



Fábio Manuel Santos Rodrigues

DESENVOLVIMENTO DE LIGANDOS E PROCESSOS PARA REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO.

OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO DA COLOFÓNIA

Mestrado em Química

Departamento de Química
FCTUC

Junho de 2015



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Fábio Manuel Santos Rodrigues

**Desenvolvimento de Ligandos e
Processos para Reações de Hidrogenação
Otimização da Reação Hidrogenação da Colofónia**

**Dissertação apresentada para provas de Mestrado
em Química, Área de especialização em Química
Avançada e Industrial**

Orientador: Maria Miguéns Pereira

Co-orientador: Mário Calvete

Junho de 2015

Universidade de Coimbra

Agradecimentos

Este espaço é inteiramente dedicado àqueles que deram a sua contribuição para que este trabalho fosse realizado. De uma forma direta ou indireta, desejo agradecer às pessoas que contribuíram para a execução do mesmo.

Em primeiro, lugar gostaria de agradecer à Professora Doutora Maria Miguéns Pereira, pela forma como orientou o meu trabalho, pela sua competência científica, pela sua disponibilidade, paciência e generosidade, bem como pelas suas críticas, correções e sugestões feitas durante este trabalho.

Agradeço também à Professora Doutora Marta Pineiro por todo aconselhamento científico, carinho e disponibilidade que sempre demonstrou no meu percurso académico.

Ao Professor Doutor Alberto Canelas Pais pela disponibilidade para a revisão dos aspetos mais quimiométricos dos trabalhos realizados.

Ao Sr. Eng. Davide Gameiro e seus colaboradores Célia Lopes e Bruno Galamba pela disponibilidade de me dar a conhecer um laboratório químico em contexto industrial e a oportunidade de trabalhar e adquirir conhecimento nesta área por mim desconhecida.

Agradeço à empresa EURO-YSER pelo apoio financeiro concedido para este projeto.

Ao Doutor Mário Calvete, Doutor Rui Carrilho e Mestre Liliana Damas pela ajuda prestada em aspetos mais específicos para a realização dos trabalhos descritos nesta dissertação. De uma forma geral ao grupo de Catálise e Química Fina do Departamento de Química da Universidade de Coimbra pela amizade, camaradagem e toda a ajuda prestada no decorrer destes últimos anos. Gostaria de deixar também uma palavra de carinho à Mestre Sílvia Gramacho que sempre se mostrou disponível para me ajudar nas análises de GC-MS.

Agradeço ainda a todos os meus amigos que me seguiram e acompanharam nesta etapa por todo o incentivo que me prestaram, desde os momentos mais difíceis até aos momentos de festa, estando sempre presentes na minha vida. Onde quer que estejam vão estar sempre no meu coração, sem dúvida que os amigos são a família que escolhemos.

Gostaria por fim, agradecer à minha família principalmente ao meu pai Licínio e minha mãe Maria, ao meu irmão Hervê e à minha namorada Patrícia Frazão pelo carinho, força e incentivo que sempre me deram ao longo destes anos, sem vocês nunca teria chegado onde cheguei.

O meu muito obrigado.

Índice

Índice	i
Abreviaturas	iii
Resumo	v
Abstract	vii
Capítulo 1: Introdução	1
1.1. A colofónia	1
1.2. Composição química da colofónia	4
1.3. Transformações químicas da colofónia e suas aplicações	7
1.4. Hidrogenação catalítica	11
Hidrogenação em fase homogénea	12
Hidrogenação em fase heterogénea	14
1.4.1. Hidrogenação da colofónia com catalisadores heterogéneos	16
Capítulo 2: Resultados e discussão	19
2.1. Caraterização da amostra de colofónia	19
2.2. Hidrogenação da colofónia e derivados recorrendo a Pd/C como catalisador	23
2.3. Efeito do catalisador heterogéneo metálico na reação de hidrogenação da colofónia	27
2.4. Conclusões	33
2.5. Otimização da reação de hidrogenação da colofónia e seus ésteres	34
Capítulo 3: Síntese de ligandos do tipo N-heterocíclicos	35
3.1. Síntese de ligandos derivados de indol e binaftilo	36
3.2. Síntese de ligandos de diimida derivados de piridina	41
3.3. Conclusões	43

Capítulo 4: Experimental	45
4.1. Procedimentos gerais	45
4.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	46
4.3. Cromatografia gasosa (GC-FID)	46
4.4. Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS)	47
4.5. Método de preparação do diazometano	48
4.6. Método para a derivatização da colofónia	48
Derivatização com diazometano:	49
Derivatização com hidróxido de tetrametilamónio (TMAOH):	49
4.7. Procedimento geral da hidrogenação da colofónia	50
4.8. Planeamento fatorial	50
4.9. Síntese de ligandos derivados da BINAM do tipo mono e dicarboxamida:	50
4.10. Síntese do ligando diimina	52
Bibliografia	53
Anexos	57

Abreviaturas

BINAM – (S)-1,1'-binaftaleno-2,2'-diamina

br s – broad signal

Cat/subs – Relação catalisador/substrato em massa

Conv. – Conversão

CTO – *Crude tal oil*

ee – excesso enantiomérico

EM – Espectrometria da massa

ESI – Ionização por *electrospray*

FID – *Flame ionization detector*.

GC – Cromatografia gasosa

J – Constante de acoplamento

m – multiplete

m/m – Relação massa/massa

MS – *Mass spectrometry*

m/z – Relação massa carga

M⁺ - ião molecular

Pd/C – Catalisador de paládio imobilizado em carvão

Pf – Ponto de fusão

ppm – partes por milhão

P_{H₂} – Pressão de hidrogénio

RMN ¹³C – Espectroscopia de ressonância magnética de carbono

RMN ¹H – Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de protão

Ru/C – Catalisador de ruténio imobilizado em carvão

s – singleto

t – tripleto

T – Temperatura em °C

TLC – Thin layer chromatography

TMAOH – Hidróxido de tetrametilamónio

TMS – tetrametilsilano

TOF – *Turnover frequency*

t_r – Tempo de retenção em segundos

UV – Ultra violeta

δ – Desvio químico em ppm

Resumo

A colofónia é uma matéria-prima natural composta por inúmeros componentes de múltiplas funcionalidades, o que lhe confere um elevado interesse tanto a nível académico como industrial. Esta é uma matéria-prima biorrenovável que já tem inúmeras aplicações industriais (tintas, vernizes, resinas, entre outras), tanto na forma nativa como após sofrer diversas transformações químicas.

