: Curvas cinéticas da conversão do β -citronelol em carbamato de β -citronila pela alcoólise com múltiplas adições de ureia em reações catalisadas por SnCl_2 .^a

^aCondição da reação: β -citronelol (2,395 mmol), ureia 47,9 mmol (razão molar 1:20), 2 h, 140 °C, SnCl_2 (15 mol %), DMSO (15 mL); Reação com adições múltiplas de 1,09 mmol de ureia a cada 30 min.

Esperava-se que, com as adições de ureia periodicamente durante a reação, uma maior quantidade do β -citronelol fosse convertida em carbamato. Entretanto, como se observa na Figura 18, a conversão praticamente não mudou em relação à reação com uma única medida de ureia.

Observou-se durante as várias adições de ureia que uma névoa branca se formou no interior do balão de reação, sugerindo que a ureia adicionada ao sistema se decompunha quase que instantaneamente.

Alternativamente a aumentar a quantidade de reagentes (i.e. ureia), foi tentado também deslocar o equilíbrio removendo um dos produtos da reação (amônia). Para isto foi realizada a reação usando-se fluxo de ar (Figura 19).

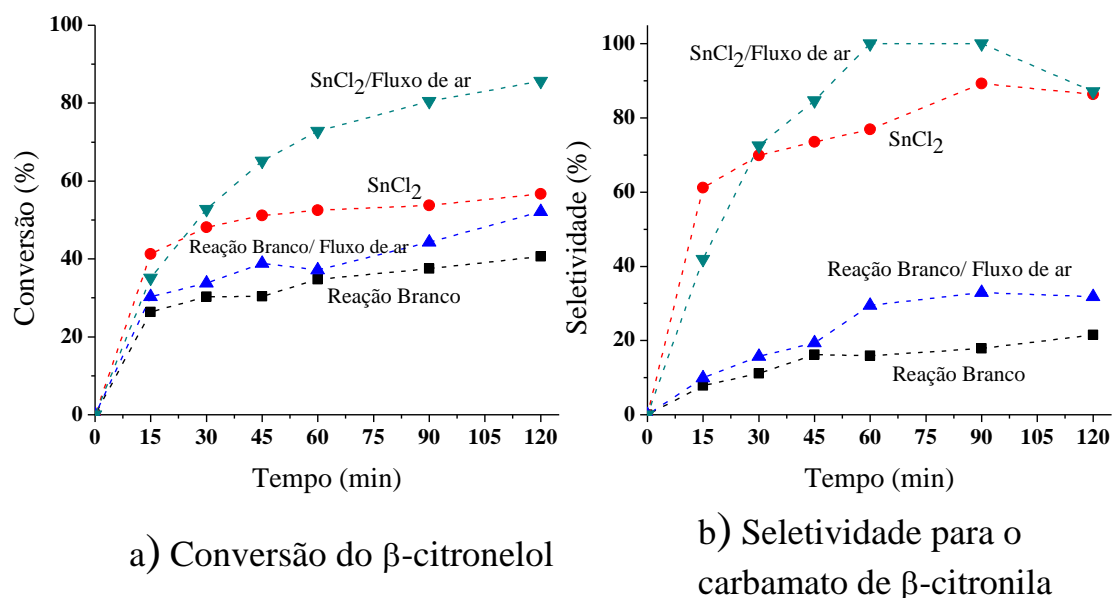


Figura 19: Curvas para estudo do efeito do fluxo de ar na a) conversão e b) seletividade da reação de alcoólise da ureia com β -citronelol na ausência ou presença do SnCl₂ como catalisador.^a

^aCondições das reações: β -citronelol 2,395 mmol, ureia 47,9 mmol (razão molar 1:20), 2 h, 140 °C, SnCl₂ (15 mol %), DMSO (15 mL), fluxo de ar (20 mL/s), Naftaleno (0,15 g).

A remoção de produtos voláteis da reação através de fluxo de ar comprimido deslocou o equilíbrio da reação para uma elevada formação do carbamato de β -citronila (Figura 18). Esse efeito foi considerável apenas nas reações catalisadas (Figura 18-a). Na ausência de catalisador, apenas uma seletividade de 35 % para o carbamato de β -citronila foi obtida. Inversamente, a formação de oligômeros foi visivelmente favorecida.

Após 90 minutos de reação aquecendo-se à temperatura de 140 °C, usando uma proporção de 1:20 de β -citronelol para ureia, foi obtida a maior seletividade para o carbamato de β -citronila (ca. 100 %) e alta conversão (ca. 80 %) (Figura 18). Esse resultado é altamente superior ao alcançado nas reações sem fluxo de ar, onde embora uma alta seletividade para o carbamato de β -citronila (ca. 86 %), a conversão máxima foi de 57 % (Tabela 8).

Por se tratar de uma base de Lewis, a amônia poderia se ligar definitivamente ao Sn(II), um ácido de Lewis, ocasionando uma redução de sua atividade catalítica. Esse efeito indesejável já é conhecido na reação de

alcoólise da ureia catalisada por complexos de Pd(II) (KAMINSKAIA e KOSTIC, 1998). Estes autores contornaram o problema adicionando cátions Ag(I) a solução. Na reação catalisada por Sn(II) sob fluxo de ar não foi necessária a adição de reagentes extras.

O fluxo de ar utilizado foi determinado aplicando-se o fluxo máximo sem que este arrastasse o solvente. O arraste do solvente é visível, observando um efluente que sai do condensador em forma de uma névoa branca. Desta forma ficou determinado que o fluxo máximo sem prejuízos ao volume de reação está na faixa de 15 – 20 mL/s. Para se ajustar o fluxo, foi necessária a utilização de naftaleno como padrão interno para verificar que o volume da reação estava constante durante todo o processo.

3.1.9. Separação dos oligômeros e do solvente

Como discutido anteriormente, com um excesso de ureia na reação de alcoólise pelo β -citronelol, esperaríamos deslocar o equilíbrio para a formação do carbamato e minimizar (ou evitar) a formação de carbonato. Verificamos através de balanço de massas das reações que havia sempre a formação de produtos não detectados por CG. Para confirmar que estes produtos não detectados se tratavam de oligômeros e não o carbonato e β -citronila foi realizada uma reação na ausência de ureia.

Observa-se na Figura 20 que mesmo na ausência de ureia o β -citronelol foi convertido (ca. 16 %). Entretanto, nenhum produto foi detectado por CG. A literatura sugere que quando aquecidos a temperaturas maiores que 60 °C terpenos tendem a se oligomerizar. Reações de oligomerização (ou polimerização) são características de α -olefinas e amplamente exploradas na catálise (WYRVALSKI, DE SOUZA e DE SOUZA, 1996; URA, 2007). Entretanto, aqui elas representam uma reação concorrente.

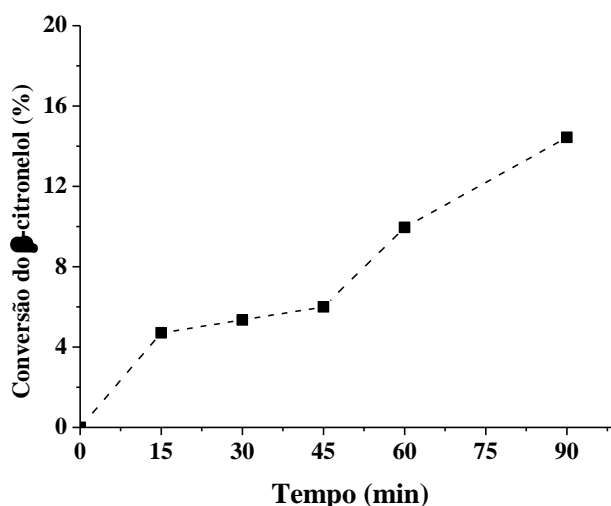
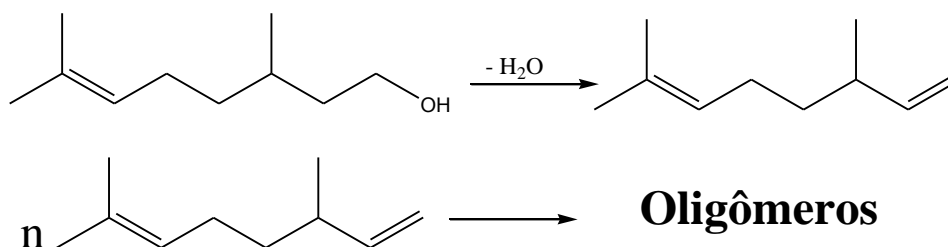


Figura 20: Curva de conversão do β -citronelol na ausência de ureia.^a

^aCondições da reação: β -citronelol (2,395 mmol), 1,5 h, 140 °C, SnCl₂ (15 mol %), DMSO (15 mL).

O β -citronelol poderia se transformar em uma α -olefina através de sua desidratação. A não detecção de produtos de desidratação (discutida no item 3.1.) nos leva a crer que a α -olefina é rapidamente consumida após ser formada, ou seja, sofre oligomerização (Esquema 9).



Esquema 9: Oligomerização do β -citronelol em condições de elevada temperatura.

A oligomerização do β -citronelol foi favorecida quando ele foi usado em excesso na reação de alcoólise do carbamato de β -citronila (Figura 17). Além disso, uma elevada conversão do β -citronelol (ca. 98%), aliada a uma maior seletividade para os oligômeros, (ca. 58%) foi obtida nas reações sem solventes (Figura 16).

Isto pode ser atribuído ao maior número de moléculas de β -citronelol nestas reações, que favorece estatisticamente a ocorrência de mais colisões efetivas que levam a oligomerização. Importante destacar que o aumento da

cadeia carbônica forma oligômeros, compostos pouco voláteis, com PE maiores que 300 °C, não detectáveis por CG.

Os oligômeros foram facilmente separados ao se adicionar acetato de etila ao meio reacional. O procedimento desenvolvido para separação dos oligômeros (Figura 21) foi descrito no item 2.7. Os demais componentes da reação (ureia, DMSO, SnCl_2) são extraídos para fase aquosa saturada com NaCl. Carbamato e β -citronelol ficaram na fase acetato de etila.



Figura 21: Oligômeros decantados após adição de acetato de etila a mistura reacional da reação de alcoólise da ureia com β -citronelol catalisada por SnCl_2 .

Não foi possível extrair da fase aquosa o SnCl_2 , pois, este reage com água formando Sn(OH)_2 e HCl. Ao evaporar a água e o DMSO, os componentes sólidos da fase aquosa se decantam e ficam misturados ao excesso de NaCl usado para aumentar a força iônica da fase aquosa.

Considerando a oligomerização do β -citronelol como reação concorrente a alcoólise da ureia, destacamos novamente a importância do uso do solvente nas reações catalisadas por SnCl_2 para a seletividade do carbamato de β -citronila.

Os oligômeros separados foram caracterizados por espectroscopia na região do infra-vermelho e o espectro obtido foi comparado com o espectro IV do β -citroneol (Figura 22).

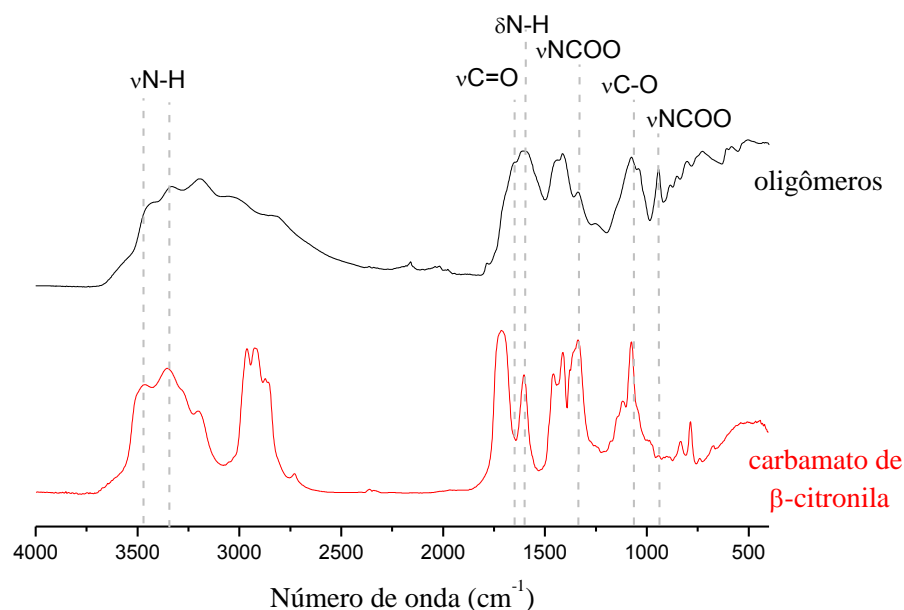


Figura 22: Comparação dos espectros IV-TF/ATR do β -citronelol e seus oligômeros.

Observa-se na figura 22 que estão presentes no espectro dos oligômeros bandas de absorção características de uretanas (i.e. ν C=O, ν NH₂, ν N-CO-O e δ N-H). Não se esperava a presença destas bandas, e elas sugerem que a amostra de oligômeros continha resíduos de acetato de etila, DMSO e ureia, provenientes da extração líquido-líquido. Neste caso esses resíduos não puderam ser completamente retirados na lavagem da amostra.

Outra possibilidade que explica esse resultado é a oligomerização do β -citronelol por um outro caminho quando na presença da ureia. Desta forma a ureia serve como um link dos monômeros, levando a formação de poliuretanas (ver figura 3a, pág. 10).

3.1.10. Caracterização do carbamato de β -citronila

O carbamato de β -citronila (carbamato de 3,7-dimetiloct-6-en-1-ila) foi purificado por cromatografia em coluna e identificado por análises do seu espectro de massas, espectro no infravermelho e espectro de RMN de ¹H e ¹³C. A seguir é mostrada a estrutura do carbamato obtido e os dados espectroscópicos, seguido de discussão mais detalhada da caracterização.

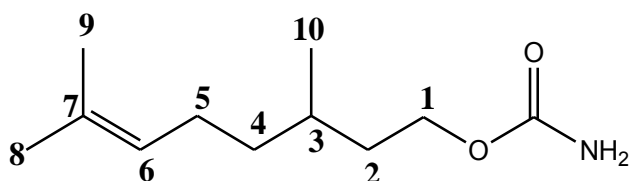


Figura 23: Produto identificado da reação de alcoólise da ureia pelo β -citronelol catalisada por SnCl_2 : carbamato de 3,7-dimetil-oct-6-en-1-ila (i.e. carbamato de β -citronila).

Dados espectroscópicos:

RMN de ^1H (300 MHz, D_3COD): δ 0,92 (d, 3H, $J=6,5$ Hz, H-10); 1,09-1,46 (m, 5H, H-2/H-3/H-4); 1,60 (s, 3H, H-8); 1,67 (s, 3H, H-9); 1,95-2,04 (m, 2H, H-5); 4,04-4,12 (m, 2H, H-1); 4,56 (s, - NH_2); 5,10 (t, 1H, $J=7,2$ Hz, H-6).

RMN de ^{13}C (75 MHz, D_3COD): δ 17,74 (C-8); 19,83 (C-10); 25,92 (C-5); 26,45 (C-9); 30,55 (C-3); 37,09 (C-4); 38,22 (C-2); 64,13 (C-1); 125,72 (C-6); 132,12 (C-7); 160,30 (CONH₂).

IV-TF/ATR (ν (cm^{-1})/ atribuição): 3460, 3350/ (ν sim. e ass. NH_2); 2960/ (ν ass. CH_3), 2910/ (ν ass. CH_2), 2860 / (ν sim. CH_2); 1710 / (ν C=O carbamato); 1600 / (δ NH_2 , ν C=C); 1450 - 1410 / (bandas sobrepostas δ CH_2 , δ CH_3); 1330 / (ν ass. N-CO-O); 1070 / (ν C-O); 840 / (γ sim. N-CO-O); 780 / (γ =C-H).

EM-IE ((m/z)/intensidade relativa): 138/40, 123/68, 109/31, 95/86, 81/100, 67/71, 55/46 e 41/63.

Observando o espectro de RMN de ^1H (Figura 24) podemos notar que o sinal de ressonância para os átomos de hidrogênios metílicos H-10 foi observado em δ 0,92 como um duplete integrado para 3 hidrogênios ($J = 6,5$ Hz).

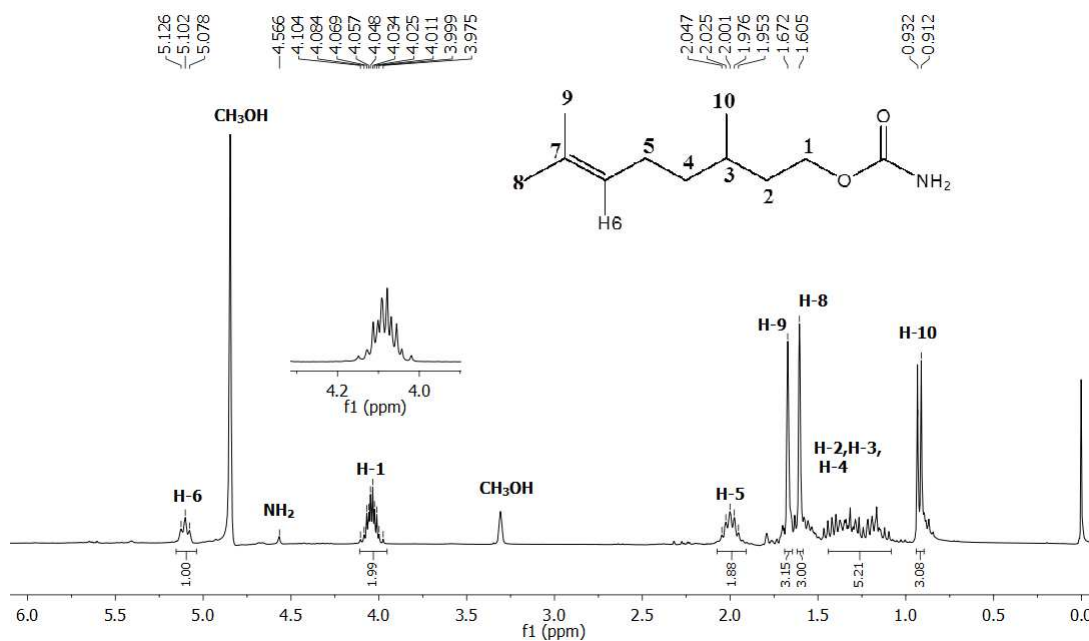


Figura 24: Espectro de RMN de ^1H (300,069 MHz; CD_3OD , δ_{TMS} 0,00) do carbamato de 3,7-dimetiloct-6-en-1-ila.

Os sinais de ressonância para os átomos de hidrogênios dos grupos metílicos H-8 e H-9 foram observados em δ 1,60 e 1,67, respectivamente e cada um integrado para 3 hidrogênios. Estes valores de deslocamentos maiores do que o encontrado para H-10 podem ser explicados pelo fato de que estes hidrogênios estão ligados a carbonos que apresentam ligação dupla, logo estão mais desblindados devido à deslocalização de elétrons (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000). A maior desblindagem do H-9 quando comparado a H-8 pode ser confirmado por dados da literatura (GERRINI et al. 2011). O fato do sinal do hidrogênio H-9 ser mais desblindado que o H-8 pode ser explicado pela maior repulsão das nuvens eletrônicas dos hidrogênios ligados a C-9 com H-5.

O multipeto observado em δ 1,09 – 1,46 foi integrado para 5 hidrogênios e atribuído aos átomos de hidrogênio H-2, H-3 e H-4.

O multipeto observado em δ 1,95 – 2,04 foi integrado para 2 hidrogênios e atribuído aos hidrogênios H-5. Outro multipeto foi observado em δ 4,04 – 4,12 foi integrado para 2 hidrogênios e atribuído aos átomos de hidrogênio H-1. Estes se encontram desblindados por estarem adjacentes ao oxigênio eletronegativo. Esperava-se um sinal de ressonância como um tripleto para os hidrogênios H-1. A observação de um multipeto indica o

acoplamento de ordem superior a J-3 e que os dois hidrogênios não são magneticamente equivalentes, formando-se sinais independentes que se sobrepõem por possuírem δ próximos.

O sinal com deslocamento em δ 4,56 foi atribuído aos hidrogênios do grupo $-\text{NH}_2$, um valor característico de uretanas (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000). Esses hidrogênios encontram-se desblindados devido à deslocalização de elétrons do nitrogênio com a carbonila. O sinal pouco intenso se deve a troca dos hidrogênios com deutérios do solvente CD_3OD (PAVIA *et. al.*, 2010).

O sinal de ressonância com deslocamento em δ 5,10 na forma de um tripleto ($J = 7,2$ Hz) foi integrado para 1 hidrogênio foi atribuído ao H-6, que encontra-se mais desblindado do que os demais hidrogênios em função do efeito de anisotropia diamagnética. A deslocalização dos elétrons da ligação pi produzem um campo positivamente carregado em formato de cone, os hidrogênios que ficam de fora deste cone se tornam desblindados.

Para auxiliar na atribuição dos sinais do espectro de RMN de ^{13}C do carbamato de 3,7-dimetiloct-6-en-1-ila (i.e. carbamato de β -citronila) (Figura 25) utilizou-se do experimento de HSQC (Anexo I).

O espectro de RMN de ^{13}C apresentou um sinal em δ 160,3 característico de carbonila de carbamatos (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000).

Os sinais correspondentes aos carbonos metílicos foram observados em δ 17,74 e 19,83 e foram atribuídos ao carbono C-8 e C-10 respectivamente. Já o sinal do carbono C-9 foi observado em δ 26,45. Este maior valor de deslocamento é explicado pela maior desblindagem em torno do C-9 devido à proximidade da insaturação.