O trabalho descrito nesta dissertação orientou-se no sentido de otimizar as condições da reação de hidrogenação da colofónia através do uso de catalisadores heterogéneos de diversos metais de transição. Efetuaram-se ainda estudos de síntese de três novos ligandos, heteroaromáticos para potencial preparação de complexos metálicos de menor custo e/ou menos poluentes, de ferro (Fe) e/ou cobalto (Co). No primeiro capítulo, apresenta-se uma revisão crítica da literatura focada nas principais temáticas desenvolvidas no decurso do trabalho experimental, nomeadamente nas aplicações industriais dos componentes da colofónia e dos respetivos produtos hidrogenados.

Os estudos experimentais, descritos no Capítulo 2, iniciaram-se com a caracterização da colofónia, analisando os seus constituintes através de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS) e de espectroscopia de ressonância nuclear, tendo-se identificado, essencialmente, componentes do tipo abiético (60 %) e do tipo pimárico (38 %). A otimização da reação de hidrogenação dos diferentes componentes da colofónia foi feita, inicialmente, utilizando um catalisador de Pd/C (5 % m/m), variando as condições de reação (substrato, relação catalisador/colofónia, temperatura, pressão de hidrogénio e tempo de reação). Desta avaliação, concluiu-se que as condições mais apropriadas foram

conseguidas usando uma relação catalisador/substrato de 1:785, temperatura de 180 °C, pressão de hidrogénio de 35 bar, ausência de solvente e 18 h de reação, que conduziram a uma conversão de 75 % da colofónia em produtos hidrogenados. De seguida, foi efetuado um estudo comparativo da atividade/seletividade de três catalisadores heterogéneos na reação de hidrogenação da colofónia: Pd/C, Ru/C e Ni(sponge), nas condições otimizadas anteriormente com o catalisador de Pd/C (5 % m/m). Neste estudo, observou-se que a utilização do catalisador de Ru/C (5 % m/m) conduz à obtenção de conversões semelhantes ao catalisador de Pd/C (78 e 75 % respetivamente), apresentando a vantagem de originar menos produtos de dismutação (12 e 24 % respetivamente).

Num capítulo separado desta dissertação apresentam-se os estudos de otimização da reação de hidrogenação da colofónia e ainda de três ésteres de estruturas variadas, recorrendo ao auxílio de cálculos computacionais para efetuar um planeamento fatorial 2² e 2³, escolhendo os fatores que se consideram mais apropriados.

No Capítulo 3 apresentam-se os estudos de síntese de ligandos do tipo N-heterocíclico, incluindo compostos dos tipos carboxamida, dicarboxamida e diimina. A reação de aminocarbonilação de 7-iodoindole na presença de (*S*)-1,1'-binaftil-2,2'-diamina catalisada por complexos de paládio/trifenilfosfina permitiu obter os compostos (*S*)-*N*-(2'-amino-1,1'-binafto-2-ilo)-1*H*-indol-7-carboxamida e (*S*)-*N,N'*-(1,1'-binafto-2,2'-di-ilo)-bis(1*H*-indole-7-carboxamida), com rendimentos de 35 % e 40 %, respetivamente. Por fim, usando uma metodologia adaptada da literatura, sintetizou-se o composto 2,6-diacetilpiridina-bis(2,6-diisopropilanilina), através da reação de 2,6-diacetilpiridina com 2,6-diisopropilanilina, na presença de ácido acético, tendo-se obtido o composto pretendido com um rendimento de 60 % e com elevado grau de pureza. A caracterização química de todos os compostos foi efetuada recorrendo a técnicas de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) e espectrometria de massa (MS) e encontra-se descrita no Capítulo 4.

Abstract

Rosin is a natural raw material composed of numerous components of multiple functionalities, which gives it a high interest at both academic and industrial levels. This is a biorenewable raw material that already have numerous industry applications (inks, varnishes, resins, etc.), either in native form or after chemical transformations.

The work described in this thesis was oriented towards optimizing the conditions of the hydrogenation reaction of rosin through the use of heterogeneous catalysts of various transition metals. Moreover, the synthesis of three new heteroaromatic ligands with potential for preparation of metal complexes of lower cost and/or less polluting, iron (Fe) and/or cobalt (Co) was performed. The first chapter presents a critical review of the literature, focused on the main themes developed in the course of the experimental work, particularly in industrial applications of rosin components and the respective hydrogenated products.

The experimental studies described in Chapter 2 began with the characterization of rosin, analysis of its constituents by gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS) and nuclear resonance spectroscopy, with identification of the components of abietic type (60 %) and pimaric type (38 %). The optimization of the hydrogenation reaction of rosin components was initially performed using a Pd/C catalyst (5 % w/w), by varying the reaction conditions (substrate, catalyst/rosin ratio, temperature, hydrogen pressure and time). From this evaluation, the appropriate conditions were found to be a catalyst/substrate ratio of 1:785, a temperature of 180 °C, a hydrogen pressure of 35 bar, the absence of solvent and 18 h reaction, leading to a 75 % conversion of rosin into its

hydrogenated products. Then, a comparative study of the activity/selectivity of three heterogeneous catalysts, Pd/C, Ru/C and Ni (sponge), was carried out for the hydrogenation reaction of rosin, under the previously optimized conditions with the Pd/C catalyst. In this study, it was found that the use of the Ru/C catalyst leads to similar conversions to those obtained with the Pd/C catalyst (78 and 75 %, respectively), with the advantage of causing less dimerization products (12 and 24 %, respectively), thus showing higher selectivity.

In a separate chapter of this thesis, the optimization studies of rosin hydrogenation and its esters of various structures is presented, using computational calculations to carry out two experimental designs, by selecting the factors that are considered most appropriate.

Chapter 3 presents the synthesis of a *N*-heterocyclic type ligand, including compounds of carboxamide, dicarboxamide and diimine type. The aminocarbonylation reaction of 7-iodoindole in the presence of (*S*)-1,1'-binaphthyl-2,2'-diamine, catalyzed by palladium/triphenylphosphine complex, afforded the compounds (*S*)-*N*-(2'-amino-[1,1'-binaphthalen]-2-yl)-1H-indole-7-carboxamide and (*S*)-*N,N'*-([1,1'-binaphthalene]-2,2'-diyl)bis(1H-indole-7-carboxamide), with yields of 35 % and 40 %, respectively. Finally, using a methodology adapted from the literature, the diimine 2,6-diacetylpyridine-bis(2,6-diisopropylaniline) was synthesized, by reaction of 2,6-diacetylpyridine with 2,6-diisopropylaniline, in the presence of acetic acid, reaching the desired compound in 60 % yield and with high degree of purity. The characterization of all compounds was performed through nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) and mass spectrometry (MS) techniques, which are described in Chapter 4.

Capítulo 1

Introdução

1.1. A colofónia

A procura de produtos de origem natural como fonte de matéria-prima ecológica e renovável tem contribuído significativamente para o desenvolvimento de novos materiais com propriedades físico-químicas melhoradas e adequadas às aplicações específicas pretendidas. Este tópico foi recentemente considerado pelas políticas Europeias do Horizonte 2020 como uma das vertentes prioritárias para o desenvolvimento sustentável da economia nacional e europeia^{1,2,3,4} De entre os inúmeros tipos de produtos de origem natural que podem servir de base a estas transformações salienta-se a colofónia, matéria-prima que pode ser utilizada tanto na sua forma natural como após modificação química, permitindo a sua aplicação tanto na indústria de química fina (farmacêutica e cosmética) como na indústria de grande escala (tintas e vernizes, etc).^{5, 6} Salienta-se que a indústria de resinas, em 2011, obteve uma faturação mundial de € 2,7 mil milhões.⁷

A posição geográfica central de Portugal permite-lhe ocupar um lugar de destaque no comércio mundial desta matéria-prima sendo mesmo uma das principais vias de entrada no mercado Europeu nomeadamente, Alemanha, Espanha, Suíça, a França e Reino Unido.³ No relatório de 2008 da DGRF (Direção Geral de Recursos Florestais)⁶ é relatada e analisada a evolução do sector de indústria de resinagem em Portugal. Aí, descreve-se que esta atividade tem sofrido uma evolução complexa e oscilante que tem tido grandes consequências a nível económico e social.

1. Introdução

A colofónia pode ser obtida por diferentes processos a partir de arbustos e árvores da família das coníferas. De entre eles salientam-se a resinagem seguida de destilação da goma do pinheiro, a destilação do *tall oil*, subproduto da indústria do papel, e a extração direta, com solventes orgânicos, a partir da resina da madeira.^{8,9,10} No que diz respeito à técnica da resinagem, também designada por resinagem química, são efectuados cortes nas árvores seguidos de aplicação de uma mistura de ácidos. Num vaso colocado na árvore é recolhida a resina ou goma do pinheiro na forma de um líquido viscoso de cor amarela, Figura 1.1. Em Portugal a resinagem é feita tanto no pinheiro-manso como no pinheiro-bravo e está regulamentada legislativamente.⁴



Figura 1.1. Resinagem típica do pinheiro em Portugal.¹¹

Após resinagem, a goma do pinheiro (resina) é encaminhada para a indústria de 1ª transformação, onde sofre os seguintes processos: i) aquecimento seguido de filtração para remover impurezas sólidas presentes na goma; ii) destilação, para separar a fração volátil, (aguarrás ou terebintina) da fração não volátil, designada por colofónia, Figura 1.2.¹²

Após a separação destes dois componentes cada um é encaminhado para as indústrias de 2ª transformação que através de reações químicas dão origem aos diferentes derivados da terebintina. Estes têm múltiplas aplicações incluindo, a medicina, indústria de sabores e fragrâncias, resinas terpénicas.^{13,14,15,16} É também nas indústrias de 2ª transformação que são produzidos derivados da colofónia para outras aplicações nomeadamente, indústria de tintas, colas, cosmética, alimentar, e resinas de colofónia.^{5,10,15,17}

1. Introdução

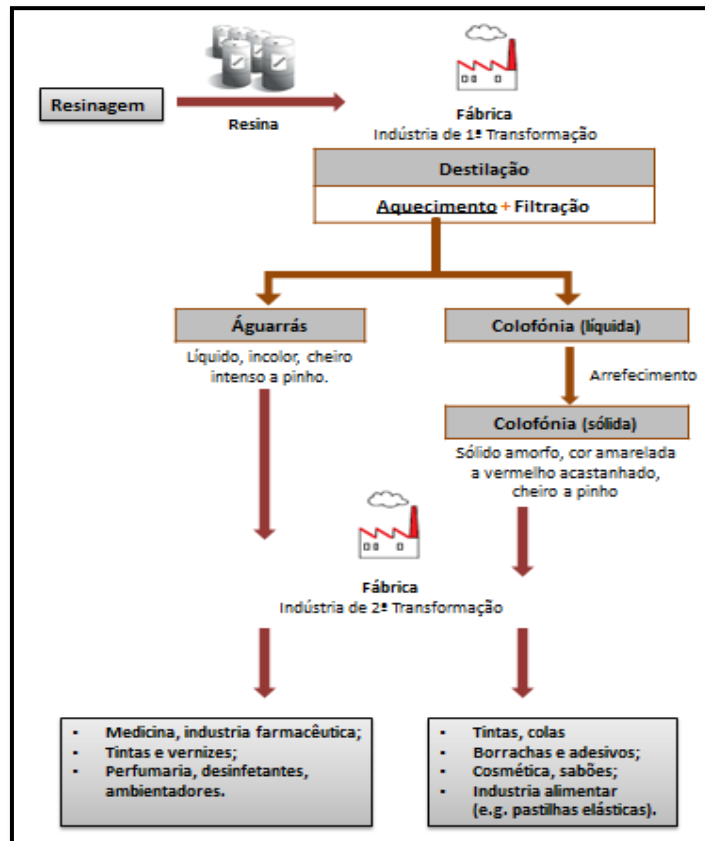


Figura 1.2. Esquema da rota da resina desde a resinagem até à sua aplicação final.¹²