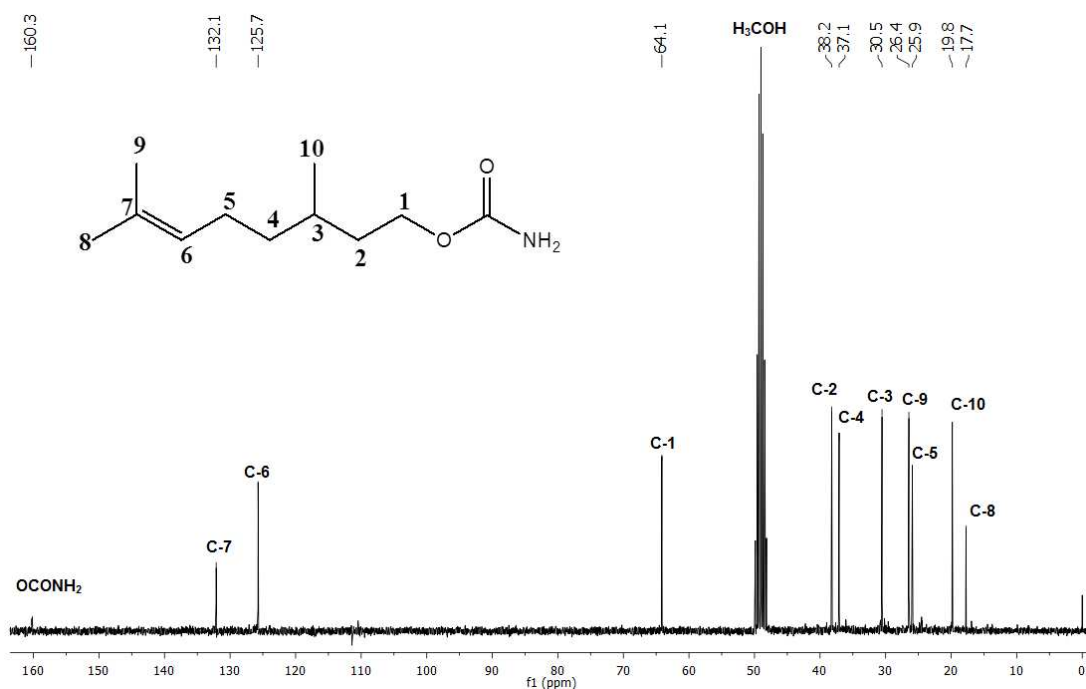


Figura 25: Espectro de RMN de ¹³C (75 MHz, CD₃OD, δ_{TMS} 0,00) do carbamato de 3,7-dimetiloct-6-en-1-ila.

O sinal de ressonância correspondente aos carbonos pertencentes à dupla ligação, C-6 e C-7, foram observados na faixa característica de carbonos sp² substituídos apenas por grupos alquílicos: δ 125,72 e 132,12 respectivamente.

O sinal do carbono C-1 ligado diretamente ao átomo de oxigênio encontra-se desblindado em δ 64,13. Os demais sinais foram observados em 25,92, 30,55, 38,22 e 37,09, relativos aos carbonos C-5, C-3, C-2 e C-4, respectivamente, de acordo com o descrito na literatura para o substrato (i.e. β-citronelol) (GUERRINI *et. al.*, 2011).

A Figura 26 apresenta o espectro de absorção obtido na região do IV para o carbamato de β-citronila (carbamato de 3,7-dimetiloct-6-en-1-ila). As bandas de absorção observadas no espectro de IV nos números de onda de 2963, 2924 e 2872 cm⁻¹ foram atribuídas ao estiramento da ligação C-H com hibridização sp³.

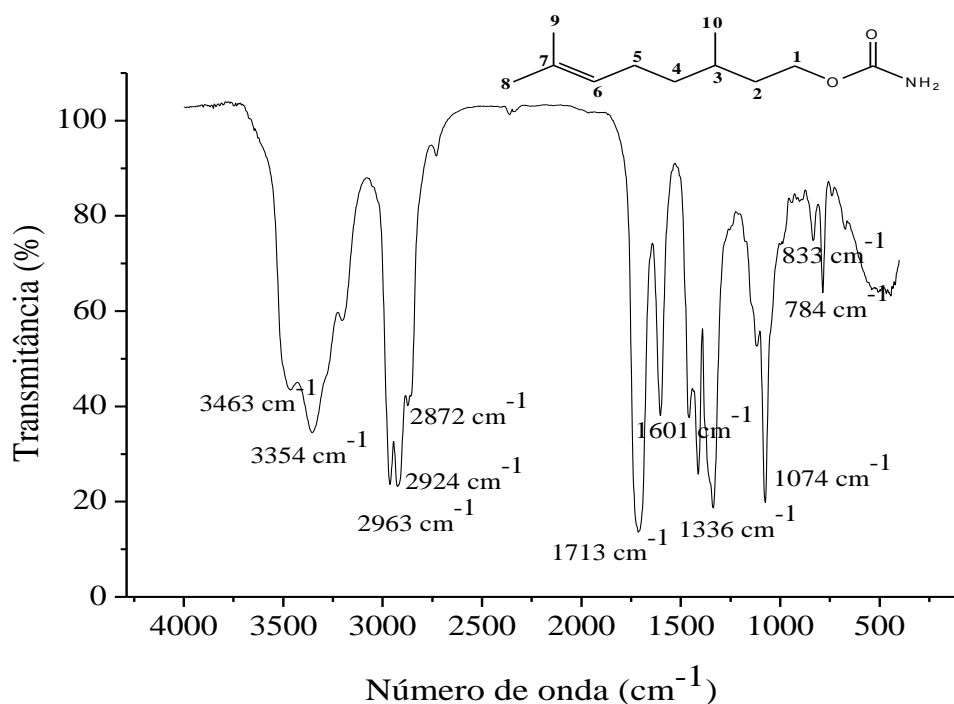


Figura 26: Espectro IV-TF/ATR do carbamato de 3,7-dimetiloct-6-en-1-ila.

As bandas observadas em 1457 e 1411 cm^{-1} se referem respectivamente ao estiramento da ligação C=C e deformação angular de ligações $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$ que se sobrepõem. A banda em 833 cm^{-1} foi atribuída à deformação angular fora do plano da ligação =C-H (BARBOSA, L. C., 2007).

Para a parte carbamato da molécula observou-se a presença das bandas de absorção em 3463 e 3354 cm^{-1} , referentes ao estiramento da ligação NH_2 . A banda em 1713 cm^{-1} possui atribuição referente ao estiramento da ligação C=O de carbamato (PRETSCH, BIIHLMANN e AFFOLTER, 2000).

A banda observada em 1601 cm^{-1} representa a deformação angular da ligação NH_2 . As bandas de absorção observadas em 1336 e 784 cm^{-1} se referem ao estiramento assimétrico e simétrico, respectivamente, da ligação N-CO-O. A ligação C-O da porção éster do carbamato é confirmada pela banda em 1074 cm^{-1} (BARBOSA, L. C., 2007; PRETSCH, BIIHLMANN e AFFOLTER, 2000).

Analisando o espectro de massas deste composto (Figura 27), percebe-se que o pico do íon molecular $m/z = 199$ não está presente.

Segundo Pavia *et. al.* uma desvantagem da ionização por impacto de elétrons é que pode não se observar o pico do íon molecular, quando a molécula forma íons moleculares instáveis.

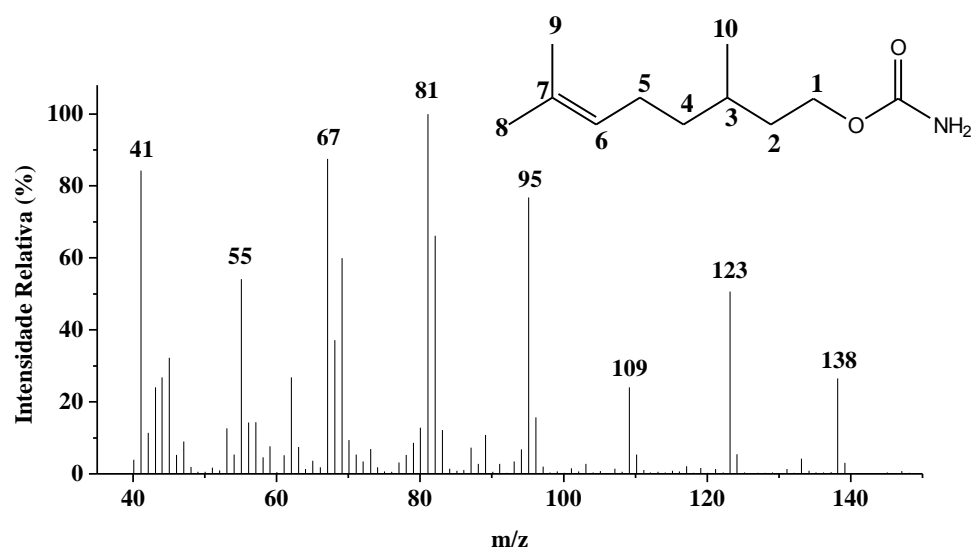


Figura 27: Espectro de massas do carbamato de 3,7-dimetiloct-6-en-1-ila (I.E. 70 eV).

No geral, íons moleculares com tempo de vida menores que 10^{-5} s quebram-se em fragmentos antes de poderem ser acelerados em direção ao analisador de massas (PAVIA *et. al.*, 2010). Deste modo carbamatos perdem facilmente NH_3 e CO_2 , fragmentos neutros, antes de poderem ser acelerados, então, não observamos o pico do íon molecular ($m/z=199$) no espectro da Fig. 27. Portanto, o pico de $m/z = 138$ foi atribuído ao fragmento resultante da perda de 61 unidades de massa (i.e., soma das massas da NH_3 e CO_2) pelo íon molecular $m/z 199$.

No Anexo 1 (pag. 64) são propostos padrões de fragmentações que explicam os picos mais expressivos observados no espectro da Figura 27. O íon fragmento de $m/z = 138$ se comporta como o íon molecular de um Alceno, que ao se fragmentar, produz uma série de íons fragmentos característico dos alcenos: $M - 15$, $M - 29$, $M - 43$, $M - 57$ e $M - 71$, além do pico de $m/z = 41$, representando o carbocátion alila, fragmento importante nos espectros de massas de alcenos terminais (PAVIA *et. al.*, 2010).

3.2. Reação de alcoólise da ureia com β -citronelol catalisada por Sn em fase heterogênea

Após o estudo da reação de alcoólise da ureia pelo β -citronelol em fase homogênea, o sal de estanho mais ativo (i.e. SnCl_2) foi selecionado para ser suportado em sílica. Os testes catalíticos e monitoramento cinético das reações foram conduzidos de forma similar ao estudo em fase homogênea.

3.2.1. Síntese dos catalisadores suportados Sn(II)/SiO₂

O teor de estanho nos catalisadores suportados (Tabela 9) foram obtidos por análise gravimétrica assumindo-se que a massa de Sn(II) foi preservada, devido ao elevado ponto de ebulição do SnCl_2 (623 °C). Os teores de Sn variaram de acordo com o tratamento térmico.

Tabela 9: Dados de massa e concentração dos catalisadores heterogêneos Sn(II)/SiO₂ em diferentes tratamentos térmicos.

Temp. (°C)	Concentração de Sn (% m/m) ^a				Perda de massa (%) ^b			
	Mist. Física	Imp. Úmida	Imp. Seca	Sol-Gel	Mist. Física	Imp. Úmida	Imp. Seca	Sol-Gel
200	21,9	21,9	21,4	19,7	8,5	11,0	8,7	12,9
400	22,3	22,0	22,0	19,7	10,6	11,7	11,2	12,8
700	23,4	22,9	22,9	20,8	14,7	15,1	14,6	17,4

^aAnálise gravimétrica assumindo-se que a massa de estanho foi preservada ($P_{\text{E}_{\text{SnCl}_2}} = 623$ °C). ^bPerda relativa a massa do material de partida seco a 100°C.

Observando-se a Tabela 9, percebe-se que o aumento da temperatura no tratamento térmico dos catalisadores ocasionou a perda geral de massa deles. Assume-se que essa perda de massa esteja relacionada à perda de resíduos orgânicos e ou dessorção de água. Desta forma, os catalisadores tratados termicamente a temperaturas mais elevadas obtiveram maiores teores de Sn.

Devido ao aspecto vítreo, os catalisadores sintetizados pelo método sol-gel, bem como o suporte puro tiveram que ser pulverizados após a secagem para prosseguir com os tratamentos térmicos (Figura 28).



Figura 28: Catalisadores sintetizados pelo método Sol-Gel: Suporte (1), Sn(II)/SiO₂ após secagem (2) e durante a pulverização (3).

Observou-se nos catalisadores preparados por sol-gel que a massa obtida de SiO₂ após a secagem foi pouco maior que a massa teórica esperada, evidenciando que não houve hidrólise de 100% do alcóxido ou que o tempo de secagem não foi suficiente para remoção de toda a água dos poros do sol-gel.

3.2.2. Caracterização dos catalisadores suportados Sn(II)/SiO₂

Os espectros IV obtidos são apresentados na Figura 29. Observa-se nesta figura que a variação da temperatura no tratamento térmico não provocou mudança significativa nas bandas. As bandas de absorção na região entre 1000 e 1100 cm⁻¹ e próximas a 450 cm⁻¹ são referentes ao estiramento da ligação Si-O-Si. As bandas próximas de 800 cm⁻¹ são atribuídas ao estiramento da ligação Si-OH (PRETSCH, BIIHLMANN e AFFOLTER, 2000).

É possível observar ainda que na faixa de 500 a 550 cm⁻¹ existem bandas de absorção fracas, as quais podem ser atribuídas ao estiramento assimétrico da ligação O-Sn (NIKNAM *et. al.*, 2009). As bandas referentes à ligação O-Sn sugerem que a fase ativa Sn(L)₂, onde L é o ligante, não está somente presa a estrutura de SiO₂, mas também faz ligações com a mesma, sugerindo assim uma estrutura do tipo SiO₂ – Sn(L)₂-n, onde n = 0,1, ou 2.

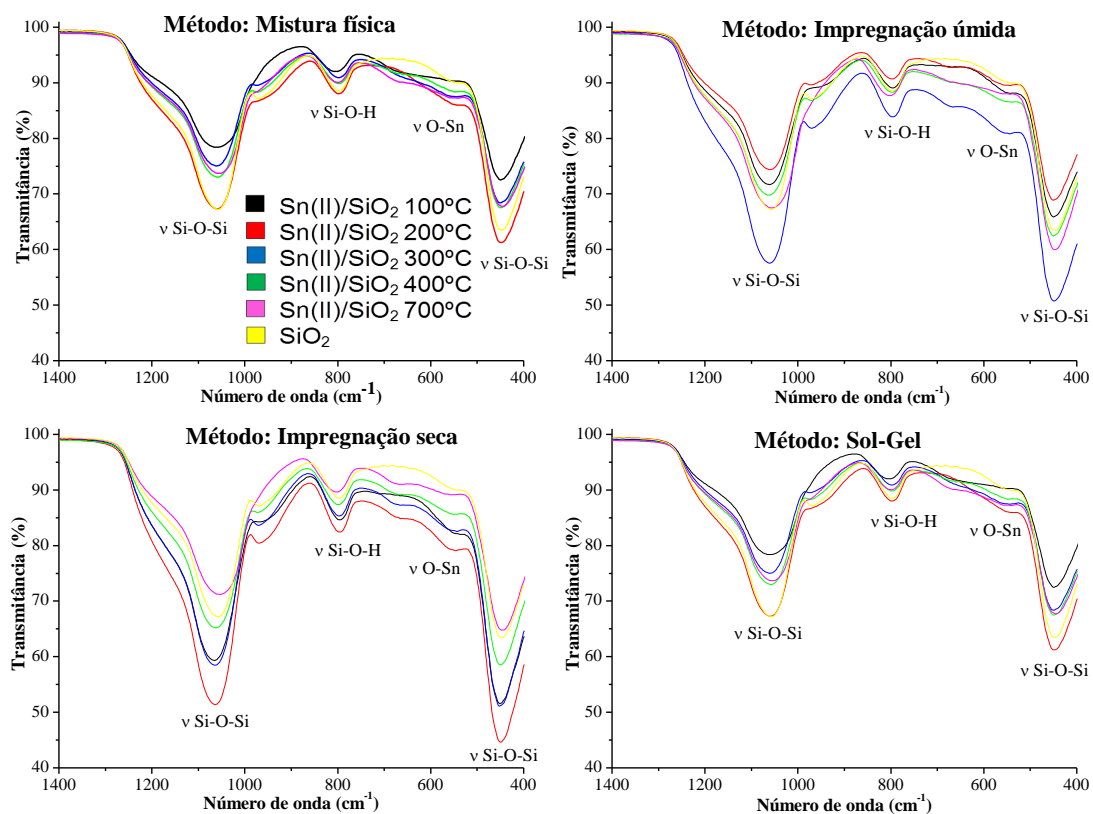


Figura 29: Espectros no IV dos catalisadores heterogêneos Sn(II)/SiO₂ sintetizados por diferentes métodos de preparo e submetidos a diferentes tratamentos térmicos. Obs.: Legenda única.

3.2.3. Avaliação do efeito do tratamento térmico e do método de preparo dos catalisadores heterogêneos

O efeito do tratamento térmico na atividade catalítica dos catalisadores heterogêneos foi avaliado na reação de alcoólise da ureia com o β-citronelol. Foram comparando-se os valores de conversões e seletividade em termos das diferentes temperaturas de calcinação e método de preparo dos catalisadores sólidos. Para simplificar a discussão serão apresentados somente os resultados mais representativos, referentes aos tratamentos térmicos a 200, 400 e 700 °C (Figura 29).

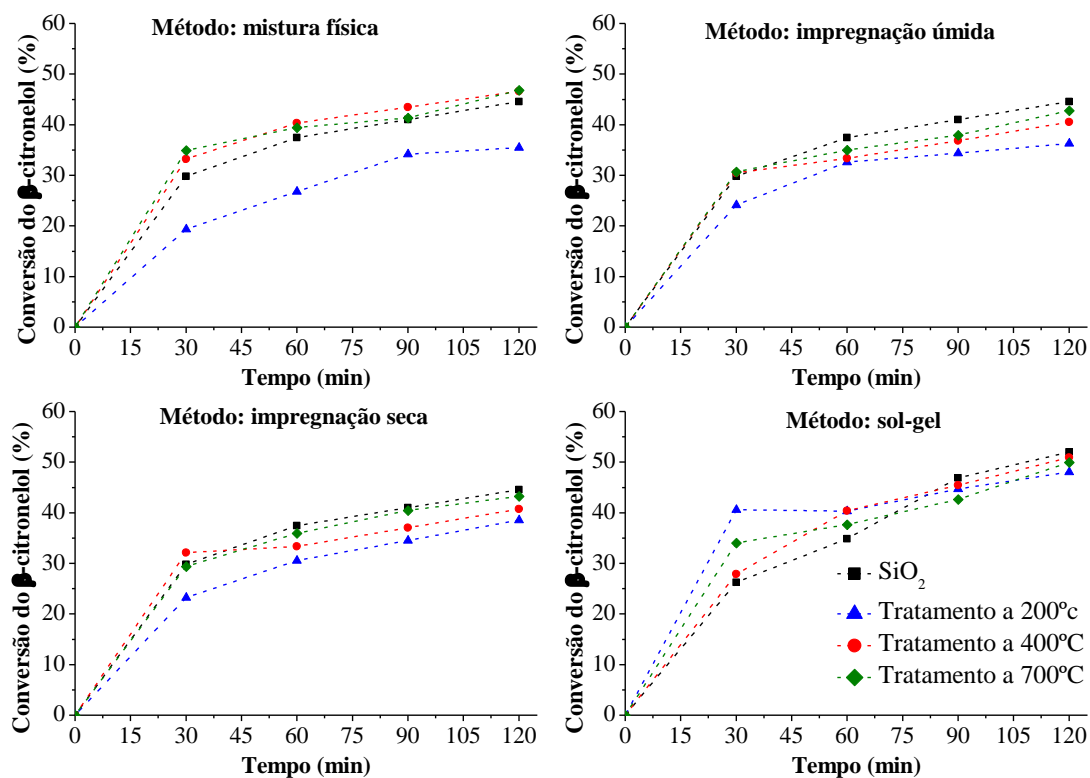


Figura 30: Curvas para estudo do efeito do tratamento térmico dos catalisadores heterogêneos sobre a conversão do β -citronelol na reação de alcoólise da ureia.^a Obs.: Legenda única.

^aCondições das reações: β -citronelol (0,7983 mmol), ureia 15,97 mmol (razão molar 1:20), 2 h, 140 °C, Sn (15 mol %), DMSO (5 mL), fluxo de ar (330 ml/min).

As reações foram conduzidas de acordo com as condições ótimas obtidas no estudo da reação de alcoólise da ureia pelo β -citronelol em fase homogênea, exceto pelo fluxo de ar. O compressor responsável por abastecer os laboratórios com ar comprimido estava danificado. Para contornar este problema foi utilizada uma bomba de aquário, a qual fornece um fluxo menor de ar (i.e. 330 mL/min).

As reações-branco foram feitas nas mesmas condições para comparação. A quantidade de catalisador medida foi determinada em termos da quantidade de Sn contida no catalisador heterogêneo, como sendo de 15 mol %.

Analisando as curvas da Figura 30, notamos que o tratamento térmico não influenciou de forma significativa na taxa de conversão do β -citronelol

em fase heterogênea em nenhum dos métodos de preparo dos catalisadores heterogêneos.

É importante destacar que dentre os catalisadores produzidos pelos quatro métodos, nenhum alcançou conversões superiores a máxima alcançada pelo suporte puro (ca. 45% SiO₂ puro e 54% SiO₂ por Sol-Gel), o que sugere que a fase ativa foi modificada (i.e. o SnCl₂ foi decomposto ou oxidado), ou que não está exposta o suficiente. A reação na ausência de catalisador e do suporte forneceu valores de conversão e seletividade próximos daqueles fornecidos pela sílica pura, sendo eles levemente inferiores (exp. 1, tabela 8, pág. 37).

A sílica pura, por conter sítios ácidos de Brønsted, pode possivelmente converter o β-citronelol preferencialmente a oligômeros, de forma semelhante ao comportamento do HCl (Tabela 8). Todavia, a introdução de SnCl₂ reduziu a conversão desta reação. Nós supomos que estando o Sn suportado em sílica, ele poderia diminuir o número de sítios ácidos livres deste suporte. Isto explicaria a menor conversão observada. É possível que os clusters de Sn tenham se aglomerado durante o tratamento térmico, o que ocasiona redução na seletividade ao se elevar a temperatura do tratamento térmico para os catalisadores sintetizados por impregnação.

A transformação (oxidação) da fase ativa seria outra hipótese. Como o óxido de estanho é pouco ativo e pouco seletivo (ver Tabela 10), a sílica pura é capaz de converter quantidades iguais ou superiores aquelas comparadas a sílica contendo SnO ou SnO₂. Isso é o que se observa nas curvas da Figura 29.

Em geral, os catalisadores preparados pelo método sol-gel foram mais ativos do que os catalisadores preparados pelos demais métodos. As respectivas conversões máximas obtidas para cada método de preparo foram 47 % para mistura física, 43 % para ambas as impregnações úmida e seca e 51 % para sol-gel.

A conversão e seletividade obtidas nestas reações catalisadas por sólidos tratados a diferentes temperaturas obtidos por diferentes métodos estão apresentadas na Tabela 10.