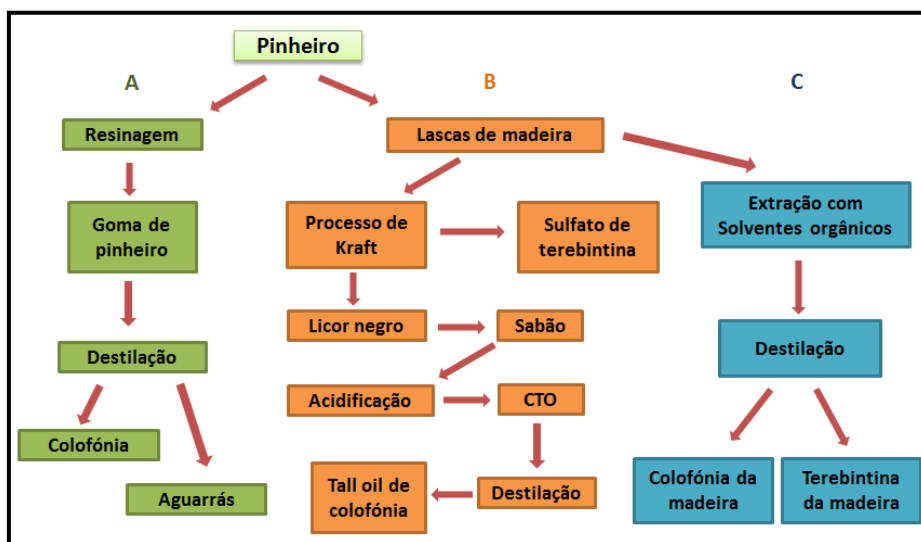


Figura 1.3. Modo de obtenção industrial de Colofónia, **A** – Resinagem, **B** – Destilação do CTO, **C** - Extracção da colofónia com solventes orgânicos.¹⁶

Para além da utilização da resinagem (via A, Figura 1.3) existem outros processos para a obtenção de colofónia nos quais é utilizada diretamente a madeira como fonte de matéria-prima (vias B e C, Figura 1.3). No processo B a colofónia é obtida por destilação do designado “*crude tall oil*” (CTO), que é um subproduto da indústria da pasta de papel.¹⁸ No

1. Introdução

processo C a colofónia é obtida da maceração das lascas de madeira seguido de extração com solventes orgânicos. Salienta-se que na indústria Portuguesa o processo de obtenção da colofónia mais utilizado é o que envolve a técnica de resinagem acima descrita.

1.2. Composição química da colofónia

Os componentes da colofónia e respetivas percentagens relativas variam em função do local de origem da resina, uma vez que a biossíntese dos diferentes ácidos depende, não só, da espécie de planta envolvida, mas também, do solo, do clima, dos processos de extração e mesmo do local e modo de armazenamento.^{5,19} De uma forma geral, pode dizer-se que a colofónia (Figura 1.4) se apresenta na forma de sólido amorfo, de aparência âmbar, com cores que variam do amarelo ao castanho-escuro, consoante os componentes e o grau de oxidação destes.

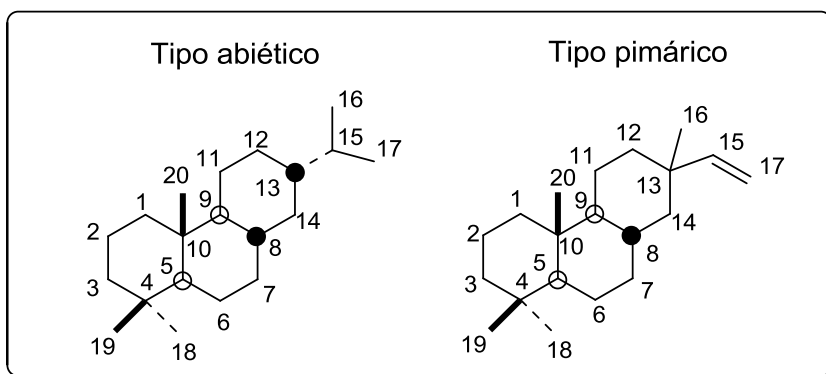


Figura 1.4. Aparência da colofónia na sua forma nativa.

A colofónia é essencialmente constituída por uma pequena parte de componentes neutros e por uma mistura de ácidos carboxílicos isoméricos, do tipo diterpeno, que têm na sua maioria a fórmula geral $C_{20}H_{30}O_2$. A sua estrutura química apresenta um núcleo de três anéis adjacentes de seis átomos de carbono cada, Esquema 1.1.^{8,9,10}

Está bem estabelecido que o tipo de componentes e respetiva percentagem varia significativamente com a origem e método de extração. A título ilustrativo apresenta-se na Tabela 1.1 a estrutura química e a percentagem relativa dos principais componentes de colofónias extraídas pelos três métodos referidos anteriormente.²⁰

1. Introdução



Esquema 1.1. Esqueleto e numeração típica de diterpenos correspondentes às classes designadas por abiético e pimárico.^{9,10}

Tabela 1.1. Composição geral dos diferentes tipos colofónia segundo a sua origem.²⁰

Ácido	Goma (%)	Madeira (%)	"tall oil" (%)	Estrutura
Pimárico	2	3	3	
Palústrico	18	10	10	
Isopimárico	18	11	7	
Abiético	20	45	35	
Desidroabiético	4	8	20	
Neoabiético	18	7	4	

1. Introdução

Os ácidos que compõem a colofónia podem ser divididos em duas classes: tipo abiético e tipo pimárico que diferem entre si, não só, pelo número de ligações duplas endocíclicas, mas sobretudo pela estrutura do grupo substituinte ligado ao carbono numerado como 13 do esqueleto comum a todas as estruturas (Esquema 1.1). Os principais isómeros da família dos ácidos do tipo abiético são o ácido abiético, neoabiético, palústrico e levopimárico. Para além destes existe ainda o derivado aromatizado designado por desidroabiético. Por outro lado, os principais ácidos com estrutura do tipo pimárico são o ácido pimárico, isopimárico e sandaracopimárico.⁹ (Tabela 1.1) Os ácidos do tipo abiético diferem entre si pela posição das suas duas duplas ligações carbono-carbono. Todas estas ligações duplas estão dentro dos anéis cíclicos (ligações duplas endocíclicas) com exceção do ácido neoabiético, que apresenta uma das ligações duplas fora dos anéis (ligação dupla exocíclica). Os ácidos do tipo pimárico e sandaracopimárico diferem entre si pela configuração do átomo de carbono identificado com o número 13, no qual estão ligados um grupo metilo e etenilo. O ácido sandaracopimárico e isopimárico diferem pela posição da dupla ligação endocíclica.

Atendendo à variabilidade da composição da colofónia e às enormes consequências nas suas múltiplas aplicações é crucial efetuar uma caracterização físico-química tanto da matéria-prima inicial como dos produtos transformados, seguindo as normas de referência.²¹ Assim, o controlo de qualidade da mistura de componentes químicos presentes na colofónia e seus derivados assenta de uma forma geral em quatro parâmetros básicos⁹:

- **Número ácido**²² - mede a quantidade de ácidos carboxílicos livres (uma diminuição deste número indica a ocorrência de descarboxilação e/ou funcionalização deste grupo);
- **Número de saponificação**²³ - mede a quantidade total de grupos carboxílicos (uma diminuição deste número indica a ocorrência de descarboxilação);
- **Cor**²⁴ - dá indicações do estado de oxidação da colofónia (a intensidade é um fator fundamental em várias aplicações uma que um aumento na intensidade da cor da colofónia sugere uma diminuição da sua qualidade);
- **Ponto de amolecimento**²⁵ - mede a temperatura de transição vítrea da mistura (este valor é crucial para a decisão de potenciais aplicações da colofónia).

Na Tabela 1.2 apresentam-se valores selecionados da literatura¹⁰ de alguns dos parâmetros básicos de classificação da qualidade da colofónia enquanto produto industrial. Os tipos de colofónia apresentados têm número ácido compreendido entre 155 e 170,

1. Introdução

pontos de fusão que variam de 65 a 85 °C, números de saponificação compreendidos entre 160 e 177 e valores entre 6 e 12 para os resíduos não saponificáveis. Salienta-se que cada tipo de colofónia apresenta valores diferentes, mas bem definidos, para cada um dos parâmetros analisados. O resultado destas análises é crucial para que numa perspetiva industrial se selecione a colofónia com a constituição mais adequada à função pretendida.

Tabela 1.2. Propriedades físicas dos diferentes tipos de colofónia e de alguns dos seus principais derivados.¹⁰

Tipo de colofónia	Nº ácido	Ponto de fusão (°C)	Nº de saponificação	Resíduo insaponificável
Colofónia da goma	ca. 170	ca. 85-65	ca. 170	6 – 8
Colofónia do “ <i>tal-oil</i> ”	160	ca. 78-58	177	ca. 12
Colofónia da madeira	160	73*	168	6 – 8
Colofónia dismutada	155	70*	160	ca. 10
Colofónia hidrogenada	161	68*	167	ca. 9

* - Valor obtido através do método anel e bola.²⁵

1.3. Transformações químicas da colofónia e suas aplicações

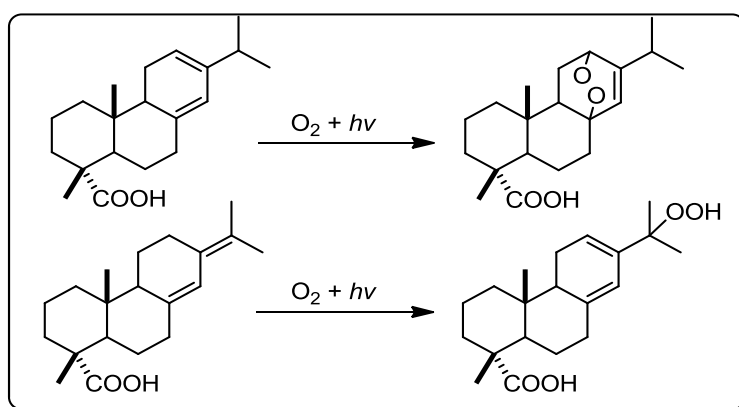
Tal como referido anteriormente, as moléculas que constituem a colofónia (Tabela 1.1) contêm essencialmente dois grupos funcionais, o grupo carboxilo e as ligações duplas carbono-carbono, sendo estes, obviamente, os locais mais suscetíveis de sofrer as transformações químicas que necessariamente vão condicionar as propriedades físicas e químicas dos produtos finais. Na Tabela 1.3 apresenta-se um resumo selecionado dos tipos de reações químicas mais aplicadas na preparação de derivados da colofónia e sua respetiva aplicação.

1. Introdução

Tabela 1.3. Transformação efetuada na colofónia e respetiva aplicação do produto.^{5,9,10}

Reação aplicada	Aplicação do produto
Sem transformação	<ul style="list-style-type: none"> • Adesivos • Colas • Ceras depilatórias • Emulsificantes
Dismutação	<ul style="list-style-type: none"> • Adesivos • Fungicida • Agentes anticorrosivos
Diels-Alder	<ul style="list-style-type: none"> • Tintas de impressão • Polimerização • “Paper sizing”
Hidrogenação / Esterificação	<ul style="list-style-type: none"> • Pastilhas elásticas • Adesivos • Tintas • Vernizes

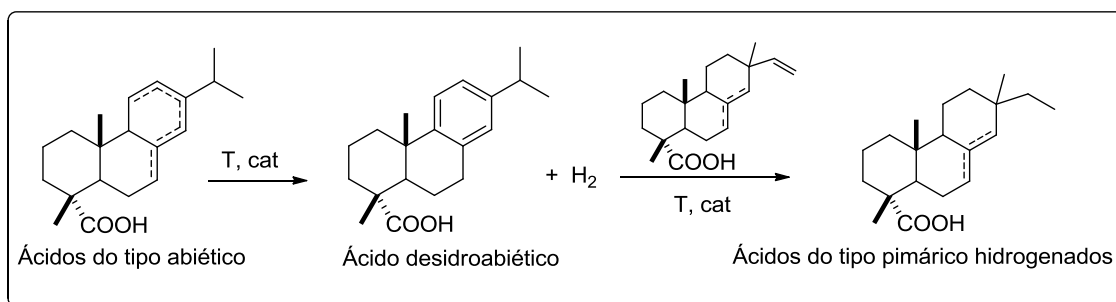
Em seguida descreve-se mais detalhadamente cada uma das reações referidas na Tabela 1.3. A indesejável reação de oxidação com oxigénio molecular das ligações duplas carbono-carbono e/ou das posições alílicas é responsável pelo aumento da intensidade da cor amarela do produto, o que, como referido anteriormente, para muitas aplicações é associada a perda de qualidade. No Esquema 1.2 pode observar-se a reação do ácido levopimárico e do ácido neoabiético com o oxigénio molecular e luz dando origem aos respetivos componentes oxidados na forma de peróxidos e endoperóxidos. Devido à fácil ocorrência de auto-oxidação salienta-se que a colofónia deva ser armazenada ao abrigo da luz para evitar a formação de radicais capazes de reagir com o oxigénio molecular.^{26,27}



Esquema 1.2. Exemplos da oxidação do ácido levopimárico e neoabiético com oxigénio molecular.