Embora o aumento da temperatura do tratamento térmico do catalisador, para todos os métodos de preparo, tenha elevado levemente a conversão do β -citronelol, é possível observar na Tabela 10 que o aumento foi acompanhado da diminuição na seletividade para o carbamato de β -citronila.

Tabela 10: Efeito do tratamento térmico e método de preparo dos catalisadores heterogêneos na reação de alcoólise da ureia pelo β -citronelol em fase heterogênea.^a

Método de Preparo	Exp.	Tratamento térmico (°C)	Conversão (%)	Seletividade (%)		
				Carbamato de β -citronila	Ni ^b	Oligômeros
Impregnação física	1	SiO ₂	45	31	0	69
	2	200	35	26	14	60
	3	400	47	24	11	65
	4	700	47	9	23	68
Impregnação úmida	1	SiO ₂	45	31	0	69
	2	200	36	29	13	58
	3	400	41	8	24	68
	4	700	43	0	28	72
Impregnação seca	1	SiO ₂	45	31	0	69
	2	200	39	23	11	65
	3	400	41	24	21	55
	4	700	43	13	22	65
Sol-gel	1	SiO ₂ (s.g.)	54	13	8	79
	2	200	48	8	17	75
	3	400	51	27	0	73
	4	700	50	26	0	74
SnO ₂	1	-	36	14	0	86

^aCondições das reações: β -citronelol (0,7983 mmol), ureia 15,97 mmol (razão molar 1:20), 2 h, 140 °C, Sn (15 mol %), DMSO (5 mL), fluxo de ar (330 ml/min). ^bProduto não identificado.

A possível causa desta redução da seletividade pode ser atribuída à mudança na composição da fase ativa composta inicialmente de Sn(II). Os baixos valores de conversão e seletividade fornecidos pelo óxido de estanho (IV) (Tabela 10), juntamente com a presença das bandas referentes à ligação Sn-O (Figura 29), comprovam a mudança na composição da fase ativa. De fato foi observada claramente a mudança na coloração dos catalisadores (Figura 31).



Figura 31: Catalisadores heterogêneos Sn(II)/SiO₂ sintetizados por diferentes métodos e tratados a diferentes temperaturas.

Cardoso, (2011), também observou o mesmo efeito para o catalisador Sn(II)/SiO₂ sintetizado pelo método de impregnação, destacando uma grande queda na atividade do catalisador tratado termicamente a 300°C.

É possível verificar facilmente na Figura 31 que a coloração dos catalisadores heterogêneos Sn(II)/SiO₂ passa por uma transição de cores claras a cores mais escuras, posteriormente ficando claras novamente, na medida em que a temperatura do tratamento térmico se eleva. Todavia esta transição seja mais marcante nos catalisadores sintetizados pelos métodos de Impregnação por via úmida e por via seca, percebe-se que para todos os métodos de síntese o tratamento a 200 °C forneceu a coloração mais escura para os catalisadores.

Os compostos de partida SnCl₂ e SiO₂ (Figura 32-A,B e C) são de coloração branca. A mudança na coloração dos catalisadores heterogêneos de claro para escuro sugere novamente que há a formação de SnO, que é escuro (Figura 32-D). Continuando o tratamento térmico para temperaturas mais altas os materiais escuros voltam a ficar claros, sugerindo a formação de SnO₂ que é branco (Figura 32-E). Estas mudanças evidenciam não somente a alteração na composição da fase ativa, mas também a oxidação do Sn(II) para Sn(IV) nas temperaturas mais elevadas.

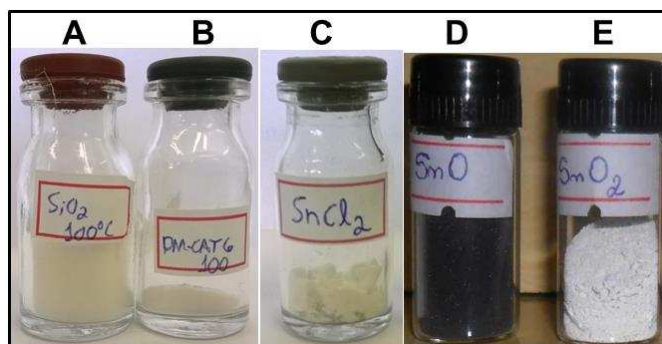


Figura 32: Suporte dos catalisadores heterogêneos Sn(II)/SiO₂ tratados a 100 °C e outros compostos de estanho possivelmente presentes em suas estruturas.^a

^a(A) SiO₂, (B) SiO₂ método Sol-Gel, (C) Cloreto de Estanho II, (D) Óxido de Estanho II e (E) Óxido de Estanho IV.

Pode-se atribuir a baixa atividade dos catalisadores tratados a maior temperatura a formação de o SnO₂, o qual mostrou-se um catalisador pouco ativo nesta reação (Tabela 10) quando comparado ao SnCl₂ (Tabela 8).

O catalisador preparado pelo método sol-gel tratado a 400 °C foi o mais ativo e seletivo para carbamato e foi escolhido para uma tentativa de se elevar a conversão do substrato para além da conversão do suporte puro.

Para isso um teste foi realizado dobrando-se a quantidade de catalisador para 30 mol % de Sn. Todavia, os valores de conversão do β-citronelol obtidos não foram melhores do que quando se utilizou o catalisador com 15 mol % de Sn, embora houve uma pequena melhora na seletividade (ca. 34%, 90 min).

Nenhum dos catalisadores heterogêneos Sn(II)/SiO₂ testados foram mais ativos do que o SnCl₂ em fase homogênea, mesmo em fase homogênea na ausência de fluxo de ar (ca. 57% de conversão e 86% de seletividade).

Esperava-se, em termos de quantidades equivalentes de estanho, que os catalisadores heterogêneos fornecessem menores valores de conversão, obviamente na fase homogênea toda a fase ativa está exposta, diferentemente do catalisador heterogêneo. Entretanto, aumentar a quantidade do catalisador heterogêneo não resolveu este problema.

Possivelmente a mudança na composição da fase ativa foi o fator responsável pelos baixos valores de conversão e seletividade obtidos.

Todavia, como ponto positivo, pode-se destacar que aparentemente não houve lixiviamento de Sn(II) para a solução.

4. Conclusões e Perspectivas

Desenvolvemos um processo simples e seletivo para a síntese do carbamato de β -citronila, o qual possui potencial atividade moluscicida (ELZEMITY, 2006), através do uso de SnCl₂, um ácido de Lewis estável, de baixo custo, comercialmente disponível, como catalisador na reação de alcoólise da ureia pelo β -citronelol.

A presença de SnCl₂ em solução de DMSO foi um aspecto-chave para a conversão do β -citronelol em carbamato. Na ausência do solvente e do SnCl₂ o β -citronelol foi convertido preferencialmente em oligômeros. Por outro lado, na presença de SnCl₂ a seletividade para o carbamato foi sem dúvida favorecida (ca. 86 % de seletividade e 57 % de conversão).

Em condições de reações semelhantes na produção de carbonato alcançou-se 49 % de conversão do carbamato de β -citronila para o carbonato através da reação de alcoólise do carbamato pelo β -citronelol.

A remoção de amônia gerada durante o processo de alcoólise da ureia usando fluxo de ar aumentou notavelmente a seletividade e conversão do β -citronelol. Sob essa condição o SnCl₂ promoveu eficientemente a conversão do β -citronelol para o carbamato de β -citronila alcançando-se alta conversão (ca. 80%) e seletividades (ca. 100 %) depois de 2 h de reação a 140 °C.

A baixa solubilidade da ureia no β -citronelol puro dificultou as reações sem solventes. Investigando-se o efeito dos parâmetros de reação, nós descobrimos que a seletividade do carbamato de β -citronila era altamente dependente da proporção molar entre ureia e β -citronelol. Porém, em proporções maiores do que 20:1 a ureia não se solubilizou no meio reacional.

Catalisadores heterogêneos do tipo Sn(II)/SiO₂ não forneceram resultados melhores do que os obtidos na fase homogênea. O tratamento térmico destes catalisadores levou a uma mudança na composição da fase ativa reduzindo a atividade do SnCl₂ suportado. Embora tenha-se alcançado valores moderados de conversão (ca. 54%), eles foram poucos seletivos ao carbamato de β-citronila.

A elevação da temperatura no tratamento térmico dos catalisadores heterogêneos sintetizados para os métodos de impregnação por mistura física, úmida e seca reduziu a seletividade de carbamato. Os catalisadores heterogêneos produzidos pelo método sol-gel foram mais seletivos que estes últimos.

Além da mudança na composição da fase ativa, a provável contração dos poros dos catalisadores heterogêneos (e conseqüente redução de área superficial) durante o tratamento térmico dificultou a obtenção de melhores conversões e seletividade.

Esperamos obter catalisadores heterogêneos mais ativos em trabalhos futuros para a alcoólise da ureia pelo β-citronelol, testando-se impregnação da fase ativa em diferentes suportes (i.e. Zircônia).

5. Referências Bibliográficas

ABLA, M.; CHOI, J-C.; SAKAKURA, T. **Halogen-free process for the conversion of carbon dioxide to urethanes by homogeneous catalysis.** *Chemical Communications*. n.2, p. 2238 – 2239, 2001.

ANASTAS P.T.; KIRCHHOFF, M. M.; WILLIANSOM, T. C. **Catalysis as a foundational pillar of green chemistry.** *Applied Catalysis A: General*. V.221, n.1-2, p. 3 – 13, 2001.

ARAÚJO, M. I. B.; ANTUNES JÚNIOR, A. U.; PEREIRA, K. R. O.; CARVALHO, M. W. N. C. **Síntese de catalisador SAPO-5 utilizando diferentes técnicas de impregnação de metais.** X Encontro Brasileiro sobre Adsorção. 27 -30 de abril de 2014. Guarujá – SP.

ARESTA, M.; DIBENETTO, A.; DEVITA, C.; BOUROVA, O. A.; CHUPAKHIN, O. N. **New catalysts for the conversion of urea into carbamates and carbonates with C1 and C2 alcohols.** *Studies in Surface Science and Catalysis*. V.153, p. 213 – 220, 2004.

ARESTA, M.; DIBENETTO, A.; QUARANTA, E. **Reaction of Aromatic Diamines with Diphenyl carbonate Catalyzed by Phosphorous Acids: a New Clean Synthetic Route to Mono and Dicarbamates.** *Tetrahedron*. V.54, n.46, p. 14145 – 14156, 1998.

BARBOSA, L. C. de A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos.** 1 ed. Editora UFV, Viçosa, 2007. 189p.

BATISTA, A., **Avaliação da atividade de catalisadores homogêneos e heterogêneos de estanho em reações de esterificação de ácidos graxos para produção de biodiesel.** *Dissertação*. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2013. p. 76. (Mestrado em Agroquímica).

BHADURI, S.; MUKESH D. **Homogeneous catalysis : mechanisms and industrial applications.** 1 ed. John Wiley & Sons, New Jersey, 2000. 247p.

BHADURI, S.; MUKESH, **D. Homogeneous catalysis : mechanisms and industrial applications.** 2 ed. John Wiley & Sons, New Jersey, 2014. 291p.

BURDOCK, G. A. **Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients.** 5ed. Estados Unidos: CRC Press, 2005. p. 307.

CARDOSO, L. C. **Catalisadores heterogêneos a base de heteropoliácidos e estanho para produção de biodiesel.** Tese da Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2011. 106f. (Doutorado em Agroquímica).

CHAPUIS, C; JACOBY, D. **Catalysis in the preparation of fragrances and flavours.** *Applied Catalysis A: General*. V.221, n.1-2, p. 93 – 117, 2001.

CHATURVEDI, D. **Perspectives on the synthesis of organic carbamates.** *Tetrahedron*. V.68, n.1, p. 15 – 45, 2012.

CHATURVEDI, D. **Recent Developments on the Carbamation of Amines.** *Current Organic Chemistry*. V.15, n.10, p. 1593 – 1624, 2011.

CORMA, A.; IBORRA, S.; VELTY, A. **Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals.** *Chemical Reviews*. V.107, n.6, p. 2411 – 2502, 2007.

DA SILVA, M. J.; VIEIRA, L. M .M.; OLIVEIRA, A. A. RIBEIRO, M. C. **Novel effect of palladium catalysts on chemoselective oxidation of β -pinene by hydrogen peroxide.** *Monatshefte Fur Chemie*. V.144, n.3, p. 321-326, 2013.

DA SILVA, M. J.; JULIO, A. A.; DOS SANTOS, K. T. **Sn (ii)-catalyzed β -citronellol esterification: a Brønsted acid-free process for synthesis of fragrances at room temperature.** *Catalisys Science and Technology*. V.5, n.2, p. 1261-1266, 2015.

DA SILVA, M.J. **Oxidação de monoterpenos por dioxigênio catalisada por compostos de paládio e cobalto.** Tese (Doutorado) Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2004.

DA SILVA, M.J.; DE OLIVEIRA, A. A.; DA SILVA, M. L. **Palladium-Catalysed Oxidation of Bicycle Monoterpenes by Hydrogen Peroxide in Acetonitrile Solutions: A Metal Reoxidant-Free and Environmentally Benign Oxidative Process.** *Catalysis Letters*. V.130, n.3, p. 424 - 43, 2009.

DANGERFIELD, E. M.; TIMMER, M. S. M.; STOCKER, B. L. **Total Synthesis Without Protecting Groups: Pyrrolidines and Cyclic Carbamates.** *Organic Letters*. V.11, n.3, p. 535 - 538, 2009.

DUPONT, J. **Economia de átomos, engenharia molecular e catálise organometálica bifásica: conceitos moleculares para tecnologias limpas.** *Química Nova*. V.23, n.6, p. 825 - 831, 2000.

ECOBICHON, D. J. **Chapter 52 - Handbook of Pesticide Toxicology: Principles and Agents.** KRIEGER, R.I.; KRIEGER, W.C. San Diego: Academic Press, 2001, Vol. 2, 1087-1106.

EL-ZEMITY, S. R. **Synthesis and molluscicidal activity of novel N-methyl carbamate derivatives based on naturally occurring monoterpenoids.** *Journal of Applied Sciences Research*. V. 2, n. 2, p. 86 – 90, 2006.

QIN, F.; LIN, Q.; WANG, J.; FENG, Y.; KANG, M.; ZHU, Y.; WANG, X. **One Pot Synthesis of Methyl N-Phenyl Carbamate from Aniline, Urea and Methanol.** *Catalysis Letters*. V.126, n.3, p. 419 – 425, 2008.

FERREIRA, A. B.; CARDOSO, A. L.; DA SILVA, M. J. **Novel and Highly Efficient SnBr₂-Catalyzed Esterification Reactions of Fatty Acids: The Notable Anion Ligand Effect.** *Catalysis Letters*. V.143, p. 1240 – 1246, 2013.

FERREIRA, A. B.; CARDOSO, A. L.; DA SILVA, M. J. **Tin-Catalyzed Esterification and Transesterification Reactions: A Review.** *ISRN Renewable Energy*. p. 1 – 13, 2012.

FUJITA, S-I.; YAMANISHI, Y.; ARAI, M. **Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and urea using zinc-containing solid catalysts: A homogeneous reaction.** *Journal of Catalysis*. V. 297, p. 137 – 141, 2013.

GALLEZOT, P. **Catalytic routes from renewables to fine chemicals.** *Catalysis Today*. V.121, n.1-2, p. 76-91, 2007.

GONZALEZ, R.D.; LOPEZ, T.; GOMEZ, R. **Sol-Gel preparation of supported metal catalysts.** *Catalysis Today*. V.35, n.3, p. 293-317, 1997.

GUERRINE, A.; ROSSI, D.; PAGANETTO, G.; TOGNOLINE, M. **Chemical Characterization (GC/MS and NMR Fingerprinting) and Bioactivities of**

South-African *Perlagonium Capitatum* (L.) L'Her. (Geraniaceae) Essential Oil. *Chemistry & Biodiversity*. V. 8, p. 624 – 642, 2011.

GUPTA, R. C. Chapter 1 *in*: GUPTA, R. C. **Toxicology of Organophosphate & Carbamate Compound.** Elsevier, 2006.

GUPTE, S.P.; SHIVARKAR, A.B.; CHAUDHARI, R.V. **Carbamate synthesis by solid-base catalyzed reaction of disubstituted ureas and carbonates.** *Chemical Communications*. n.24, p. 2620 – 2621, 2001.

ICHIKAWA, Y.; YUKINORI, M.; SHUNREI, K.; NAOTO, S.; YASUNORI, M.; KEIJI, N.; HYIOSHISO, K. **An Efficient Synthesis of Carbamates by Tin-Catalyzed Transcarbamoylation Reactions of Primary and Secondary Alcohols.** *Synlett*. n.12, p. 1815 – 1818, 2010.

KAMINSKAIA, N. V.; KOSTIC, N. M. **Alcoholysis of Urea Catalyzed by Palladium (II) Complexes.** *Inorganic Chemistry*. V.37, n.17, p. 4302 – 4312, 1998.

KHALIL, M.I.; FARAG, S.; ALY, A. A.; HEBEISH, A. **Some studies on Starch-urea-acid reaction mechanism.** *Carbohydrate Polimers*. V.48, n.3, p. 255 – 261, 2002.

LENARDÃO, E. J.; BOTTESELLE, G. V.; AZUMBUJA, F. de; PERIN, G.; JACOB, R. G. **Citronellal as key compound in organic synthesis.** *Tetrahedron*., V.63, n.7, p. 6671 - 6712, 2007.

LOUDON, G.M. **Organic Chemistry.** 4^a Ed. Oxford University Press, New York, 2002, p. 939.

MENEZES, F. D. L.; GUIMARÃES, M. D. O.; DA SILVA, M. J. **Highly Selective SnCl₂-Catalyzed Solketal Synthesis at Room Temperature.** *Industrial and Engeneering Chemistry Research*. V.52, n.47, p. 16709 – 16713, 2013.

MICHEL, T.; BETZ, D.; COKOJA, M.; SIEBER, V.; KÜHN, F. E. **Epoxidation of α -pinene catalyzed by methyltrioxorhenium(VII): Influence of additives, oxidants and solvents.** *Journal of Molecular Catalisys A: Chemical*. V.340, n.1-2, p. 9-14, 2001.

MODARRESI-ALAM, A. R.; NASROLLAHZADEH, M.; KHAMOOSHI, F. **Al(HSO₄)₃ Mediated for the Preparation of Primary Carbamates under Solvent-Free Conditions.** *Scientia Iranica*. V.15, n.4, p. 452 – 455, 2008.

NIEMANTSVERDRIET, J.W.; SCHLÖGL, R. **Heterogeneous Catalysis: Introduction.** *In: Comprehensive Inorganic Chemistry*. 2ed. V.7. Elsevier, 2013: p. 1-6.

NIKNAM, K.; ZOLFIGOL, M. A.; SABERI, D.; MOLAEI, H. **Preparation of Silica Supported Tin Chloride: As a Recyclable Catalyst for the**

Silylation of Hydroxyl Groups with HMDS. *Journal of the Chinese Chemical Society.* V. 56, n.6, p. 1257-1264, 2009.

NØRSKOV, J.K.; STUDDT, F.; ABILD-PEDERSEN, F.; BILIGAARD, T. **Fundamental Concept in Heterogeneous Catalysis.** John Wiley & Sons, Wiley, 2014. 196 p. p.3.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R.. **Introdução a Espectroscopia** – (Tradução da 4 ed. norte americana). Revisão técnica SANTOS, P. S. Tradução BARROS, P. São paulo: Cengage Learning, 2010.

PRETSCH, E.; BIIHLMANN, P.; AFFOLTER, C. **Structure determination of organic compounds: tables of spectral data.** 3ed. Springer-Verlag, Heidelberg, 2000.

PYBUS, D. H.; SELL, C. S. **The chemistry of fragrances.** Paperbacks, RSC, Cambridge, 2001.

RADWAN, M. A.; EL-ZEMIT, S. R.; MOHAMED, S. A.; SHERBY, S. M. **Potential of some monoterpenoids and their new N-methyl carbamate derivatives against Schistosomiasis snail vector, *Biomphalaria alexandrina*.** *Ecotoxicology Environmental Safety.*, V.71, n.3, p. 889 – 894, 2008.

RAJE, V. P.; BHAT, R. P.; SAMANT, S. D. **One-pot synthesis of N-substituted (3-oxobutanyl) carbamates from primary amines using modified zeolite Hb at room temperature.** *Tetrahedron Letters.* V.46, n.5, p. 835 – 837, 2005.

RAY, S.; PATHAK, S. R.; CHATURVEDI, D. **Organic carbamates in drug development. Part II: antimicrobial agents - Recent reports.** *Drugs Future.* V. 30, n.2, p. 161, 2005.

ROBLES-DUTENHEFNARA, P. A.; BRANDÃO, B. B. N. S.; SOUZA, L. F. de; GUSEVSKAYA, E. V. **Solvent-free chromium catalyzed aerobic oxidation of biomass-based alkenes as a route to valuable fragrance compounds.** *Applied Catalysis A: General.* V.399, n.1-2, p. 172 – 178, 2011.

SELL, C. in: SELL C. (Ed.). **The Chemistry of Fragrances: From Perfumer to Consumer.** 2 ed., V. 2, RSC Publishing, Dorset, 2006, p. 52.

SHAIKH, A-A. G.; SIVARAM, S. **Organic Carbonates.** *Chemical Reviews.* V.96, n.3, p. 951-976, 1996.

SHELDON, R. A. **Atom efficiency and catalysis in organic synthesis.** *Pure and Applied Chemistry.* V.72, n.7, p. 1233 – 1246, 2000.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.** LTC, Rio de Janeiro, 2000.

SOBRINHO, L. G. de A.; CHAPPELINE, L. T. D.; SILVA, A. A. da; GALINARO, C. A.; BUCHVISER, S. F.; CARDOSO, D. R.; FRANCO, D. W. **Teores de carbamato de etila em aguardentes de cana e mandioca. Parte II.** *Quim. Nova*, V. 32, No. 1, 116-119, 2009.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Organic chemistry**. 10ed. John Wiley & Sons, 2009. 1272p. p. 297.

WANG, D.; YANG, B.; ZHAI, X.; ZHOU, L. **Synthesis of diethyl carbonate by catalytic alcoholysis of urea.** *Fuel Processing Technology*. V.88, n.8, p. 807 – 812, 2007.

WARRASS, R.; WIESMILLER, K. H.; JUNG, G. **Cyclic Oligocarbamates.** *Tetrahedron Letters*. V.39, n.18, p. 2715 – 2716, 1998.