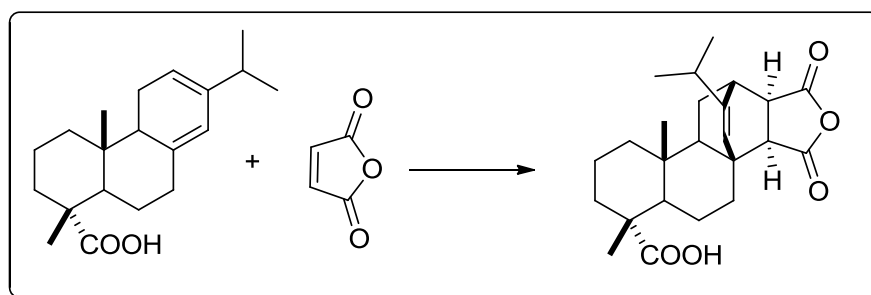
1. Introdução

Uma outra reação de transformação catalítica da colofónia é designada por dismutação e envolve a desidrogenação dos ácidos do tipo abiético, originado o ácido desidroabiético, com libertação de uma molécula de hidrogénio que, na presença do catalisador e temperaturas elevadas (200-300 °C), pode promover a redução das ligações duplas exocíclicas dos ácidos do tipo pimárico. Esta reação é bastante utilizada a nível industrial como forma de tornar a colofónia mais estável à oxidação para poder ser aplicada na indústria de adesivos e/ou como fungicida, por exemplo. No Esquema 1.3 encontra-se a reação geral de dismutação dos ácidos do tipo abiético a desidroabiético.²⁸



Esquema 1.3. Reação de dismutação dos ácidos do tipo abiético a ácido desidroabiético.

Outra transformação importante e utilizada na preparação de produtos de valor acrescentado baseia-se na utilização de reações concertadas do tipo de Diels-Alder.¹⁰ Nesta reação, o dieno conjugado presente na molécula de ácido levopimárico reage com dienófilos cíclicos, do tipo anidrido, e origina novas moléculas com elevadas potencialidades para utilização como unidades monoméricas na síntese de polímeros²⁹, Esquema 1.4.

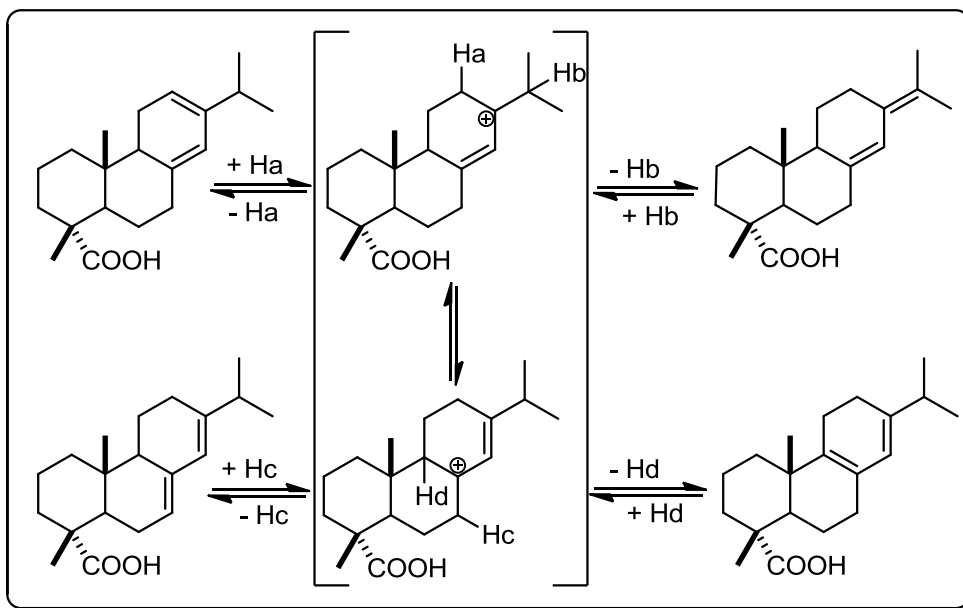


Esquema 1.4. Reação de Diels-Alder do ácido levopimárico com anidrido maleico.

Salienta-se também a reação de isomerização que pode ser catalisada por ácidos ou simplesmente devido a um aumento da temperatura, Esquema 1.5. Esta reação de isomerização leva a um equilíbrio dinâmico entre os vários ácidos do tipo abiético, encontrando-se deslocado no sentido da formação do ácido abiético em cerca de 80 %.^{30,31} A

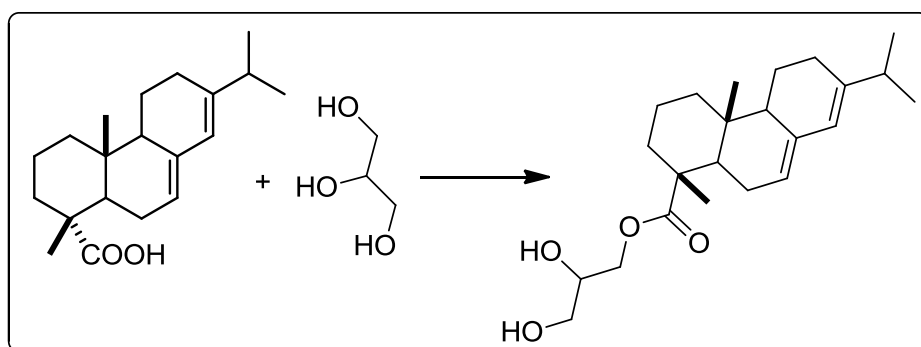
1. Introdução

isomerização da colofónia pode acontecer como uma transformação secundária não controlada devido à formação preferencial de carbocátions terciários estabilizados.



Esquema 1.5 – Reação de isomerização dos ácidos do tipo abiético.

Uma outra reação importante para modelar as propriedades físicas e químicas da colofónia é a reação de esterificação, cujos produtos têm aplicação como aditivos na indústria de pastilhas elásticas, desodorizantes, ceras alimentares e na administração controlada de fármacos (*drug delivery*), entre outros.^{5,15} Existem vários tipos de ésteres da colofónia disponíveis comercialmente, sendo os mais comuns o éster metílico, o éster de glicerol e o éster de pentaeritritol.³² Como exemplo, no Esquema 1.6 encontra-se representada a reação de esterificação do ácido abiético com glicerol.



Esquema 1.6. Representação esquemática da reação de esterificação do ácido abiético com glicerol (só está representado o produto da reação 1:1 entre os 2 reagentes).

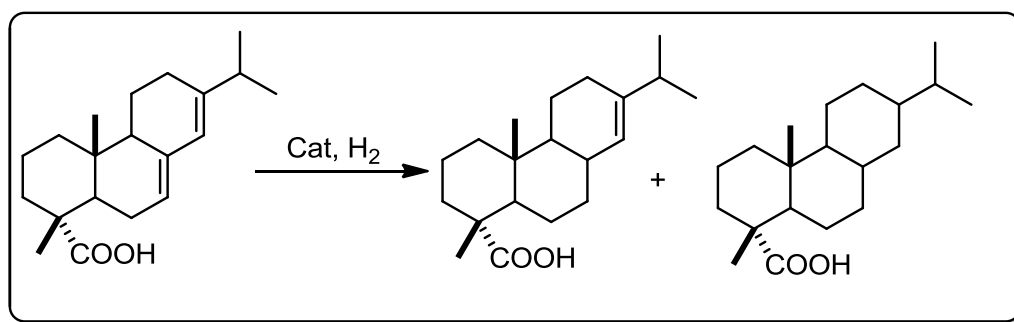
1. Introdução

Mais recentemente, estão a surgir na literatura alguns estudos académicos no sentido de pesquisar novas reações para modificar quimicamente este tipo de moléculas, nomeadamente a utilização do ácido desidroabiético como componente de um organocatalisador de catálise enantioselectiva na reação de ciclização de Michael³³, síntese de novos agentes anticancerígenos³⁴, desenvolvimento de tensioativos para a exploração de petróleo³⁵ e novos agentes anticorrosivos³⁶.

Um outro processo importante para modular as propriedades físico-químicas da colofónia^{9,10,16} e ampliar as suas aplicações centra-se na hidrogenação total ou parcial das suas duplas ligações carbono-carbono com recurso a diferentes tipos de catalisadores metálicos. Atendendo a que o desenvolvimento de novos catalisadores/processos otimizados da reação de hidrogenação da colofónia é o objetivo fulcral dos estudos realizados e descritos no Capítulo 2 desta dissertação apresentamos na secção seguinte uma revisão da literatura mais detalhada referente a este tópico.

1.4. Hidrogenação catalítica

A hidrogenação catalítica é uma reação química que envolve a adição de hidrogénio a uma molécula orgânica na presença de um catalisador.³⁷ Em geral, estas reações são realizadas a partir de hidrogénio molecular e catalisadores apropriados, mas é possível utilizar outras moléculas como dadores de hidrogénio, nomeadamente álcoois e ácidos externos ou o próprio ácido abiético por dismutação (Esquema 1.7).



Esquema 1.7. Exemplo da reação de hidrogenação catalítica do ácido abiético e possíveis produtos da mono-hidrogenação e di-hidrogenação das ligações olefinicas.

1. Introdução

A utilização de catalisadores é de extrema importância para que esta reação ocorra, uma vez que, na ausência de catalisador, esta reação é dificultada pelo facto do hidrogénio molecular (H_2) ser muito pouco reativo, pois esta molécula possui uma forte ligação covalente com uma energia de dissociação de 450 kJ mol^{-1} . No entanto, existe uma grande variedade de metais de transição e de complexos organometálicos que reagem com H_2 de forma a poder promover este tipo de reação. A reação de hidrogenação catalítica pode ser dividida essencialmente em dois tipos: hidrogenação em fase homogénea, onde o catalisador e o substrato se encontram na mesma fase; hidrogenação em fase heterogénea, na qual o catalisador e o substrato se encontram em fases diferentes. Salienta-se ainda que na catálise heterogénea a superfície dos catalisadores é de enorme importância porque é aí que acontecem os fenómenos de adsorção do substrato e do hidrogénio.^{38,39}

Estes dois processos encontram-se vastamente estudados na literatura^{37,38,40-43} tendo como referência os trabalhos pioneiros de Murray Raney com o desenvolvimento de um catalisador heterogéneo de níquel muito ativo na hidrogenação de óleos vegetais⁴⁴ e de Wilkinson (Prémio Nobel da Química - 1965) que em trabalhos relevantes reportou a utilização do primeiro catalisador homogéneo o $[Rh(Cl(PPh_3)_3)]^{45}$ para hidrogenação que ainda hoje é designado por catalisador de Wilkinson.

Nas secções seguintes apresentam-se exemplos selecionados da literatura de catalisadores de reações de hidrogenação de olefinas (homogénea e heterogénea) utilizando metais de transição de menor custo e menos tóxicos.