WU, X.; KANG, M.; YIN, Y.; WANG, F.; ZHAO, N.; XIAO, F.; WEI, W.; SUN, Y. **Synthesis of dimethyl carbonate by urea alcoholysis over Zn/Albi-functional catalysts.** *Applied Catalysis A: General*. V.473, p. 13 – 20, 2014.

WUTS, P.G.M.; GREENE T.W. **Greene's Protective Groups in Organic Synthesis**. New Jersey: John Wiley & Sons, Hoboken, 2007.

WYRVALSKI, C. DO N.; DE SOUZA, M. O.; DE SOUZA, R. F. **Oligomerização de propeno catalisada por complexos dicatiônicos de níquel: Efeito de co-catalisadores do tipo Alquilalumínio.** *Química Nova*. V.19, n.5, p. 493 – 496, 1996.

YOO, S. K.; DAY, D. F. **Bacterial metabolism of α - and β -pinene and related monoterpenes by *Pseudomonas* sp. strain PIN.** *Process Biochemistry*. V.37, n.7, p. 739 – 745, 2002.

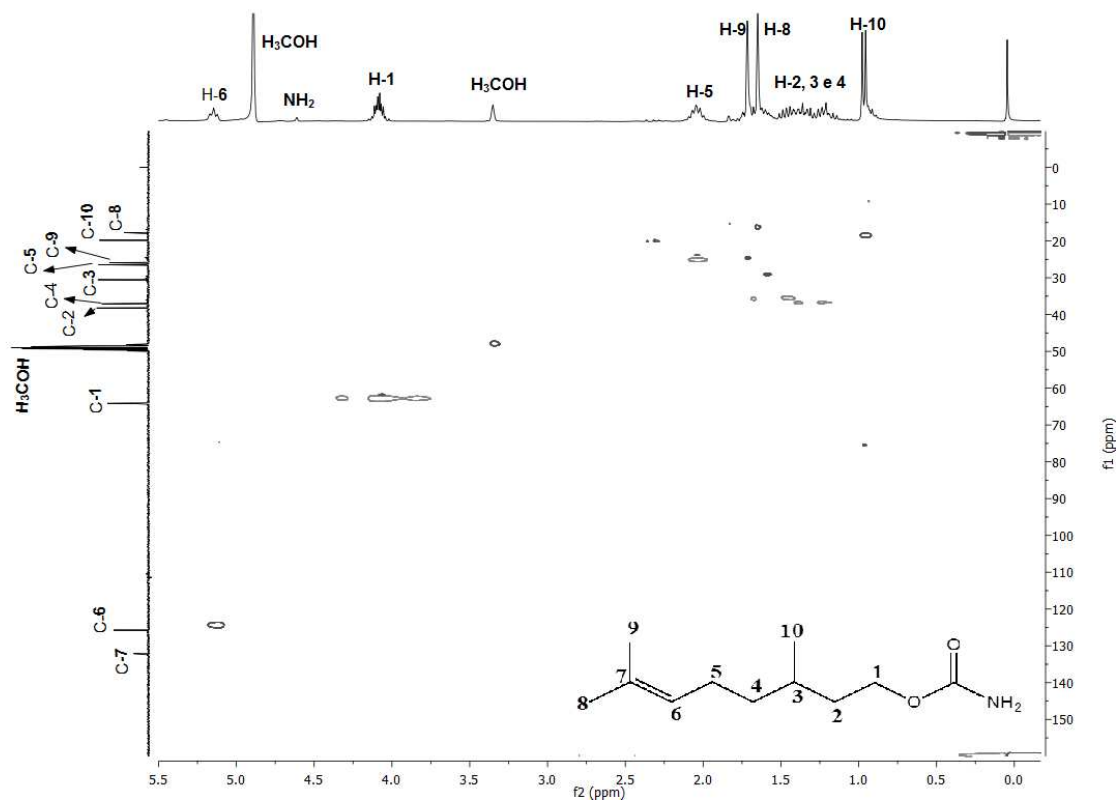
YOSHIDA, M.; HARA, N.; OKUYAMA, S. **Catalytic production of urethanes from amines and alkyl halides in supercritical carbon dioxide.** *Chemical Communication*. n.2, p. 151–152, 2000.

ZHONG, C.J.; Regalbuto, J.R. **Metal Nanoparticle Synthesis.** In: **Comprehensive Inorganic Chemistry**. 2ed. V.7. Elsevier, 2013. p. 75-102.

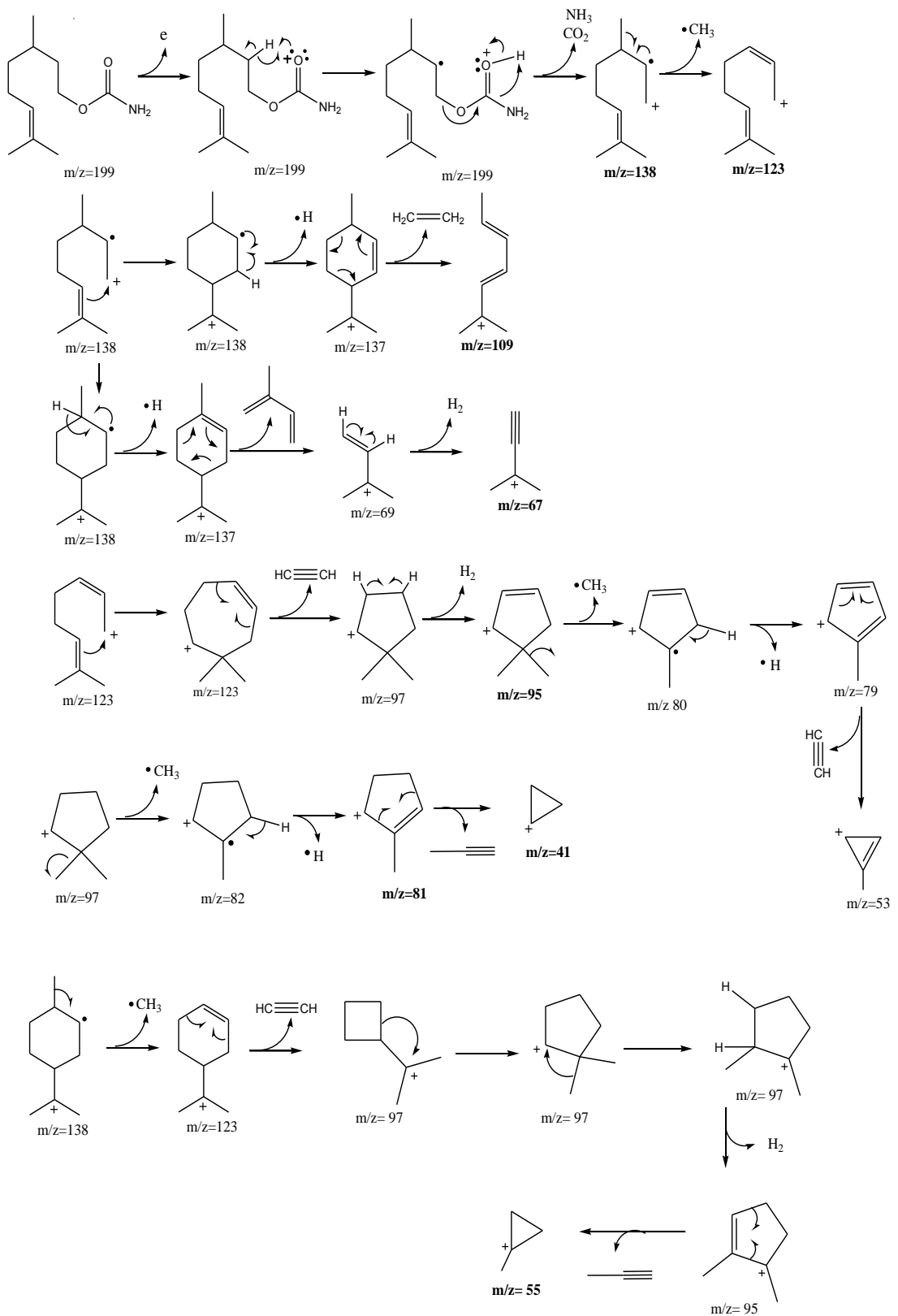
6. Produção Científica

- Trabalho Completo selecionado para apresentação oral no 18º Congresso Brasileiro de Catálise (18CBCat) em Porto Seguro-BA (ANEXO 3).
- Artigo aceito pela revista *Catalysis Letters* (ANEXO 4).

ANEXOS



ANEXO 1: Mapa de contornos HSQC para o carbamato de 3,7-dimetil-oct-6-en-1-ila.



ANEXO 2: Proposta de fragmentação do carbamato de β -citronila durante análise de EM/EI (Proposta do autor).

Carbamoilação do β -citronelol com ureia catalisada por SnCl_2 : um seletivo e simples processo de síntese de carbamatos

Diêgo Morais Chaves, Márcio Jose da Silva^{1*}

¹Departamento de Química, Grupo de Catálise Homogênea e Heterogênea, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 36570-000, Brasil. *silvamj2003@ufv.br.

Resumo-Abstract

RESUMO - Neste trabalho foi desenvolvido um inédito processo de síntese de carbamatos utilizando ureia como reagente carbonílico e cloreto de estanho (II) como catalisador. O efeito dos principais parâmetros de reação tais como a estequiometria dos reagentes (razão molar β -citronelol: ureia), temperatura da reação assim como a concentração do catalisador foram investigados. A temperatura de reação assim como a presença do catalisador foram aspectos chave nestas reações. Dependendo das condições de reação, foi observado que a carbamoilação do β -citronelol com ureia catalisada por SnCl_2 apresentou taxas de conversões do substrato superiores a 60%, e seletividade para o carbamato de citronila (i.e. oct-6-en-1-ol-3,7-dimetilcarbamato) de 85 %. A elevada economia atômica da reação, O uso de um catalisador ácido de Lewis estável e tolerante a água, fácil de manipular, não corrosivo, barato e comercialmente disponível (i.e. SnCl_2), juntamente ureia, um reagente de baixíssimo preço se comparada a outros reagentes utilizados em processos de carbamoilação são aspectos positivos do processo.

Palavras-chave: carbamatos, cloreto de estanho (II), β -citronelol, ureia.

ABSTRACT - In this work, we have developed a novel to synthesize citronellil carbamate throughout reaction between urea and β -citronellol, in presence of tin (II) chloride as catalyst. The effect of main reaction parameters such as reactants stoichiometry (β -citronellol molar ratio: urea), reaction temperature and catalyst concentration were investigated. The reaction temperature and the presence of the catalyst are key aspects in these reactions. Depending on the reaction conditions, it was found that the SnCl_2 -catalyzed carbamylation of the β -citronellol with urea achieved conversion rates exceeding 60%, and selectivity to citronellil carbamate higher than 85 % (ie oct-6-en-1-ol 3,7-dimethylcarbamate). This is highly atom economic process. Tin (II) chloride is stable and water tolerant Lewis acid catalyst, easy to handling, non-corrosive, inexpensive and commercially available. In addition, the urea is inexpensive if compared to other carbonyl reactants used in carbamylation processes. All these attractive points are positive aspects of this carbamate synthesis protocol.

Keywords: carbamate, tin (II) chloride, β -citronellol, urea

Introdução

Os monoterpênos são compostos de ocorrência natural, renováveis e abundantes na natureza, sendo então uma matéria prima de baixo custo. Por essas características são atrativos para a indústria de química fina e alimentos (1-3). Em especial, álcoois terpênicos como o β -citronelol são empregados na pelas indústrias de fragrâncias, agroquímicos e farmacêutica (4-6).

Carbamatos derivados de álcoois terpênicos tais como geraniol e β -citronelol, apresentam alta atividade moluscicida quando sinergizados com PBO (butóxido piperonyl) (7). Carbamatos são largamente utilizados como grupos

protetores em sínteses orgânicas (8), como fármacos (6), como pesticidas (9,10) e na produção de polímeros (poliuretanos) (11). Diferentes métodos de síntese de carbamatos estão descritos tais como carbonilação redutiva de compostos nitroaromáticos, carbonilação oxidativa de aminas, uso de carbonatos ou bicarbonatos, reações com CO_2 utilizando ditiocompostos e reações de rearranjo de Hoffmann, Curtius ou Lossen, dentre outros processos (12). Todavia, muitos destes procedimentos requerem numerosas etapas tendo um baixo nível de economia de átomos.

O uso de catalisadores de estanho pode ser uma alternativa a tais processos. Catalisadores de estanho têm sido utilizados

ANEXO 3: Trabalho completo selecionado para apresentação oral no 18º Congresso Brasileiro de Catálise.



Tin-catalyzed urea alcoholysis with β -citronellol: a simple and selective synthesis of carbamates

Journal:	<i>Catalysis Letters</i>
Manuscript ID:	Draft
Manuscript Type:	Original Manuscript
Date Submitted by the Author:	n/a
Complete List of Authors:	da Silva, Marcio; Federal University of Viçosa, Chemistry Morais, Diego; Federal University of Vicoso, chemistry
Keywords:	tin chloride, urea, carbamates, alcoholysis

SCHOLARONE[™]
Manuscripts

Review

ANEXO 4: Artigo aceito pela revista Catalysis Letters.

CAPÍTULO II

Síntese de carbamatos de álcoois derivados da biomassa através da reação de alcoólise da ureia catalisada por sais de estanho (II) em fase homogênea

1. Introdução

Álcoois são potenciais nucleófilos para hidrolisarem a ureia. Além dos álcoois terpênicos, os quais são uma matéria prima abundante e de baixo custo proveniente da biomassa, outros álcoois tais como álcoois aromáticos (i.e. álcool cinâmico), também provenientes da biomassa, possuem várias aplicações, sendo de interesse para indústria de flavorizantes (BURDOCK, G. A., 2005).

Neste capítulo foi estendido o escopo da reação de alcoólise da ureia catalisada por sais estanho (II) em fase homogênea, usando outros álcoois derivados da biomassa (i.e. álcoois terpênicos alílicos, cíclicos, álcoois aromáticos) para formação de carbamatos primários (Figura 1).

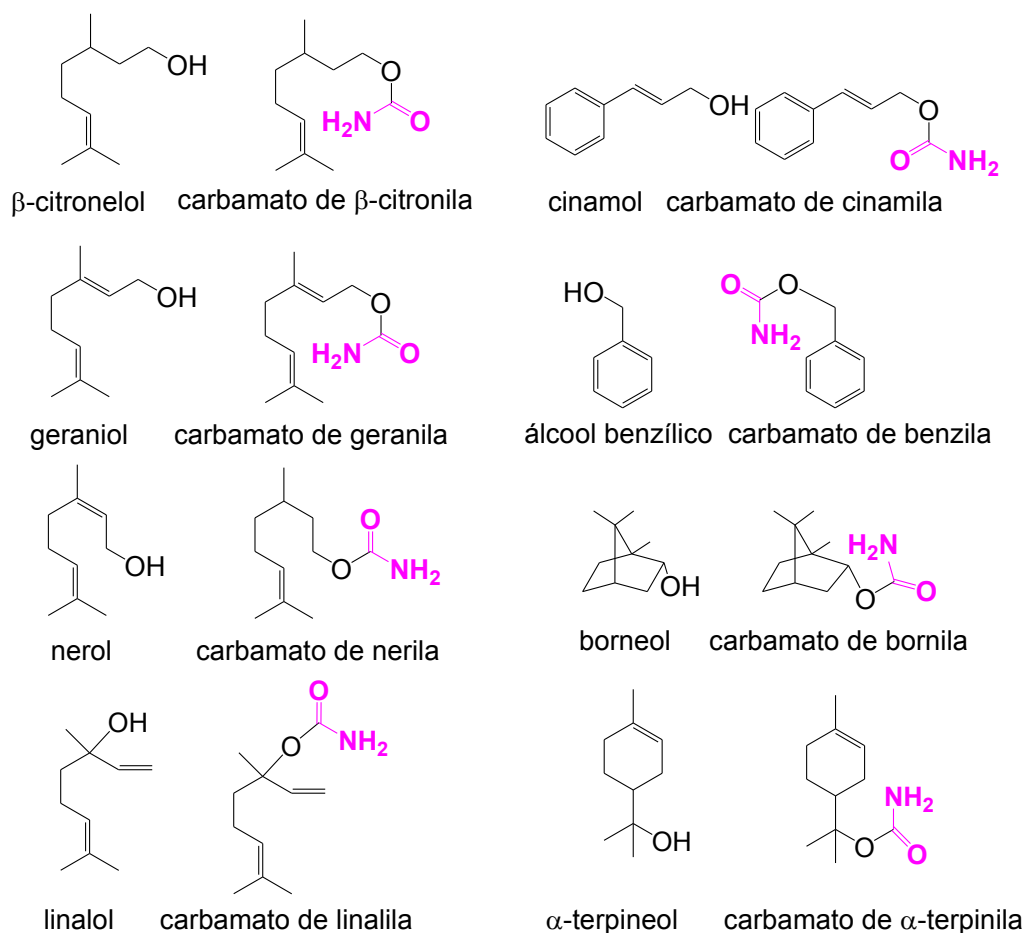


Figura 1: Álcoois derivados da biomassa alvos do trabalho e seus respectivos carbamatos primários.

2. Objetivos

2.1. Objetivo principal

Avaliar a atividade catalítica do cloreto de estanho (II) em fase homogênea na reação de alcoólise da ureia com diferentes tipos de álcoois terpênicos e aromáticos, visando obter seus respectivos carbamatos.

2.2. Objetivos específicos

- Avaliar o efeito da natureza do substrato na reação de alcoólise da ureia nas condições que foram otimizadas para o β -citronelol.
- Isolar e caracterizar os principais produtos da reação de alcoólise da ureia com os demais álcoois terpênicos, usando as técnicas de espectroscopia de RMN, no IV, e espectrometria de massas (EM).

3. Parte experimental

3.1. Reagentes

Todos os reagentes e solventes, assim como o catalisador são de grau de pureza analítico e foram adquiridos de fontes comerciais, sendo utilizados sem tratamento prévio.

Reagente	Marca	Pureza (%)
Geraniol	Sigma Aldrich	98
Nerol	Sigma Aldrich	97
Borneol	Sigma Aldrich	97
α -Terpineol	Sigma Aldrich	>96
Linalol	Sigma Aldrich	97
Álcool Benzílico	Sigma Aldrich	99,8
Álcool Cinamílico	Sigma Aldrich	98
Ureia	GE	99,5
SnCl ₂	Sigma Aldrich	99,99
Dimetilsulfóxido (DMSO)	Sigma Aldrich	99

Naftaleno	Vetec	98,5
-----------	-------	------

3.2. Procedimentos gerais, equipamentos, técnicas e separação dos produtos

O procedimento geral utilizado na reação de alcoólise da ureia pelos demais álcoois terpênicos e aromáticos, equipamentos e técnicas, assim como a separação dos produtos foram similares aqueles da reação de alcoólise da ureia pelo β -citronelol. Essas informações já se encontram descritas no Capítulo I desta dissertação.

3.3. Análises quantitativas, cálculos de conversão e seletividade

As análises quantitativas foram conduzidas de forma similar as análises aplicadas ao estudo da reação de alcoólise da ureia pelo β -citronelol e se encontram descritas no Capítulo I desta dissertação.

Os valores de conversões e seletividades foram calculados da mesma forma em que foi feito para o estudo descrito no Capítulo I, onde as equações aplicadas a estes cálculos foram apresentadas.

4. Resultados e discussões

4.1. Avaliação do Efeito do substrato na reação de alcoólise da ureia

Com o objetivo de aumentar o escopo da reação de alcoólise da ureia catalisada por SnCl_2 em soluções de DMSO, foram usados como substratos álcoois terpênicos alílicos (geraniol, nerol, linalol), cíclicos (borneol, α -terpineol) e aromáticos (álcoois cinâmico e benzílico). Por simplificação, não usaremos a nomenclatura IUPAC para nos referirmos aos álcoois.

Os testes foram conduzidos nas condições otimizadas previamente na reação de alcoólise da ureia pelo β -citronelol (i.e. razão molar álcool: ureia 1:

20, temperatura de 140 °C, tempo de reação 2 h, concentração do catalisador SnCl₂ 15 mol %, solvente DMSO, fluxo de ar 15-20 mL/s).

As curvas cinéticas obtidas nas reações com os diferentes substratos testados na reação de alcoólise da ureia na ausência de catalisador e catalisada por SnCl₂ estão apresentadas nas Figuras 2 e 3 respectivamente.

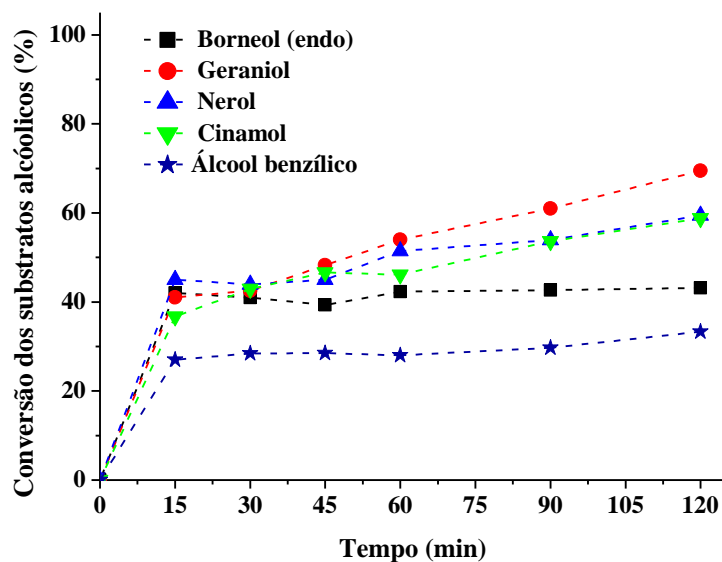


Figura 2: Curvas cinéticas dos diferentes substratos alcóolicos na reação de alcoólise da ureia na ausência de catalisador em DMSO^a.

^aCondições da reação: Álcool (2,395 mmol), ureia 47,9 mmol (razão molar 1:20), 2 h, 140 °C, DMSO (15 mL), fluxo de ar (15-20 mL/s), padrão interno (naftaleno 0,15 g).

A reatividade da hidroxila do álcool na reação com a ureia pode ser afetada por fatores estereoquímicos e ou eletrônicos. Conseqüentemente, observa-se que as curvas cinéticas de conversão dos substratos foram notavelmente dependentes da estrutura do álcool na presença do catalisador (Figura 3).

Os isômeros geométricos (*E*, *Z*) geraniol e nerol foram mais significativamente convertidos (ca. 90 e 95 %, respectivamente). Por outro lado, álcoois aromáticos (i.e., benzílico e cinamílico) tiveram uma reatividade muito semelhante atingindo conversões de ca. 67 e 69 % na presença do SnCl₂.

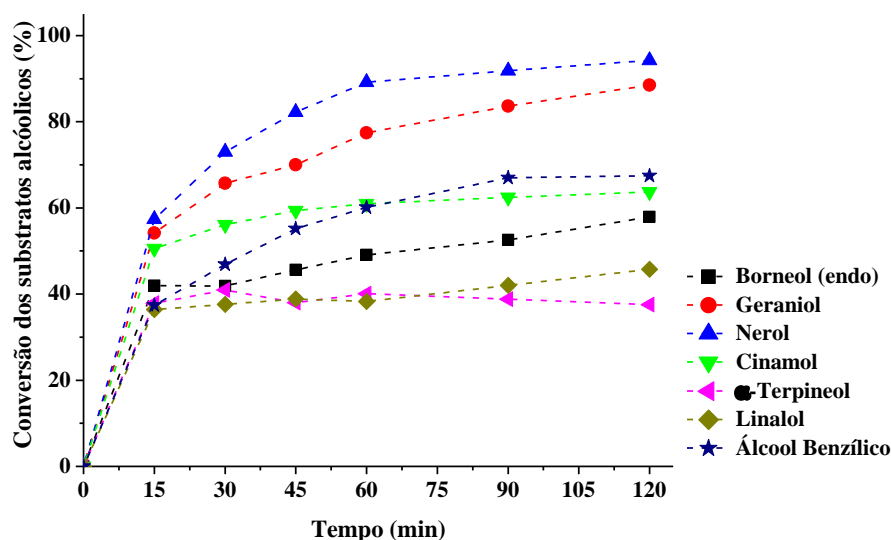


Figura 3: Curvas cinéticas dos diferentes substratos alcóolicos na reação de alcoólise da ureia catalisada por SnCl₂ em DMSO^a.

^aCondições da reação: Álcool (2,395 mmol), ureia 47,9 mmol (razão molar 1:20), 2 h, 140 °C, SnCl₂ (15 mol %), DMSO (15 mL), fluxo de ar (15-20 mL/s), padrão interno (naftaleno 0,15 g).

Devido ao impedimento estereoquímico, os álcoois terciários α -terpineol e linalol foram os menos reativos, atingindo as menores conversões (ca. 39 e 43 %, respectivamente). Embora sendo um álcool secundário, o *endo*-borneol atingiu a terceira menor conversão, também devido a ter uma hidroxila impedida.

Tabela 11: Avaliação do efeito do substrato alcóolico na reação de alcoólise da ureia na ausência de catalisador.^a

Experimento	Álcool	Conversão (%)	Seletividade (%)	
			Carbamato	Oligômeros
1	Geraniol	69	19	81
2	Nerol	59	27	73
3	Cinamol	59	10	90
4	Álcool benzílico	33	27	73
5	Borneol (<i>endo</i>)	43	9	91
6	α -Terpineol	28	0	100
7	Linalol	32	0	100

^aCondições das reações: Álcool (2,395 mmol), ureia 47,9 mmol (razão molar 1:20x), 2 h, 140 °C, DMSO (15m L), fluxo de ar (15-20 mL/s), padrão interno (naftaleno 0,15 g).

Como visto no capítulo 1, além da taxa de conversão, um outro aspecto fundamental nestas reações é a seletividade. Devido à ocorrência de reações paralelas indesejáveis tais como oligomerização ou mesmo

desidratação do álcool, nem sempre, uma conversão elevada significa que a reação catalisada por SnCl₂ foi eficiente. As Tabelas 1 e 2 trazem os resultados de conversão e seletividade obtidos nas reações-branco (Tabela 1) e nas reações catalíticas (Tabela 2).

Inicialmente, na ausência de catalisador, pode-se perceber que a reação de oligomerização foi a principal rota de conversão dos substratos. Este fato está de acordo com a literatura, a qual descreve que elevadas temperaturas são capazes de promover a oligomerização dos substratos terpênicos e aromáticos.

Em termos de seletividade para carbamatos, as reações na ausência de catalisador mostraram a seguinte tendência: enquanto o álcool contendo a hidroxila mais impedida foi o menos seletivo, aqueles contendo hidroxilas alílicas foram os mais reativos e seletivos (i.e. nerol e geraniol; 16 e 13 % rendimento teórico, respectivamente).

Em geral, exceto para o α -terpineol e linalol, que não se converteram em carbamatos sob nenhuma das condições estudadas, nas reações catalisadas foi observada uma maior seletividade para carbamatos para todos os álcoois estudados, conseqüentemente reduzindo a quantidade de oligômeros formados. Além disso, as conversões foram também significativamente maiores.

Os álcoois benzílico e cinamílico, embora primários, possuem um anel aromático que age como grupo retirador de densidade eletrônica da hidroxila, enfraquecendo-a como nucleófilo. Por isso, forneceram conversões e seletividades para carbamatos menores do que o geraniol e nerol que também são álcoois primários (Tabela 2).

Entre os álcoois cinamílico e benzílico nota-se que a seletividade para o carbamato proveniente deste último foi praticamente o dobro. Provavelmente a insaturação presente na estrutura do álcool cinamílico favoreceu a oligomerização dele frente ao álcool benzílico, de acordo com o que é proposto no item 3.1.9. (pag. 42).

Tabela 2: Avaliação do efeito do substrato alcóolico na reação de alcoólise da ureia catalisada por SnCl₂.^a

Experimento	Álcool	Conversão (%)	Seletividade (%)	
			Carbamato	Oligômeros
1	Nerol	94	90	10
2	Geraniol	88	85	15
3	Álcool benzílico	67	65	35
4	Cinamol	64	31	69
5	Borneol (<i>endo</i>)	58	52	48
6	α -Terpineol	38	0	100
7	Linalol	46	0	100

^aCondições das reações: Álcool (2,395 mmol), ureia 47,9 mmol (razão molar 1:20), 2 h, 140 °C, SnCl₂ (15 mol %), DMSO (15 mL), fluxo de ar (15-20 mL/s), padrão interno (naftaleno 0,15 g).

Nas reações catalisadas por SnCl₂, podemos observar que com o α -terpineol e o linalol, ambos álcoois terciários, foram obtidos os menores valores de conversão e zero de seletividade para carbamatos (Tabela 2). Devido a maior facilidade de desidratação de álcoois terciários em elevadas temperaturas na presença de ácidos (de Brønsted ou de Lewis), esses dois compostos foram desidratados rapidamente levando a formação de monoterpenos e oligômeros. De fato, observa-se na nas curvas da Figura 3 que a taxa de reação destes dois foi bastante elevada, alcançando o equilíbrio da reação em praticamente 15 min.

No capítulo 1, não foram detectados produtos de desidratação do β -citronelol nas condições da reação de alcoólise da ureia. Entretanto, estudando a reação com outros álcoois, detectamos via análises de CG-EM produtos de desidratação dos demais álcoois terpênicos testados (Tabela 3).

Reações de desidratação e rearranjo seguido de isomerização de monoterpenos encontram-se descritas na literatura (COSTA, JOHNSTONE e WHITTAKER, 1998; MONTEIRO e VELOSO, 2004; RAMISHVILI, YUSHCHENKO e CHARKVIANI, 2007). Esses produtos de desidratação foram detectados em quantidades mínimas apenas por CG-EM, então foram contabilizados como oligômeros. Não foram detectados produtos de desidratação para os álcoois aromáticos.

Tabela 3: Produtos de desidratação detectados via CG-EM para os substratos alcólicos testados na reação de alcoólise da ureia catalisada por SnCl₂.

Substrato alcólico	Produto de desidratação detectados
Geraniol	Mirceno
Nerol	Limoneno
Borneol (<i>endo</i>)	Canfeno
Linalol	Ocimeno e Careno
α -Terpineol	Cimeno e Terpinoleno

4.2. Aspectos físico e químicos do processo de alcoólise da ureia por álcoois terpênicos catalisado por SnCl₂

- *Coloração do sistema reacional*

Os oligômeros de diversas reações isolados pelo método de separação descrito no pág. 42 do Capítulo I possuíam coloração de bege a castanho escuro. Observando a Figura 4 é possível confirmar visualmente a eficiência do SnCl₂ na seletividade do carbamato de geranila, conseqüentemente, minimizando a oligomerização do geraniol.

Os oligômeros dos álcoois terpênicos conferem coloração de amarelo para castanho ao meio reacional, desta forma a reação na ausência do catalisador produz muito pouco do carbamato e grande quantidade dos oligômeros deixando o sistema com colorações mais escuras.

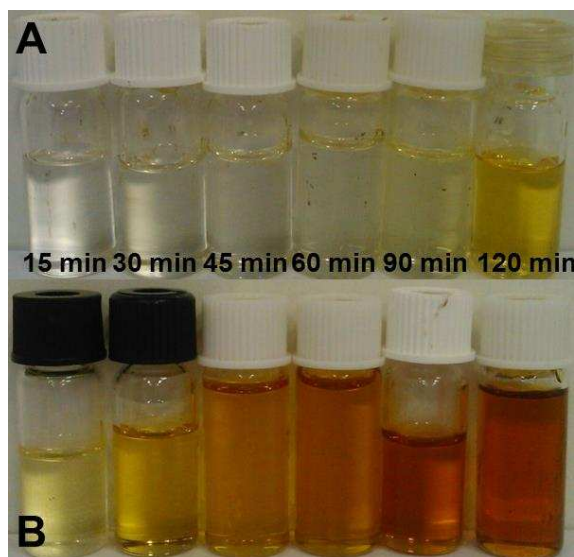


Figura 4: Alíquotas retiradas durante reação de alcoólise da ureia com geraniol na presença (A) e ausência (B) de SnCl_2^a .

^aCondições das reações: Geraniol (2,395 mmol), ureia 47,9 mmol (razão molar 1:20), 2 h, 140 °C, DMSO (15 mL), fluxo de ar (15-20 mL/s), padrão interno (naftaleno 0,15 g). Reação catalisada (A): SnCl_2 (15 mol %).

- *Equilíbrios químicos envolvendo o carbamato*

No decorrer dos estudos da alcoólise da ureia sob fluxo de ar com os vários álcoois foi possível perceber um comportamento característico em termos da seletividade e conversão das reações.

Observou-se que após certo tempo de reação, embora a conversão continuasse a aumentar, havia um decréscimo na seletividade dos carbamatos acompanhado do aumento na quantidade de produtos não detectados. Esse comportamento pode ser visualizado na Figura 5 mostrada a seguir. É possível visualizar o mesmo comportamento na Figura 19 do capítulo 1 para a reação com o β -citronelol.

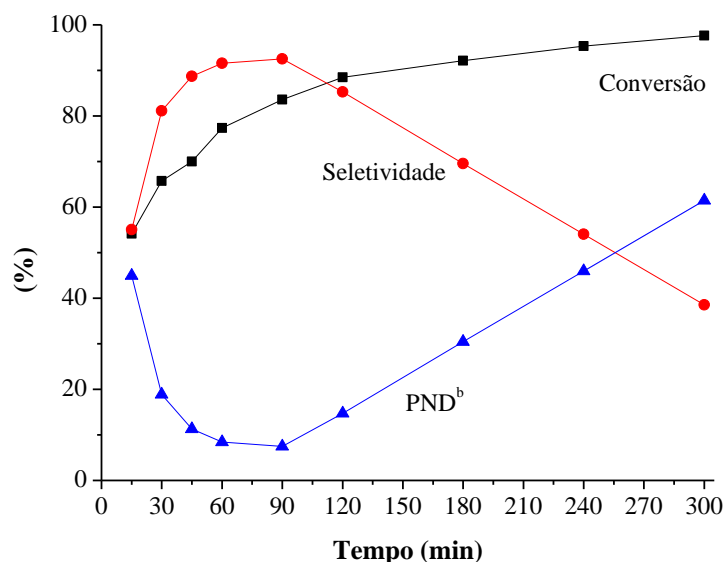


Figura 5: Variação na conversão do geraniol e seletividade do carbamato de geranila durante a reação de alcoólise da ureia catalisada por SnCl_2 sob fluxo de ar^a.

^aCondições da reação: Geraniol (2,395) mmol, ureia 47,9 mmol (razão molar 1:20), 5 h, 140 °C, SnCl_2 (15 mol %), DMSO (15 mL), fluxo de ar (15-20 mL/s), padrão interno (naftaleno 0,15 g).

A diminuição da seletividade para o carbamato aliada a um aumento na quantidade de PND significa que o carbamato passa a ser consumido, após ser formado em sua quantidade máxima, por alguma reação paralela. Provavelmente reações de decomposição do carbamato são favorecidas a partir de certo momento, devido a seu excesso no meio reacional.

4.3. Caracterização dos produtos

Os produtos de alcoólise da ureia com cada álcool (exceto o carbamato de *endo*-bornila) foram isolados por cromatografia em coluna (CC) e caracterizados por CG/EM, IV/FT-ATR e RMN de ^1H e ^{13}C .

O carbamato de *endo*-bornila não foi isolado por não se conseguir quantidades suficientes para separação deste por CC, nas reações com baixo fluxo de ar, devido ao compressor de ar do departamento estar em manutenção. Porém esse produto será isolado posteriormente pelo grupo de catálise. Todavia, ele foi identificado por análise de CG-EM.

No geral, nos espectros de IV dos produtos caracterizados (ver Anexos), estão ausentes as bandas características do grupo –OH dos álcoois e presente a banda de estiramento característica da ligação C=O de carbamato. Isso evidencia a transformação do álcool em seu respectivo carbamato.

Observou-se também em todos os espectros IV e nos espectros de RMN de ^{13}C e ^1H (Anexos) que a cadeia carbônica dos álcoois foram preservadas (i.e. insaturações, ramificações, anéis aromáticos) ao serem carbamoiladas pela ureia.

Uma outra característica geral foi observada na análise dos espectros de massas dos produtos de alcoólise da ureia (Anexos); todos os carbamatos formados perdem ácido carbâmico na forma de NH_3 e CO_2 durante sua fragmentação, o que leva a não detecção do pico do íon molecular de alguns destes compostos (i.e. carbamatos de geranila, nerila e β -citronila). Os carbamatos aromáticos perdem além de ácido carbâmico o ácido isociânico durante a sua fragmentação.

A seguir, será mostrada a estrutura de cada carbamato obtido a partir da alcoólise da ureia com os diferentes álcoois, seguido dos dados espectroscópicos de cada produto.

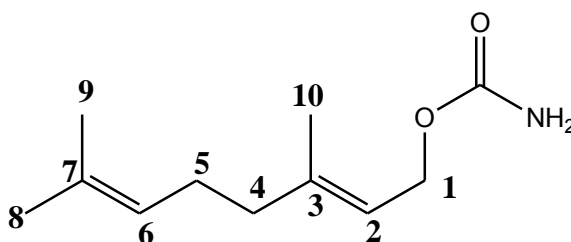


Figura 6: Produto da alcoólise da ureia pelo geraniol (carbamato de (*E*)-3,7-dimetilocta-2,6-dien-1-ila) (i.e. carbamato de geranila).

Dados espectroscópicos:

RMN de ^1H (300 MHz, D_3COD): δ 1,60 (s, 3H, H-9); 1,67 (s, 3H, H-8); 1,70 (s, 3H, H-10); 2,04 (d, $J=6,7$ Hz, 2H, H-4); 2,10 (t, $J=6,4$ Hz, 2H, H-5); 4,52 (d, $J=7,0$ Hz, 2H, H-1); 5,06 - 5,12 (m, 1H, H-6); 5,30 - 5,36 (m, 1H, H-2).

RMN de ^{13}C (75 MHz, D_3COD): δ 16,5 (C-10); 17,8 (C-9); 25,9 (C-8); 27,4 (C-5); 40,6 (C-4); 62,4 (C-1); 120,5 (C-2); 124,9 (C-6); 132,6 (C-7); 142,4 (C-3); 160,1 (OCONH₂).

IV-TF/ATR (ν (cm⁻¹)/ atribuição): 3465, 3340/ (ν sim. e ass. NH₂); 2965/ ν ass. CH₃, 2910/ ν ass. CH₂, 2850/ ν sim. CH₂; 1705 / ν C=O carbamato; 1600 / δ NH₂/ ν C=C; 1445 -1400/ bandas sobrepostas δ CH₂, δ CH₃; 1315 / ν ass. N-CO-O; 1040 / ν C-O; 840 / ν sim N-CO-O; 780 / γ =C-H.

EM-IE ((m/z)/intensidade relativa): 136/13, 121/19, 107/8, 93/39, 80/23, 69/100, 41/85.

Os sinais de ressonância para os hidrogênios metílicos H-9, H-8 e H-10 foram observados no espectro de RMN de ^1H (Anexo 1) em δ 1,60, 1,67 e 1,70 respectivamente, todos como simpletos e integrados para 3H cada sinal.

Os hidrogênios metílicos H-10 apresentam o sinal de ressonância mais deslocado para δ 1,70 devido à interação como o oxigênio ligado a carbonila. A ordem de deslocamento para H-8 e H-9 foi atribuída pelo experimento de HSQC (Anexo 3). Essa faixa de deslocamento onde apareceram se deve ao fato de estarem ligados a um carbono adjacente a uma ligação dupla (hidrogênios alílicos) o que os deixam desblindados, além do efeito pouco pronunciado de anisotropia da ligação dupla (PAVIA *et. al.*, 2010).

Os sinais de ressonância dos hidrogênios metilênicos H-4 e H-5 também foram observados na faixa característica de hidrogênios alílicos como esperado, δ 2,04 e 2,10 respectivamente. Ambos os sinais foram integrados para 2 hidrogênios; o sinal do H-4 é observado como um duplete ($J=6,7$ Hz) e o H-5 como um tripleto ($J=6,4$ Hz).

O sinal dos hidrogênios metilênicos H-1 foi observado em δ 4,52 como um duplete ($J=7,0$ Hz) integrado para 2 hidrogênios, e encontra-se mais desblindado do que os demais hidrogênios metilênicos mencionados anteriormente. Isto pode ser atribuído a eletronegatividade do oxigênio ligado ao carbono onde este se encontra (PAVIA *et. al.*, 2010).

Os dois multipletos observados nas faixas de 5,06 – 5,12 e 5,30 – 5,36 foram atribuídos aos hidrogênios vinílicos H-6 e H-2 respectivamente. Os dois multipletos foram integrados para 1 hidrogênio cada. O grande

deslocamento químico deles se deve ao efeito de anisotropia diamagnética pela ligação dupla que os tornam muito desblindados. O sinal de ressonância do H-2 encontra-se mais desblindado do que o H-6 pela proximidade do átomo de oxigênio.

Não foi observado nenhum sinal correspondente aos hidrogênios do grupo -NH_2 devido à troca de deutério com o solvente CD_3OD .

No espectro de RMN de ^{13}C (Anexo 2) os sinais observados em δ 16,5, 17,8 e 25,9 foram atribuídos aos carbonos metílicos C-10, C-9 e C-8 que se encontram na faixa característica de carbonos saturados sp^3 . O sinal do carbono C-10 foi atribuído por HSQC (Anexo 3) enquanto que os carbonos C-9 e C-8 foram atribuídos de acordo com o descrito na literatura para o geraniol (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000).

Na faixa de δ de carbonos metilénicos, em δ 40,6 e 27,4, apareceram os sinais atribuídos aos carbonos C-4 e C-5, respectivamente. O sinal do carbono C-1, encontra-se mais desblindado (δ 62,4) do que os dos carbonos C-4 e C-5 devido à eletronegatividade do oxigênio a ele ligado.

Sinais de carbonos sp^2 geralmente aparecem entre δ 100 e 150 (PAVIA *et. al.*, 2010). Então, de acordo com a literatura (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000) e com o experimento de HSQC (Anexo 3), foram atribuídos os sinais correspondentes aos carbonos sp^2 do geraniol e do formato de geranila. Isto é, os sinais em δ 120,5, 124,9, 132,6 e 142,4 foram atribuídos aos carbonos C-2, C-6, C-7 e C-3 destes compostos, respectivamente. Foi observado ainda um sinal em δ 160,1 característico de carbonila de carbamatos e foi atribuído ao grupo OCONH_2 .

No espectro de IV do carbamato de (*E*)-3,7-dimetilocta-2,6-dien-1-ila (Anexo 4) foram identificadas bandas características do estiramento assimétrico das ligações CH_2 e CH_3 em 2965 e 2910 cm^{-1} , e simétrico da ligação CH_2 em 2850 cm^{-1} , respectivamente. Na região entre de 1445 e 1400 cm^{-1} observaram-se bandas de absorção no IV referentes a deformações angulares destes mesmos grupos (i.e. CH_2 e CH_3) além da banda em 780 cm^{-1} atribuída à deformação angular fora do plano da ligação $=\text{C-H}$, devido aos hidrogênios vinílicos H-6 e H-2 (BARBOSA, L. C., 2007).

As bandas características da função carbamato foram observadas em 3465 e 3340 cm^{-1} e atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico de NH_2 . Em 1705 cm^{-1} observou-se a banda referente ao estiramento $\text{C}=\text{O}$, e em 1600 cm^{-1} verificou-se uma banda que pode ser atribuída à deformação angular de NH_2 ou ao estiramento $\text{C}=\text{C}$ sobrepostas.

A ligação $\text{C}-\text{O}$ é confirmada pelo aparecimento de uma banda de absorção em 1040 cm^{-1} . As bandas em 1315 e 840 cm^{-1} se devem ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação $\text{N}-\text{CO}-\text{O}$, respectivamente (BARBOSA, 2007; PRETSCH, BIIHLMANN e AFFOLTER, 2000).

Assim como discutido no capítulo I para o carbamato de β -citronila, não está presente no espectro de massas do carbamato de (*E*)-3,7-dimetilocta-2,6-dien-1-ila (i.e. carbamato de geranila) (Anexo 5) o pico do íon molecular de $m/z=197$. Entretanto observou-se o pico $m/z=136$, devido à perda de ácido carbâmico na forma de NH_3 e CO_2 .

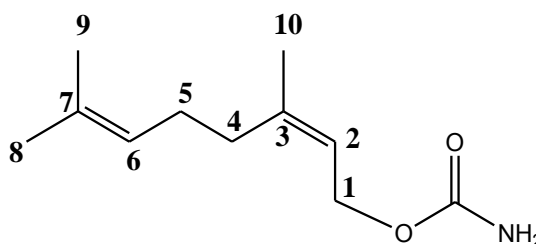


Figura 7: Produto da alcoólise da ureia pelo nerol (carbamato de (*Z*)-3,7-dimetilocta-2,6-dien-1-ila) (i.e. carbamato de nerila).

Dados espectroscópicos:

RMN de ^1H (300 MHz, D_3COD): δ 1,61 (s, 3H, H-10); 1,68 (s, 3H, H-9); 1,75 (s, 3H, H-8); 2,06 – 2,14 (m, 4H, H-4/H-5); 4,49 (d, $J=7,1$ Hz, 2H, H-1); 5,06 - 5,17 (m, 1H, H-6); 5,30 – 5,38 (m, 1H, H-2).

RMN de ^{13}C (75 MHz, D_3COD): δ 17,7 (C-10); 23,7 (C-8); 25,9 (C-9); 27,7 (C-5); 31,3 (C-4); 62,2 (C-1); 121,2 (C-2); 124,8 (C-6); 133,0 (C-7); 142,6 (C-3); 160,0 (OCONH_2).

IV-TF/ATR (ν (cm^{-1})/ atribuição): 3465, 3350/ (ν sim. e ass. NH_2); 2980/ ν ass. CH_3 , 2925/ ν ass. CH_2 , 2855/ ν sim. CH_2 ; 1700 / ν $\text{C}=\text{O}$ carbamato; 1600 / δ NH_2 / ν $\text{C}=\text{C}$; 1445, 1400/ bandas sobrepostas δ CH_2 , δ CH_3 ; 1330 / ν ass. $\text{N}-\text{CO}-\text{O}$; 1040 / ν $\text{C}-\text{O}$; 825 / ν sim $\text{N}-\text{CO}-\text{O}$; 780 / γ $=\text{C}-\text{H}$.

EM-IE ((m/z)/intensidade relativa): 136/20, 121/33, 107/12, 93/84, 80/56, 69/100, 41/98.

Para o (Z)-3,7-dimetilocta-2,6-dienil carbamato (i.e. carbamato de nerila), o estereoisômero do carbamato proveniente do geraniol, esperava-se que os hidrogênios metílicos H-10 ficassem mais blindados do que os hidrogênios metílicos H-8 e H-9, por não mais existir a interação daqueles hidrogênios com o oxigênio ligado a carbonila. Então aos hidrogênios metílicos H-10, H-9 e H-8 (Anexo 6) foram atribuídos os sinais em δ 1,61, 1,68 e 1,75 respectivamente. Ambos os sinais foram simpletos integrados para 3 hidrogênios.

O multiplete observado na faixa de δ 2,06 – 2,14 foi atribuído aos hidrogênios H-4 e H-5 com auxílio do experimento HSQC (Anexo 8).

Os sinais dos hidrogênios vinílicos H-6 e H-2 e metilênicos H-1 foram encontrados em faixas de δ semelhantes a aquelas atribuídas ao estereoisômero carbamato de geranila, com as mesmas multiplicidades e integrais, e o mesmo valor de J para o H-1.

É possível observar no espectro de RMN de ^{13}C do carbamato de (Z)-3,7-dimetilocta-2,6-dien-1-ila (Anexo 7) que os sinais foram atribuídos aos carbonos (conferir dados espectroscópicos fornecidos) na mesma ordem de deslocamento químico em que foram atribuídos os sinais para o carbamato de (E)-3,7-dimetilocta-2,6-dien-1-ila (Anexo 2), exceto para os carbonos C-8 e C-9.

Os sinais dos carbonos C-8 e C-9 encontram-se invertidos quando comparados com os sinais dos mesmos carbonos do carbamato de geranila, e foram atribuídos de acordo com dados da literatura para o nerol e o formato de nerila (GUERRINI *et. al.*, 2011). Essa inversão está de acordo com o experimento HSQC (Anexo 8) e se deve a posição do grupo $-\text{CH}_2\text{-O-CO-NH}_2$ na posição *E*, que possibilita maior proximidade deste grupo volumoso com o grupo metila C-8, dependendo da conformação da molécula. Desta forma o carbono metílico C-8 fica mais blindado quando comparado ao carbono metílico C-9.

Por se tratar de estereoisômeros, o espectro de IV do carbamato de (Z)-3,7-dimetilocta-2,6-dien-1-ila (Anexo 9) apresentou as mesmas bandas de absorção em número de ondas similares ao espectro do carbamato de (E)-3,7-dimetilocta-2,6-dien-1-ila (Anexo 4).

De forma semelhante o espectro de massas do carbamato de (Z)-3,7-dimetilocta-2,6-dien-1-ila carbamato (Anexo10) não contém o pico do íon molecular de $m/z=197$, porém apresentou também o pico referente ao íon fragmento $m/z=136$ proveniente da perda do ácido carbâmico na forma de NH_3 e CO_2 antes de se alcançar o analisador de massas.

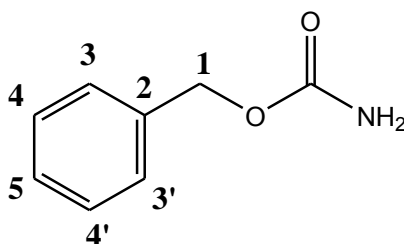


Figura 8: Produto da alcoólise da ureia pelo álcool benzílico (1-fenilmetil carbamato) (i.e. carbamato de benzila).

Dados espectroscópicos:

RMN de ^1H (300 MHz, D_3COD): δ 4,63 (s, 2H, NH_2); 5,04 (s, 2H, H-1); 7,22 – 7,41 (m, 5H, H-Aromáticos).

RMN de ^{13}C (75 MHz, D_3COD): δ 67,3 (C-1); 128,7 (C-3/C-3')*; 128,9 (C-5); 129,4 (C-4/C-4')*; 138,1 (C-2); 159,8 (OCONH_2). *Sinais podem estar invertidos.

IV-TF/ATR (ν (cm^{-1})/ atribuição): 3410, 3325/ (ν sim. e ass. NH_2); 1680 / ν C=O carbamato; 1615 / δ NH_2 / ν C=C; 1490 - 1400/ bandas sobrepostas ν C=C compostos aromáticos, δ CH_2 ; 1345 / ν ass. N-CO-O; 1070 / ν C-O; 925 / ν sim N-CO-O; 725 / γ =C-H; 700 / γ C=C.

EM-IE ((m/z)/intensidade relativa): 151/22, 108/100, 91/49, 79/57, 65/19, 51/15.

Observa-se no espectro de RMN de ^1H do 1-fenilmetil carbamato (Anexo 11) a presença de um simpleto que foi integrado para 2 hidrogênios em δ 5,05. Esse sinal foi atribuído aos hidrogênios metilênicos H-1 desblindados pelo oxigênio ligado ao carbono e pelo campo anisotrópico do anel, mesmo que esse efeito seja pouco sentido (PAVIA *et. al.*, 2010).

Na faixa de δ 7,22 - 7,41 observou-se um multipletto, integrado para 5 hidrogênios, e foi atribuído aos hidrogênios aromáticos. Estes possuem um grande deslocamento químico causado pelo forte campo anisotrópico gerado pelos elétrons do sistema π do anel. (PAVIA *et. al.*, 2010).

O sinal em δ 4,63 que aparece como um simpleto e foi integrado para 2 hidrogênios foi atribuído a os hidrogênios do grupo NH_2 .

Analisando o espectro de RMN de ^{13}C do 1-fenilmetil carbamato (Anexo 12) observa-se um sinal em δ 67,3. Esse sinal foi atribuído ao carbono C-1 e está na faixa característica de carbonos saturados (sp^3) ligados a um átomo de oxigênio.

Os sinais observados em δ 128,7, 128,9 e 129,4 foram atribuídos aos carbonos do anel aromático C-3 e C-3', C-5, C4 e C-4' respectivamente. Eles estão na faixa de deslocamento característico de carbonos do benzeno. O C-5 foi distinguido pela intensidade do sinal, a qual é menor do que os sinais acumulados para os carbonos simétricos, entretanto os sinais dos carbonos C-3 e C-3' podem estar invertidos com os sinais dos carbonos C-4 e C-4'.

Observa-se um sinal em δ 138,1, este foi atribuído ao carbono C-2, e encontra-se mais deslocado do que os demais provavelmente devido a maior proximidade com o oxigênio. Por estar na faixa característica de carbonos carbonílicos, o sinal observado em δ 159,8 foi atribuído ao grupo OCONH_2 ,

No espectro de IV do 1-fenilmetil carbamato (Anexo 13) foi possível observar bandas de absorção na região entre 1490 e 1400 cm^{-1} que estão sobrepostas e são atribuídas para o estiramento da ligação $\text{C}=\text{C}$ e deformação angular da ligação CH_2 . Ainda foram observadas bandas referentes à deformação angular fora do plano para as ligações $=\text{C}-\text{H}$ e $\text{C}=\text{C}$ em 725 e 700 cm^{-1} respectivamente (BARBOSA, L. C., 2007).

A função carbamato foi confirmada pela presença das bandas características de carbamatos. Estão presentes bandas de absorção em 3410 e 3325 cm^{-1} devido ao estiramento simétrico e assimétrico de NH_2 . Bandas em 1343 e 925 cm^{-1} referentes ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação $\text{N}-\text{CO}-\text{O}$ também foram observadas. As bandas

referentes ao estiramento C=O e C-O são encontradas em 1680 e 1070 cm^{-1} respectivamente. A banda encontrada em 1615 cm^{-1} é atribuída à ligação C=C que pode estar se sobrepondo a banda de deformação angular de NH_2 .

Foi possível observar no espectro de massas do 1-fenilmetil carbamato (Anexo 14) a presença do pico do íon molecular de $m/z=151$. Além do pico do íon molecular estão presentes no espectro o pico do íon fragmento $m/z=108$, referente à perda do ácido isociânico pelo composto de partida, e o pico do íon fragmento $m/z=91$ devido à formação do “íon tropílio” (C_7H_7^+) (PAVIA *et. al.*, 2010) pela perda de ácido carbâmico em forma de NH_3 e CO_2 .

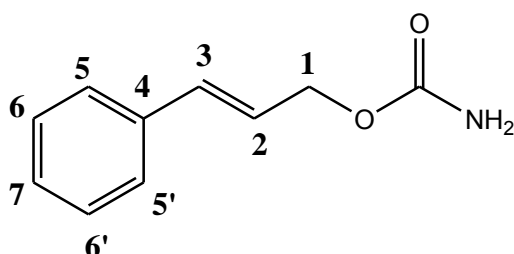


Figura 9: Produto da alcoólise da ureia pelo álcool cinamílico (carbamato de 3-fenilprop-2-em-1-ila) (i.e. carbamato de cinamila).

Dados espectroscópicos:

RMN de ^1H (300 MHz, D_3COD): δ 4,65 (d, $J=6,2$ Hz, 2H, H-1); 6,32 (dt, $J=16,0, 6,1$ Hz, 1H, H-3); 6,65 (d, $J=15,9$ Hz, 1H, H-2); 7,18 – 7,43 (m, 5H, H-Aromáticos).

RMN de ^{13}C (75 MHz, D_3COD): δ 62,2 (C-1); 152,2 (C-5/C-5')*; 127,6 (C-7); 128,9 (C-6/C-6')*; 134,2 (C-2); 137,9 (C-4); 159,8 (OCONH₂). *Sinais podem estar invertidos.

IV-TF/ATR (ν (cm^{-1})/ atribuição): 3425, 3325/ (ν sim. e ass. NH_2); 1680 / ν C=O carbamato; 1625 / δ NH_2 , 1600/ ν C=C; 1495 - 1405/ bandas sobrepostas ν C=C compostos aromáticos, δ CH_2 ; 1330 / ν ass. N-CO-O; 1050 / ν C-O; 970 / ν sim N-CO-O; 750 / γ =C-H; 690 / γ C=C.

EM-IE ((m/z)/intensidade relativa): 177/24, 134/53, 115/100, 92/78, 78/7.

Observa-se no espectro de RMN de ^1H do 3-fenilprop-2-enil carbamato (Anexo 15) um multipletto bastante deslocado no intervalo de δ 7,18 – 7,43. Esse multipletto caracteriza hidrogênios aromáticos e de fato foi integrado

para 5 hidrogênios. Portanto, este sinal foi atribuído aos hidrogênios benzenóides H-4, H-5/H-5', H6/H-6' e H-7.

Os hidrogênios metilênicos H-1 são os únicos pertencentes a um carbono saturado, portanto devem ter o menor deslocamento químico quando comparado aos demais, mesmo estando ligados a um átomo eletronegativo como ao oxigênio. A eles foi atribuído o sinal em δ 4,65, um duplete integrado para 2 hidrogênios ($J= 6,2\text{Hz}$).

Os sinais observados como um duplo tripleto e um duplete em δ 6,32 ($J= 16,0$ $6,2$ Hz) e 6,65 ($J= 15,9$ Hz) respectivamente foram atribuídos aos hidrogênios vinílicos pela faixa de deslocamento característica. O hidrogênio H-2 deve ser mais blindado do que o H-3, devido a uma das possíveis estruturas de deslocalização de elétrons no 1-fenilmetil carbamato onde este ficaria com uma carga positiva. Então o sinal mais deslocado em δ 6,65 foi atribuído ao H-3 enquanto que o sinal em δ 6,32 foi atribuído ao H-2. Ambos foram integrados para 1 hidrogênio. Essas atribuições se confirmam pelos valores de J dos hidrogênios H-1 ($J=6,2$ Hz) que estão acoplados com o H-2 por $J= 6,2$ Hz contribuindo para o duplo tripleto.

Devido aos altos valores de deslocamento químico característico de carbonos insaturados, o carbono C-1 deve apresentar o menor deslocamento dentre os carbonos da molécula. A ele foi atribuído o sinal em δ 66,2 observado no espectro de RMN ^{13}C do 3-fenilprop-2-enil carbamato (Anexo 16). Aos carbonos C-5/C-5', C-6/C-6' e C-7 foram atribuídos os sinais δ 127,6, 129,6 e 128,9 respectivamente. O sinal do carbono C-7 foi atribuído com base na intensidade do sinal, esperado por ser menos intenso do que os carbonos simétricos. Porém os sinais dos carbonos C-5/C-5' e C-6/C-6' podem estar invertidos.

Ao carbono C-4 foi atribuído o sinal em δ 137,9 por não se correlacionar a nenhum hidrogênio no experimento HSQC (Anexo 17) e por este mesmo experimento se atribuiu o sinal em δ 134,2 ao carbono C-2. O sinal observado em δ 159,8 é característico de carbonos carbonílicos e foi atribuído ao grupo OCONH_2 .

Como esperado para o espectro de IV do carbamato de 3-fenilprop-2-em-1-ila (Anexo 18) foram encontradas as mesmas bandas presentes no espectro IV do 1-fenilmetil carbamato (Anexo 12) com pequenas variações no número de onda. A única exceção se refere às bandas características ao estiramento da ligação C=C e deformação angular de NH₂ que não se sobrepuseram, e apareceram em 1600 e 1625 cm⁻¹ respectivamente.

Observa-se no espectro de massas do carbamato de 3-fenilprop-2-em-1-ila (Anexo 19) a presença do pico do íon molecular em m/z=177. Também foi observado no espectro de massas o sinal referente ao íon fragmento m/z=134 devido a perda do ácido isociânico e o sinal do íon fragmento m/z=115 devido a perda de ácido carbâmico na forma de NH₃ e CO₂. O sinal encontrado em m/z=92 é característico de compostos aromáticos (PAVIA *et. al.*, 2010).

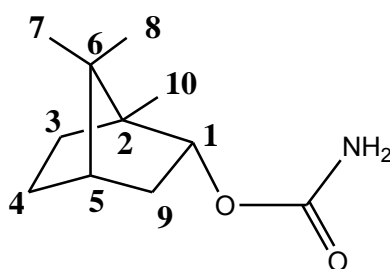


Figura 10: Produto de alcoólise da ureia pelo *endo*-borneol (*endo*-carbamato de 1,7,7-trimetilbiciclo[2.2.1]heptan-2-ila) (i.e. carbamato de bornila).

Dados espectroscópicos:

EM-IE ((m/z)/intensidade relativa): 197/2, 154/4, 136/40, 121/35, 108/20, 95/100, 93/65, 80/24, 67/20, 55/18, 41/32.

Foi possível observar no espectro de massas do *endo*-carbamato de 1,7,7-trimetilbiciclo[2.2.1]heptan-2-ila (Anexo 20) a presença do pico do íon molecular, m/z=197.

Além do pico do íon molecular observou-se também o pico referente ao íon fragmento m/z=136 relativo à perda de ácido carbâmico na forma de amônia e dióxido de carbono. Estes dois picos confirmam a estrutura do composto esperado, o qual foi também sugerido pela biblioteca Willey do equipamento (CG/EM) com similaridade acima de 90%.

5. Conclusão

Foi estudada a reatividade de diferentes álcoois provenientes da biomassa. Diversos álcoois terpênicos e aromáticos foram convertidos em seus respectivos carbamatos primários: carbamato de β -citronila, carbamato de geranila, carbamato de nerila, carbamato de bornila, carbamato de cinamila e carbamato de benzila.

Fatores estéricos e eletrônicos foram importantes na reatividade dos álcoois estudados. O sistema desenvolvido funciona melhor para álcoois primários, e apresenta valores de conversão e seletividade moderados para álcoois secundários e aromáticos primários. Não foi possível obter o carbamato com os álcoois terciários.

Um processo catalítico inédito foi desenvolvido para a síntese de carbamatos, usando ureia (de baixo custo e fácil manipulação), como fonte de nitrogênio e SnCl_2 (resistente a umidade, de baixo custo e fácil manipulação) como catalisador. Este processo acontece em uma única etapa e dispensa condições de pressões elevadas e reagentes corrosivos e tóxicos tais como o fosgênio. É importante destacar a agregação de valor a matéria prima por nós utilizada, por se tratar de rejeitos proveniente da indústria (i.e. indústria de celulose) e abundantes na biomassa.

6. Referências bibliográficas

BARBOSA, L. C. de A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. 1 ed. Editora UFV, Viçosa, 2007. 189p.

BURDOCK, G. A. **Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients**., 5ed. Estados Unidos: CRC Press, 2005. p. 307.

COSTA, M. C. C.; JOHNSTONE, R. A. W.; WHITTAKER, D. **Catalysis of terpene rearrangements by zirconium phosphates and zirconium organo-substituted phosphonates**. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. V.129, n.1, p. 79 – 89, 1998.

GUERRINE, A.; ROSSI, D.; PAGANETTO, G.; TOGNOLINE, M.; MUZZOLI, M.; ROMAGNOLI, C.; ANTOGNONI, F.; . **Chemical Characterization**

(GC/MS and NMR Fingerprinting) and Bioactivities of South-African *Perlagonium Capitatum* (L.) L'Her. (Geraniaceae) Essential Oil. *Chemistry & Biodiversity*. V. 8, p. 624 – 642, 2011.

MONTEIRO, J. L. F.; VELOSO, C. O. **Catalytic conversion of terpenes into fine chemicals.** *Topics in Catalysis*. V. 27, n.1–4, p. 169 – 180, 2004.

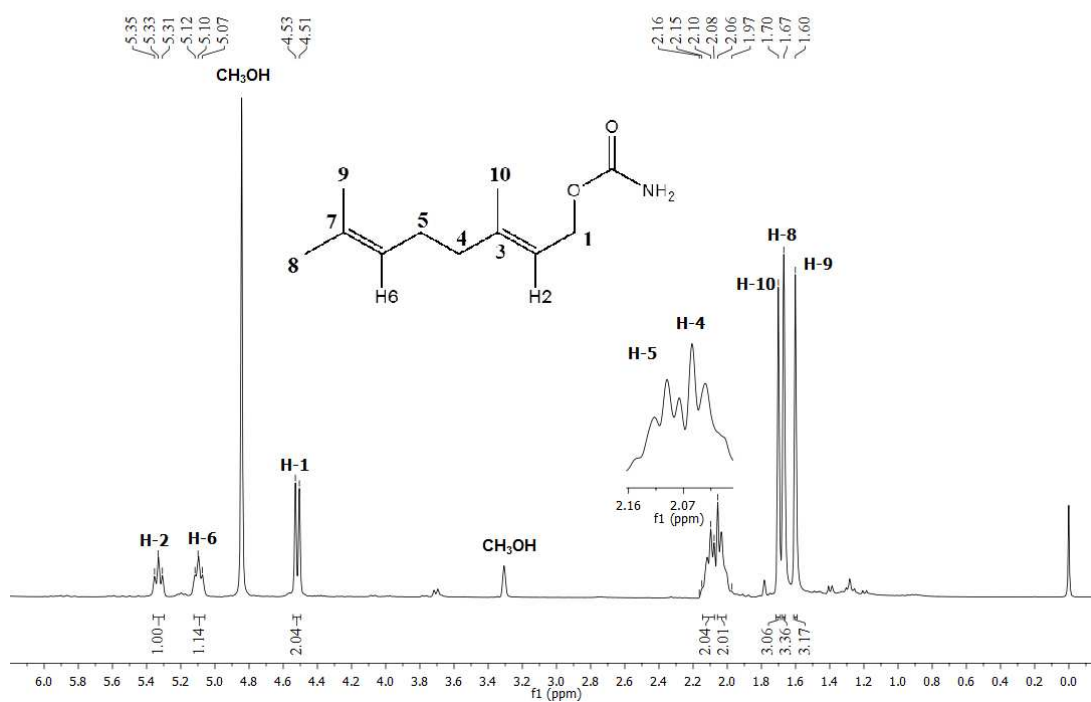
PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R.. **Introdução a Espectroscopia** – (Tradução da 4 ed. norte americana). Revisão técnica SANTOS, P. S. Tradução BARROS, P. São paulo: Cengage Learning, 2010.

PRETSCH, E.; BIIHLMANN, P.; AFFOLTER, C. **Structure determination of organic compounds: tables of spectral data.** 3ed. Springer-Verlag, Heidelberg, 2000.

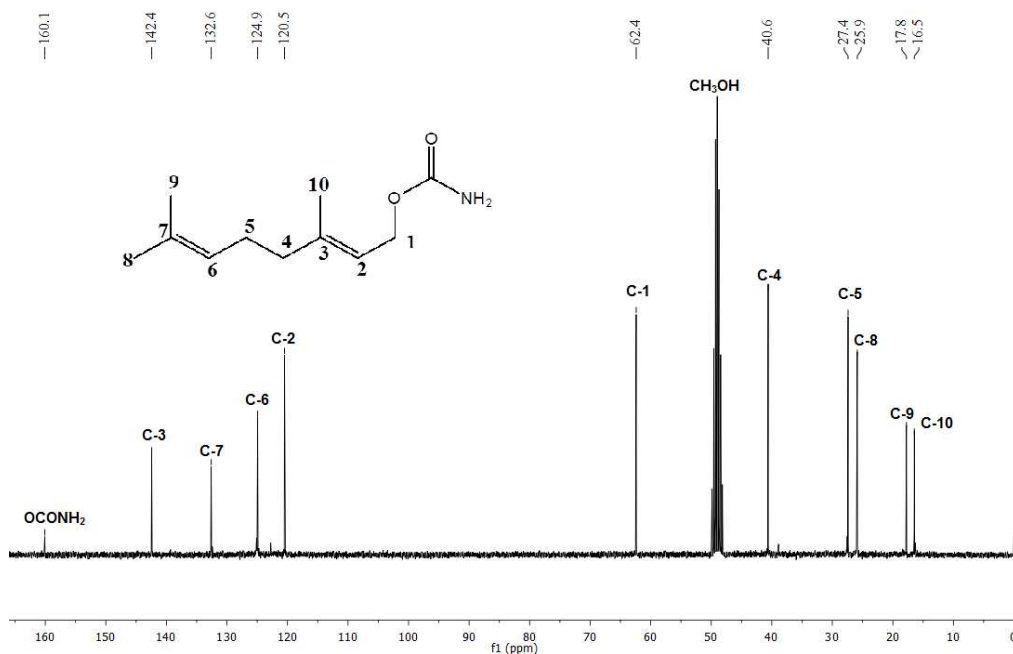
RAMISHVILI, TS. M.; YUSHCHENKO, V. V.; CHARKVIANI, M. K. **Catalytic Conversions of Linalool and Linalyl Acetate over Large-Pore Zeolites and Mesoporous MCM-4.** *Moscow University Chemistry Bulletin*. V.62, n.4, p. 180 –186, 2007.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.** LTC, Rio de Janeiro, 2000.

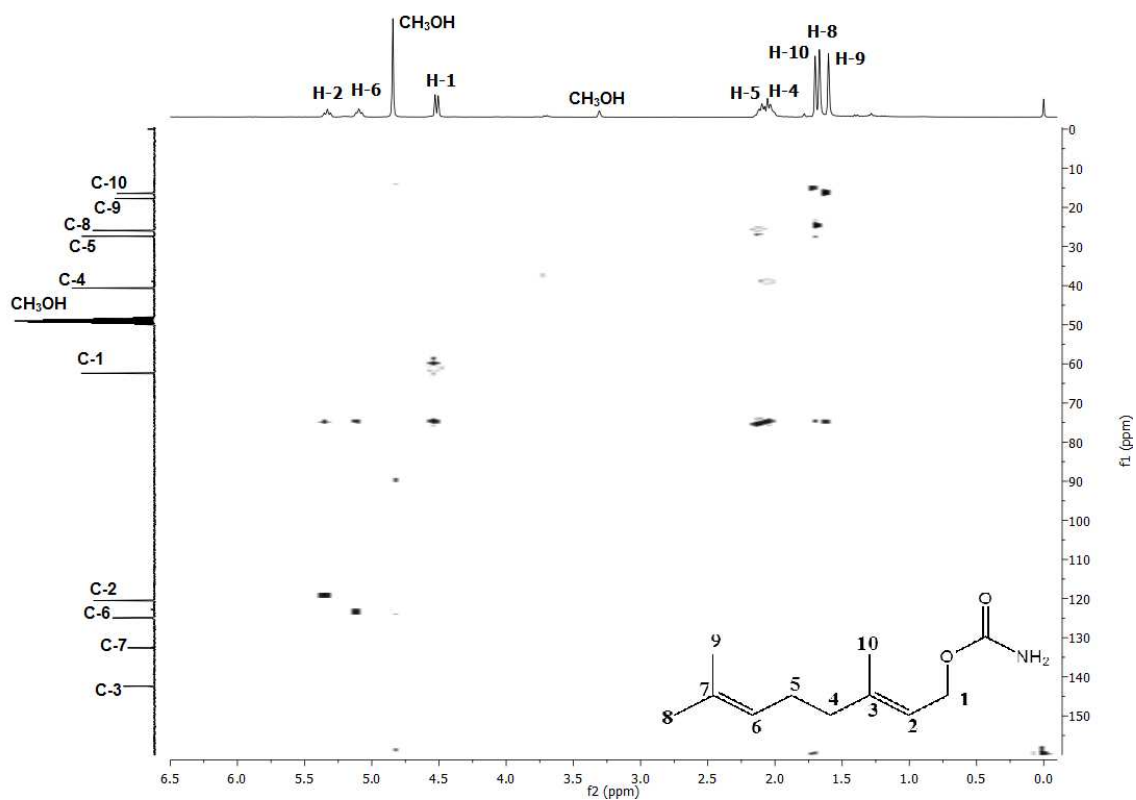
ANEXOS



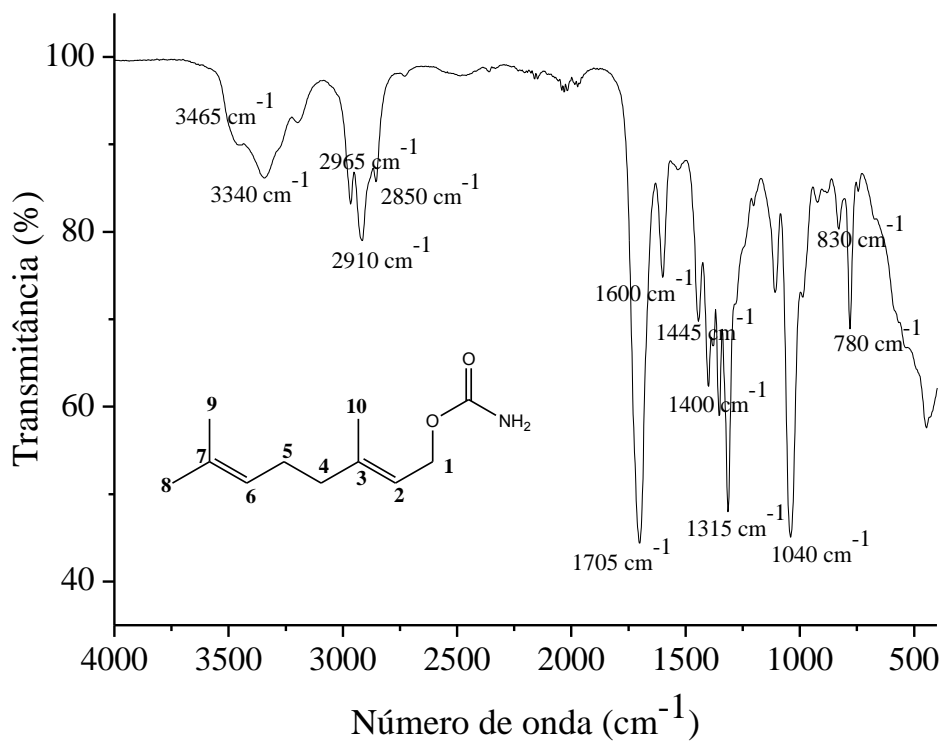
ANEXO 1: Espectro de RMN de ^1H (300 MHz; CD_3OD , δ_{TMS} 0,00) do carbamato de (E)-3,7-dimetilocta-2,6-dien-1-ila.



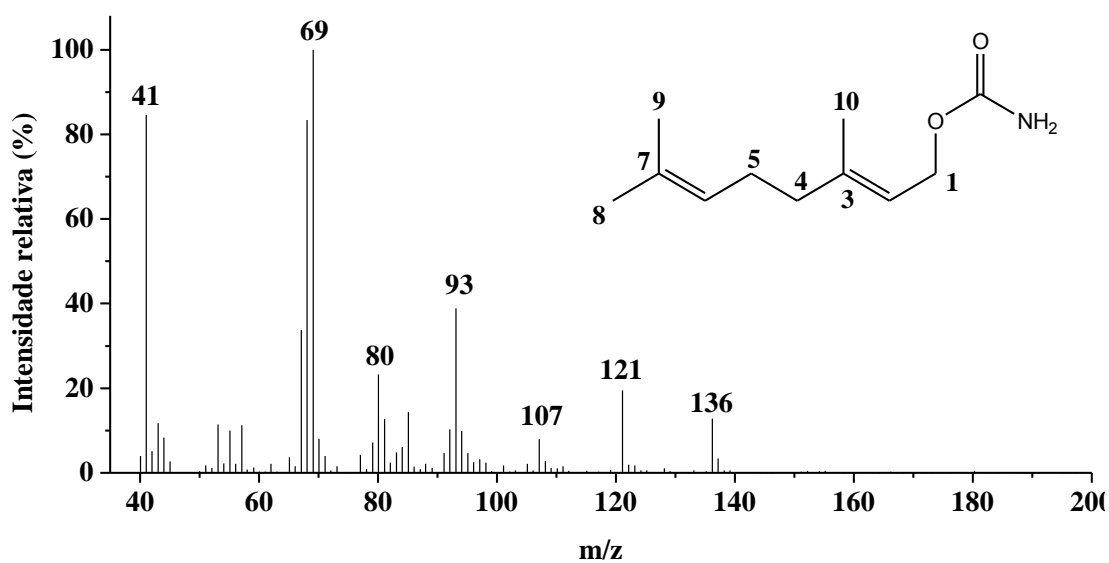
ANEXO 2: Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CD_3OD , δ_{TMS} 0,00) do carbamato de (E)-3,7-dimetilocta-2,6-dien-1-ila.



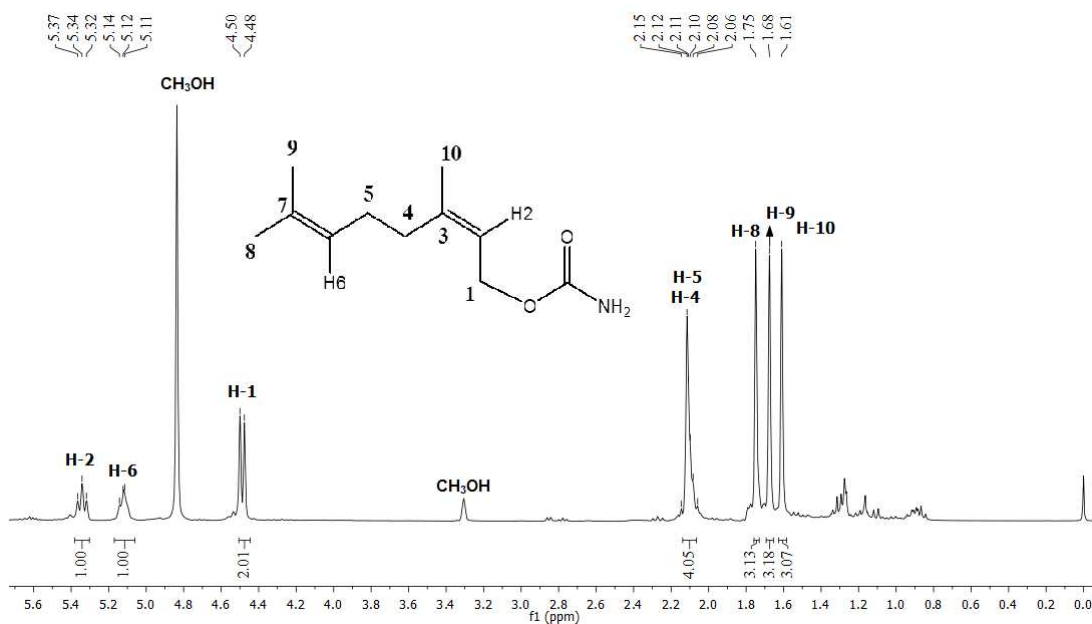
ANEXO 3: Mapa de contornos HSQC do carbamato de (*E*)-3,7-dimetilocta-2,6-dien-1-ila.



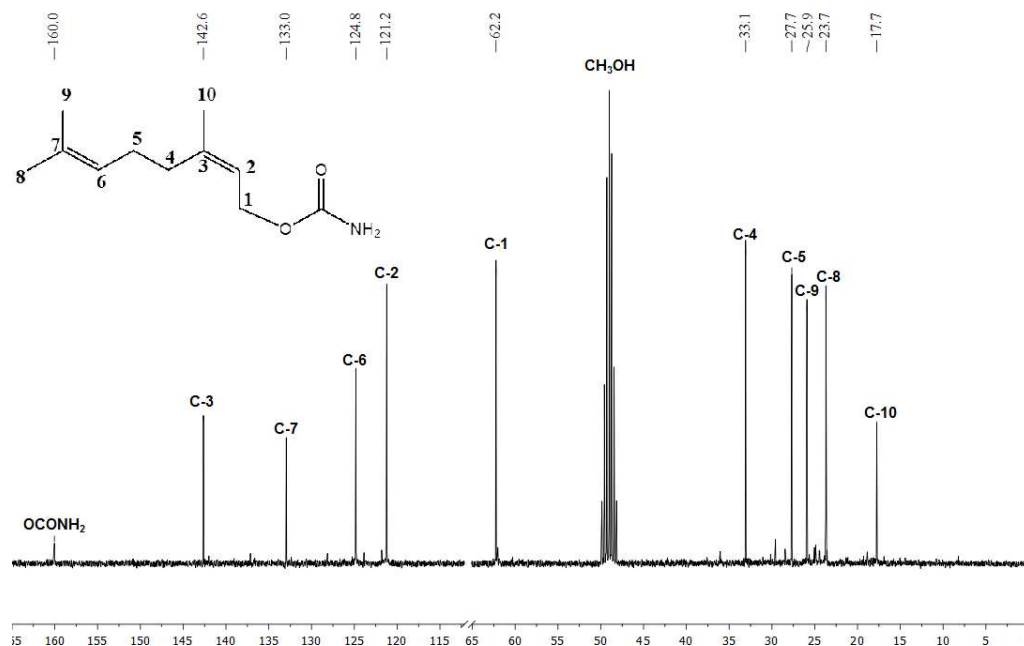
ANEXO 4: Espectro IV-TF/ATR do carbamato de (*E*)-3,7-dimetilocta-2,6-dien-1-ila.



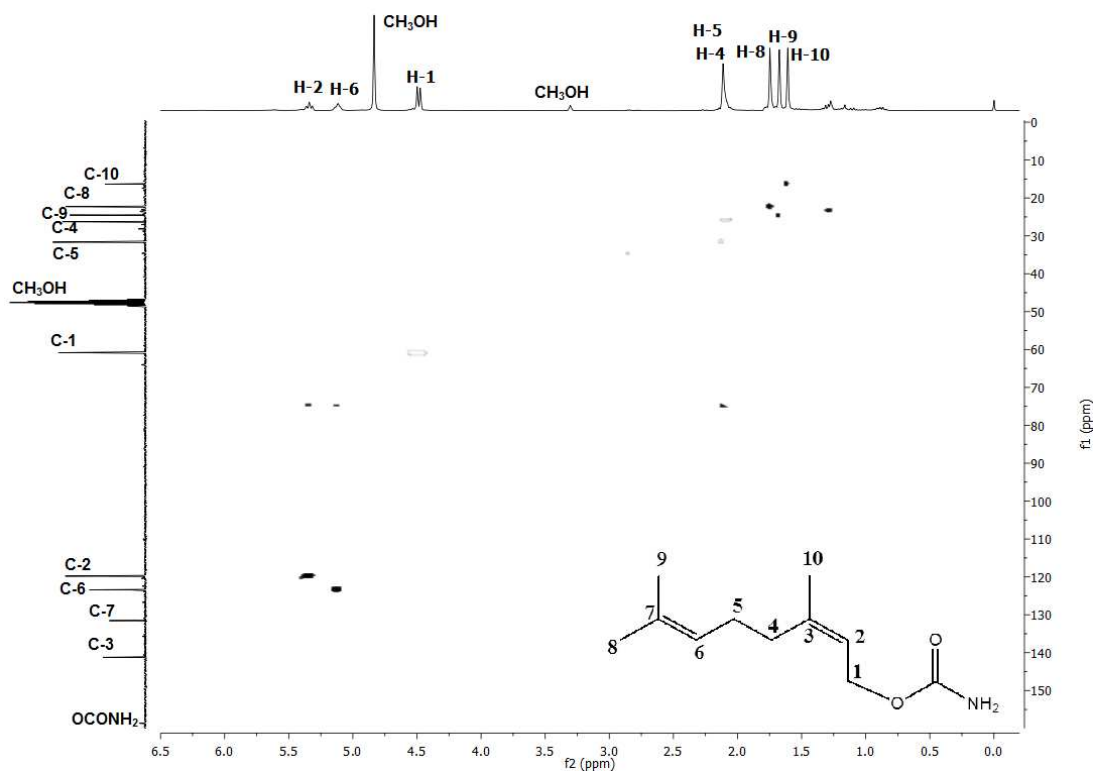
ANEXO 5: Espectro de EM do carbamato de (*E*)-3,7-dimetilocta-2,6-dien-1-ila (I.E. 70 eV).



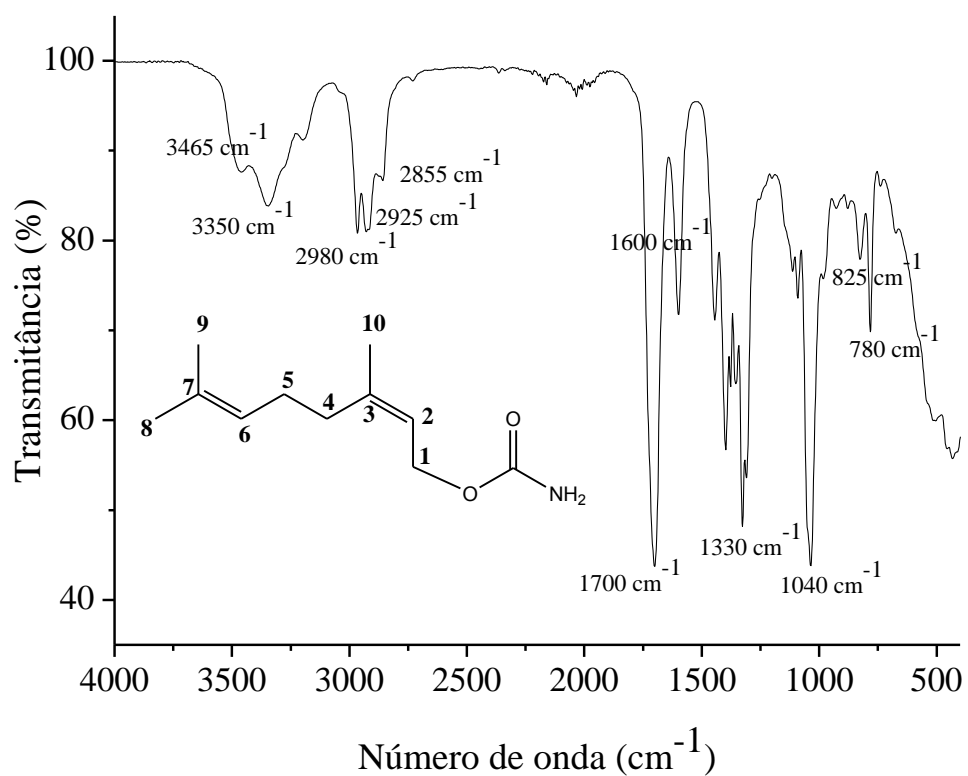
ANEXO 6: Espectro de RMN de ¹H (300 MHz; CD₃OD, δ_{TMS} 0,00) do carbamato de (*Z*)-3,7-dimetilocta-2,6-dien-1-ila.



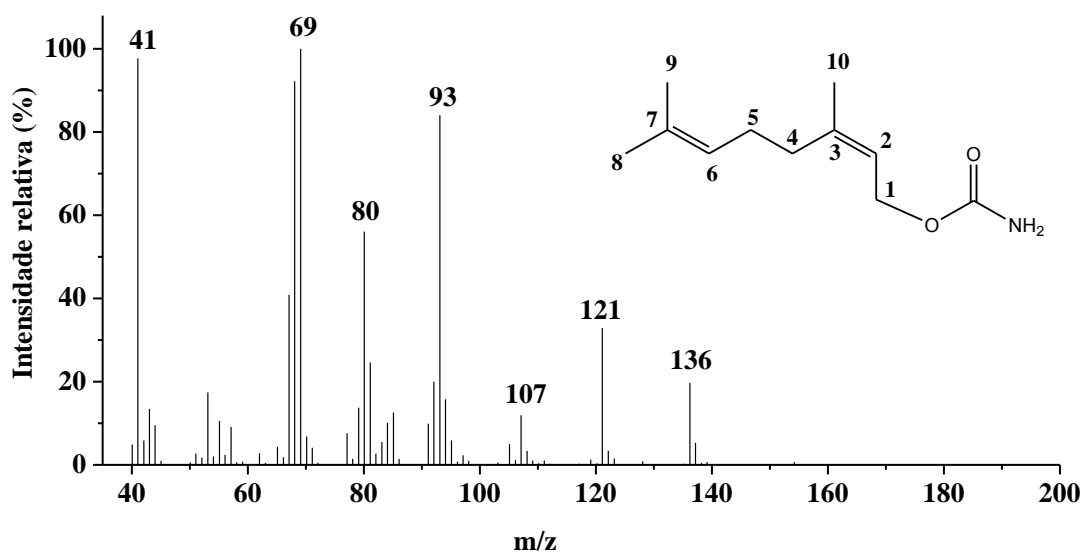
ANEXO 7: Espectro de RMN de ¹³C (75 MHz; CD₃OD, δ_{TMS} 0,00) do carbamato de (Z)-3,7-dimetilocta-2,6-dien-1-ila.



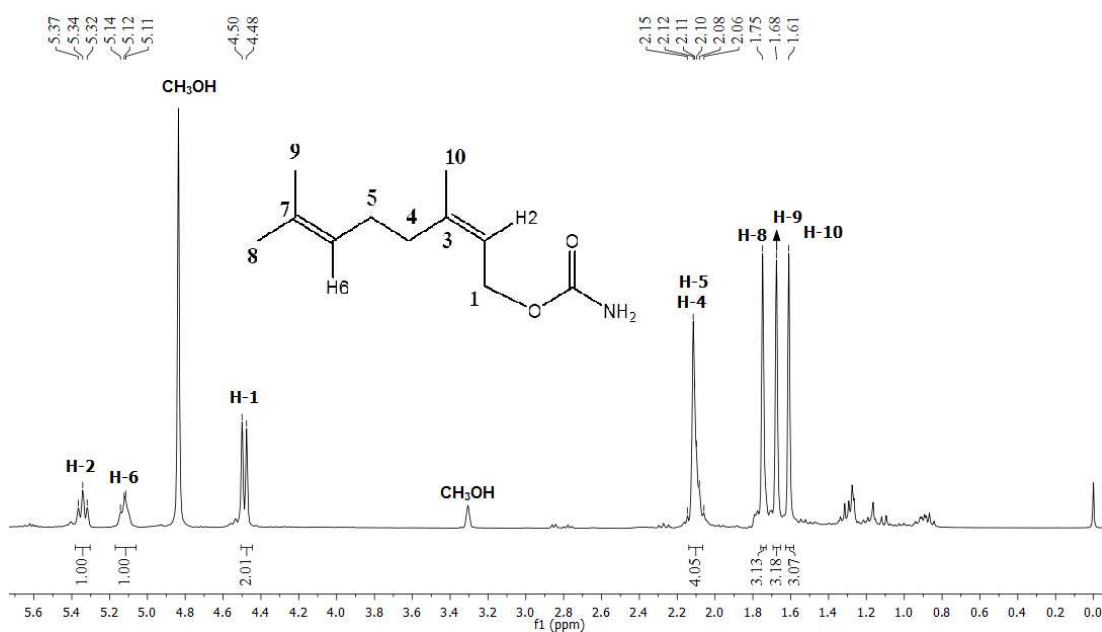
ANEXO 8: Mapa de contornos HSQC do carbamato de (Z)-3,7-dimetilocta-2,6-dien-1-ila.



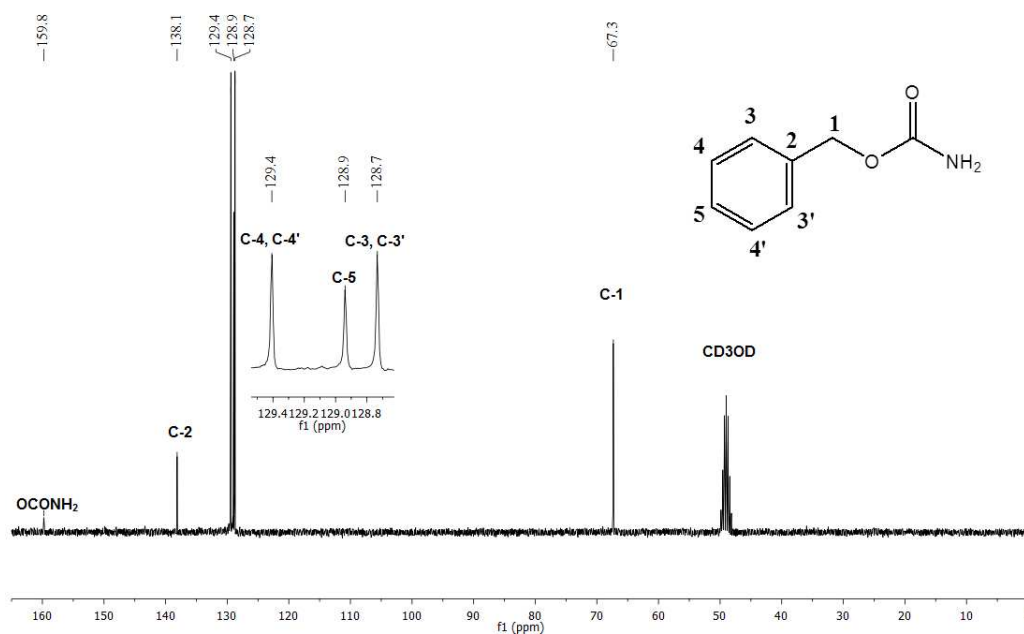
ANEXO 9: Espectro IV-TF/ATR do carbamato de (Z)-3,7-dimetilocta-2,6-dien-1-ila.



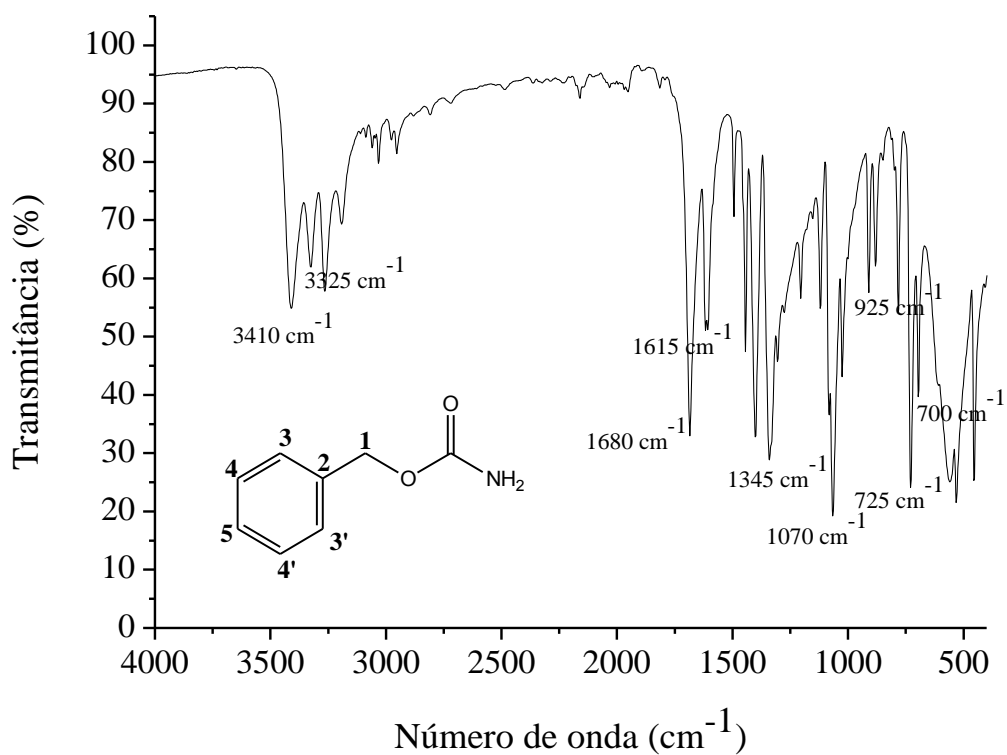
ANEXO 10: Espectro de massas do carbamato de (Z)-3,7-dimetilocta-2,6-dien-1-ila (I.E. 70 eV).



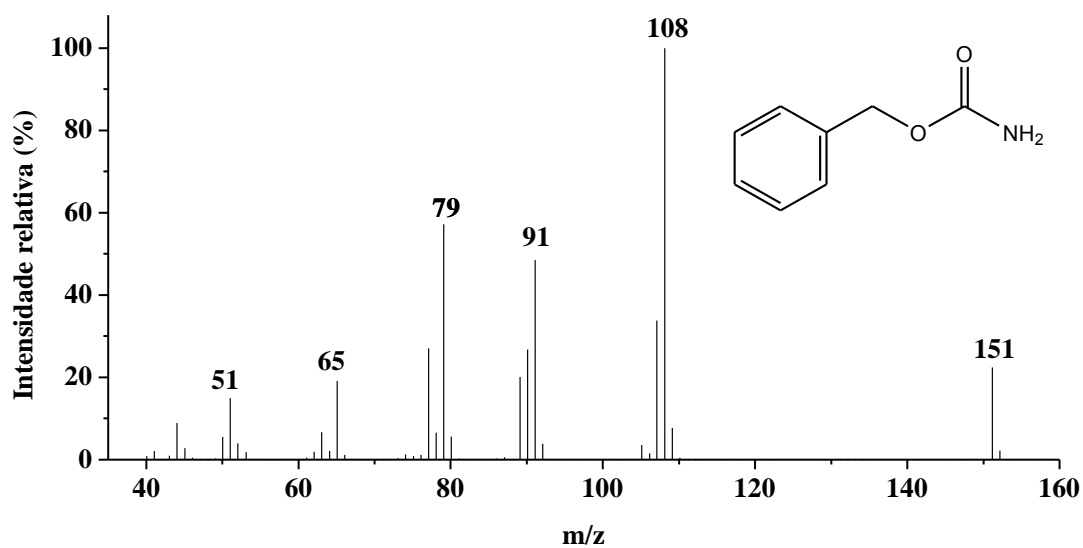
ANEXO 11: Espectro de RMN de ¹H (300 MHz; CD₃OD, δ_{TMS} 0,00) do 1-fenilmetil carbamato.



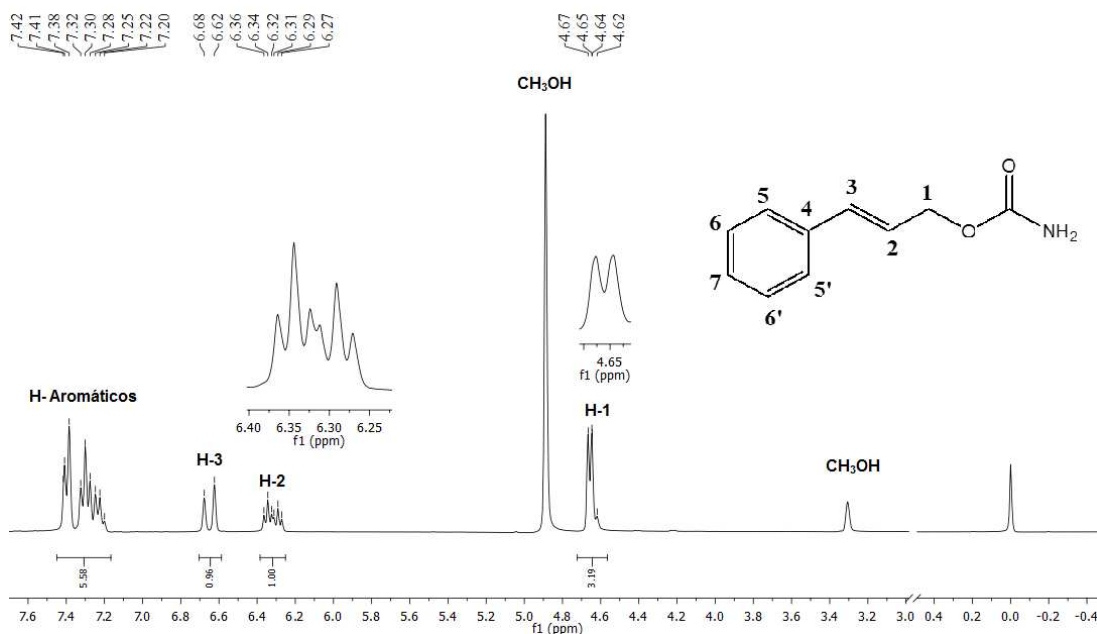
ANEXO 12: Espectro de RMN de ¹³C (75 MHz; CD₃OD, δ_{TMS} 0,00) do 1-fenilmetil carbamato.



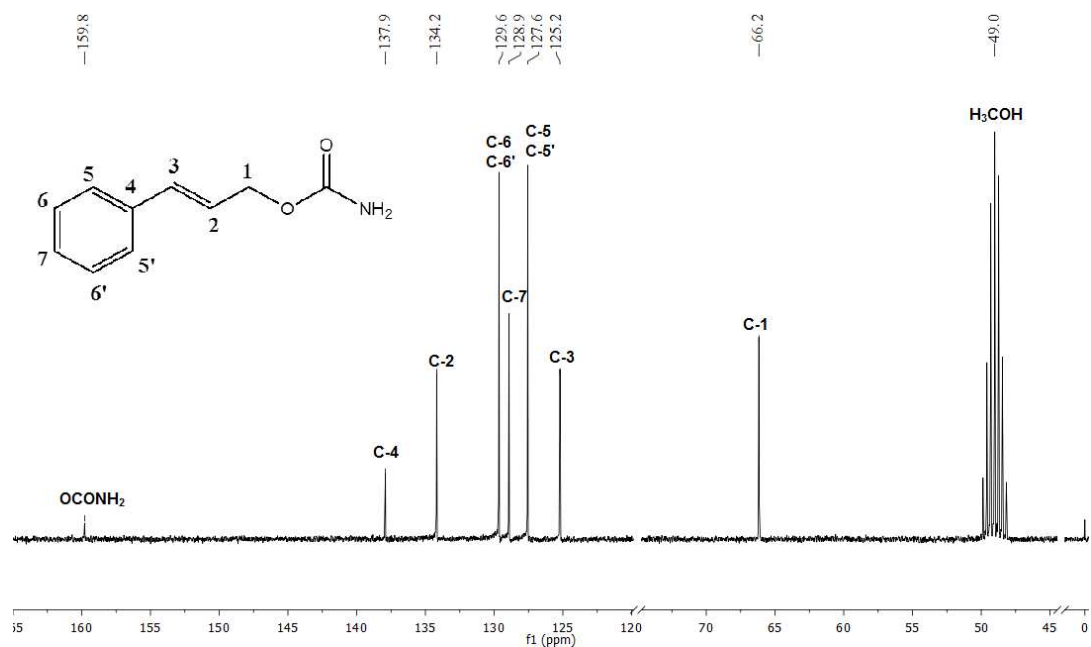
ANEXO 13: Espectro IV-TF/ATR do 1-fenilmetil carbamato.



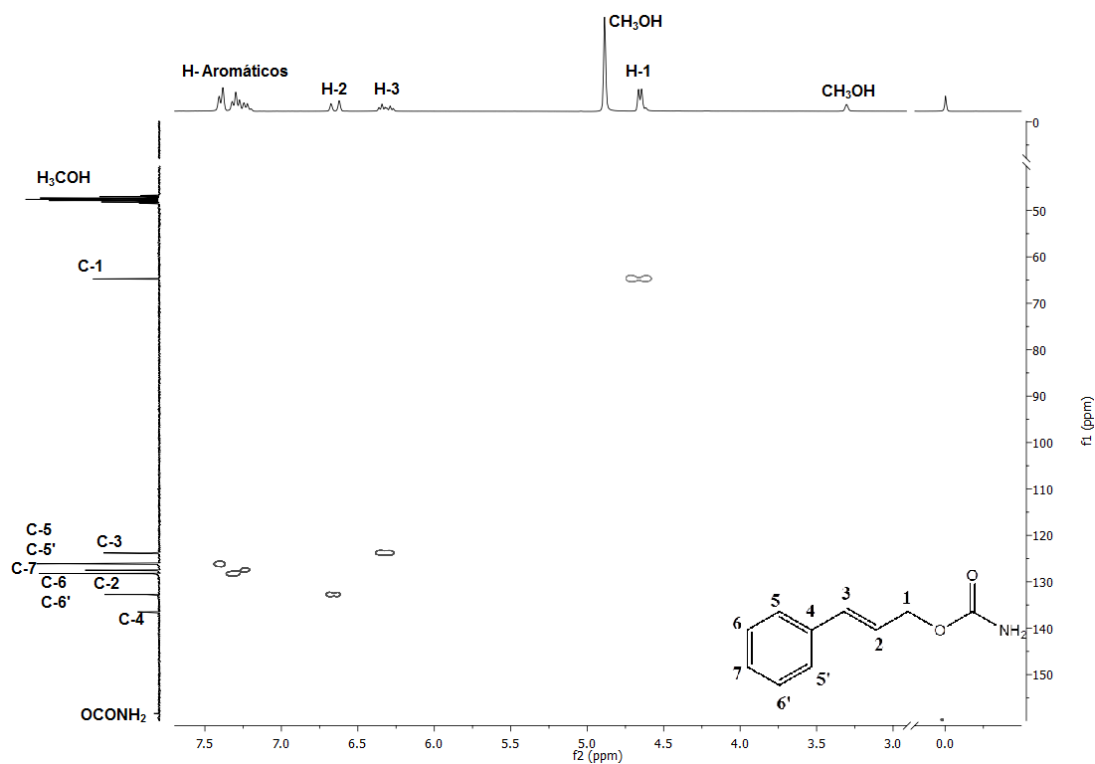
ANEXO 14: Espectro de massas do 1-fenilmetil carbamato (I.E. 70 eV).



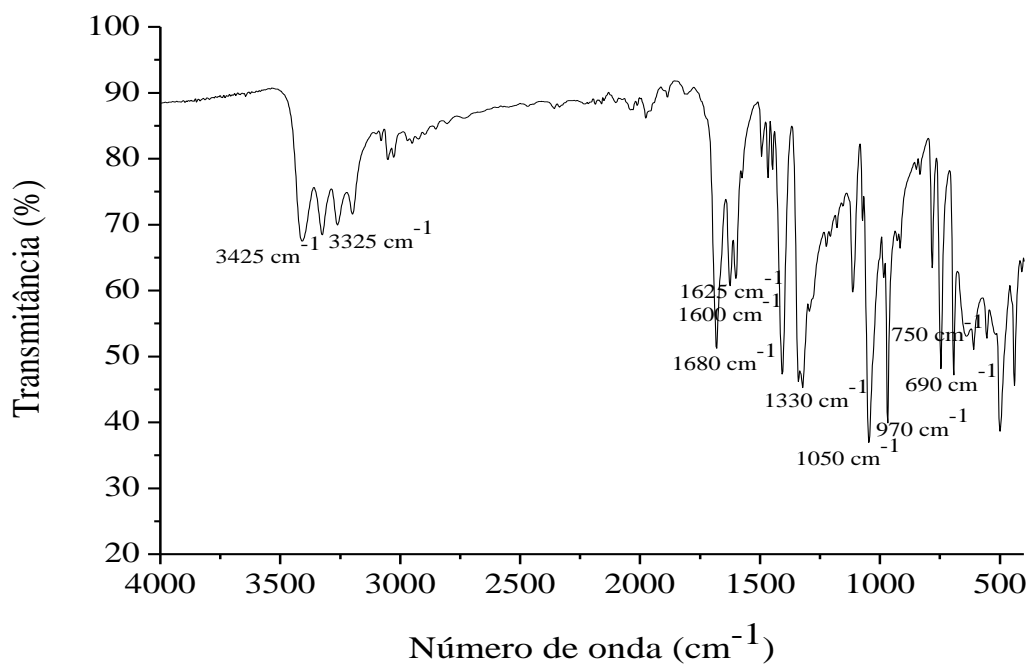
ANEXO 15: Espectro de RMN de ¹H (300 MHz; CD₃OD, δ_{TMS} 0,00) do carbamato de 3-fenilprop-2-em-1-ila.



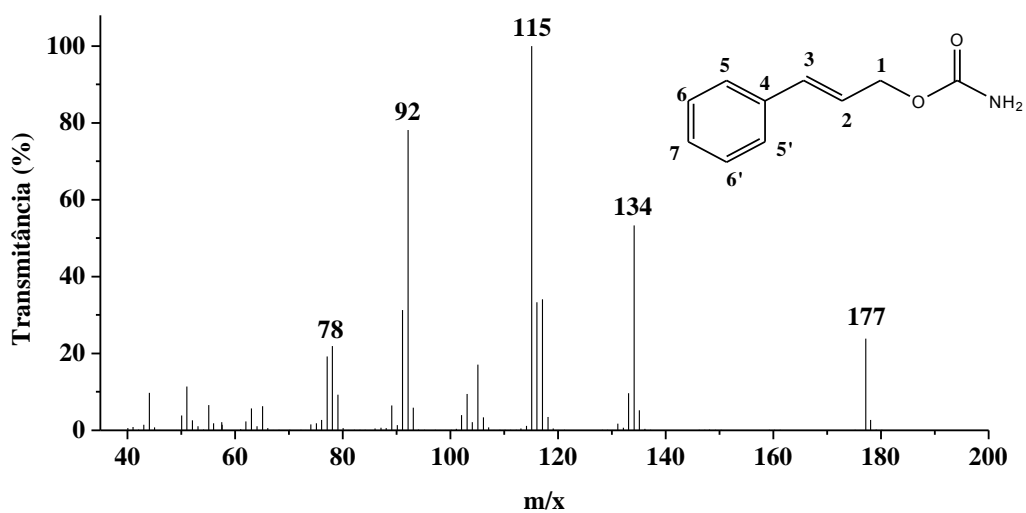
ANEXO 16: Espectro de RMN de ¹³C (75 MHz; CD₃OD, δ_{TMS} 0,00) do carbamato de 3-fenilprop-2-em-1-ila.



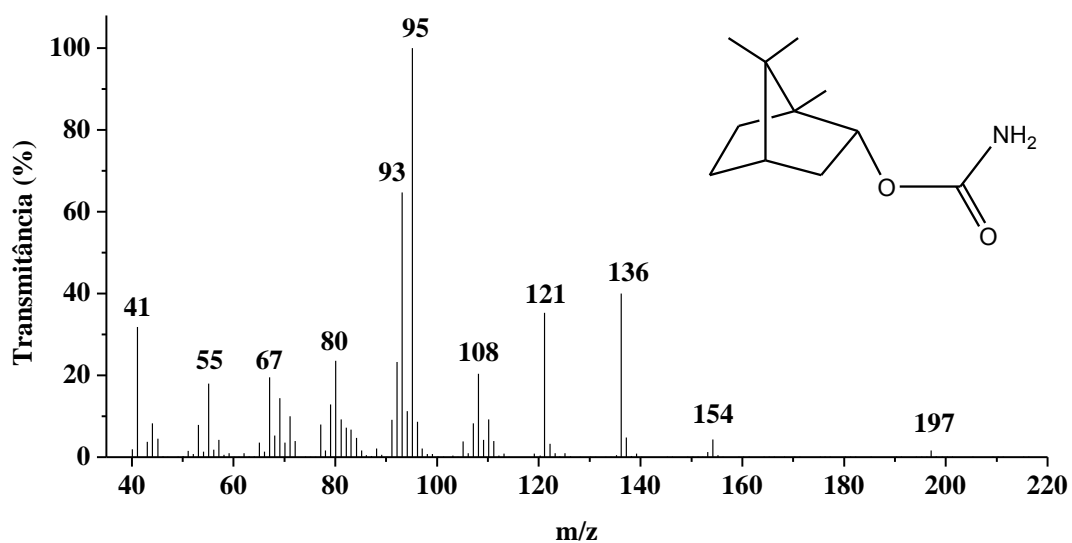
ANEXO 17: Mapas de contorno HSQC do carbamato de 3-fenilprop-2-em-1-ila.



ANEXO 18: Espectro IV-TF/ATR do carbamato de 3-fenilprop-2-em-1-ila.



ANEXO 19: Espectro de massas do carbamato de 3-fenilprop-2-em-1-ila (I.E. 70 eV).



ANEXO 20: Espectro de massas do *endo*-carbamato de 1,7,7-trimetilbiciclo[2.2.1]heptan-2-ila (I.E. 70 eV).