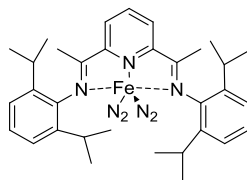
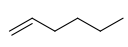
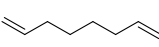

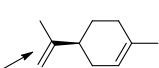


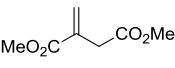
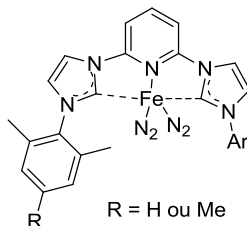
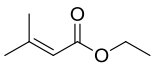

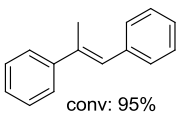
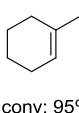
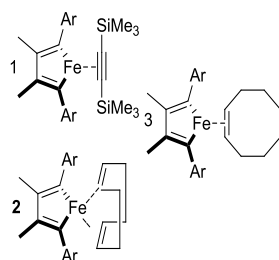
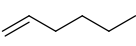
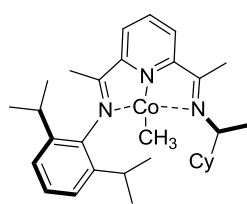
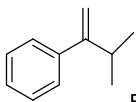
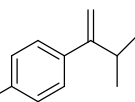
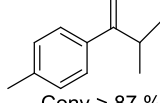
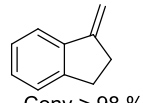
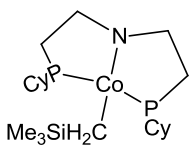
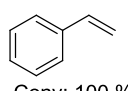
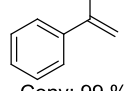

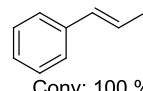
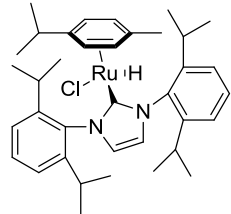

Hidrogenação em fase homogénea

Da análise crítica da literatura pode concluir-se que a maioria dos catalisadores de hidrogenação de duplas ligações carbono-carbono, em fase homogénea, recorria à utilização de complexos de irídio e ródio que devido ao preço, abundância e toxicidade são metais indesejáveis para aplicações a nível de indústria alimentar e medicinal. Deste modo, nos últimos anos tem surgido na literatura uma procura crescente de complexos metálicos de ferro, cobalto e eventualmente ruténio, capazes de gerar catalisadores ativos e seletivos para promover reações de hidrogenação.

Na Tabela 1.4 apresentam-se alguns exemplos selecionados dessa pesquisa.

1. Introdução

Tabela 1.4. Exemplos selecionados da literatura de catalisadores homogêneos para hidrogenação de olefinas.

Entrada/Referência	Catalisador	Substrato
1. P. J. Chirik <i>et al.</i> ⁴⁶		 TOF: 5300  TOF: 363  TOF: 60  TOF: 275  TOF: 1344  TOF: 104  TOF: 3.3
2. P. J. Chirik <i>et al.</i> ⁴⁷	 R = H ou Me	 conv: 35%  conv: 95%  conv: 95%  conv: 95%
3. P. J. Chirik <i>et al.</i> ⁴⁸		 1-TOF: 4 2-TOF: 90 3-TOF: 90
4. P. J. Chirik <i>et al.</i> ⁴⁹		 Conv: 87 % ee: 90 %  Conv: 98 % ee: 78 %  Conv > 87 % ee: 90 %  Conv > 98 % ee: 39 %
5. G. Zhang, <i>et al.</i> ⁵⁰		 Conv: 100 %  Conv: 99 %  Conv: 100 %  Conv: 100 %
6. B. Bagh <i>et al.</i> ⁵¹		 Conv: 94 %

1. Introdução

No que diz respeito aos complexos de ferro salientam-se os trabalhos Chirik que descrevem a síntese de complexos de ferro, com ligandos do tipo pincer diimina, estáveis capazes de ativar a molécula de hidrogénio e reduzir ligação carbono-carbono de estruturas variadas em condições de reação muito moderadas (4 bar de H₂ e temperatura ambiente, entradas 1 e 2, Tabela 1.4) Contudo, é de salientar que a atividade dos catalisadores é altamente dependente da estrutura da olefina tendo o autor obtido TOFs que variam entre 5300 (olefinas terminais) para 60 em internas e 3 em olefinas dissubstituídas.

Ainda no domínio dos catalisadores de ferro, o mesmo autor sintetizou uma outra família de complexos de ferro- α -diimina mas que revelaram uma atividade muito menor (TOF = 90) mesmo na hidrogenação de olefinas terminais (entrada 3, Tabela 1.4). Mais recentemente, Chirik estendeu estes estudos à preparação de complexos de cobalto-pincer diimina quirais capazes de hidrogenar olefinas pró-quirais à temperatura ambiente, baixas pressões e com conversões e excesso enantiomérico *ee* até 90 % (entrada 4, Tabela 1.4).

Zhang descreveu um outro tipo de complexos de cobalto coordenado com amina-fosfina no sentido de preparar catalisadores de cobalto ativos, também sob condições moderadas, em reações de hidrogenação de olefinas (entradas 5, Tabela 1.4) que também mostraram boa atividade na hidrogenação de olefinas em condições de pressão e temperatura muito suaves (1-4 bar de H₂ e 22 – 25 °C). Finalmente destacamos os organometálicos de ruténio-carbeno que revelaram boas conversões na reação de hidrogenação de olefinas cíclicas, mais uma vez sob condições de reação muito suaves (4 bar H₂, 50 °C).

É no entanto de realçar que a maioria destes catalisadores apenas têm potencialidades para ser aplicados a nível académico ou em processos de química fina, e nunca na indústria de grande escala devido às condições de reação exigidas na síntese dos ligandos e à instabilidade intrínseca destes catalisadores. É por este motivo que o recurso a catalisadores homogéneos imobilizados em suportes sólidos e/ou sistemas bifásicos é uma das melhores soluções para a potencial transferência de catalisadores homogéneos para a indústria de química pesada.

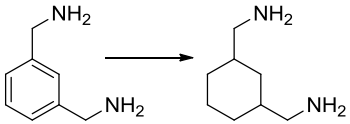
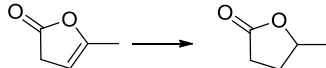
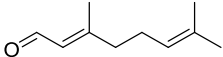
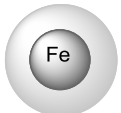

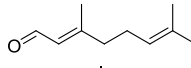
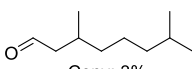
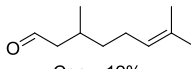
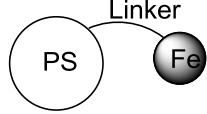
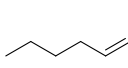


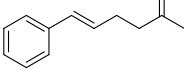
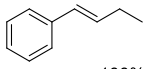

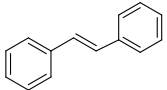


Hidrogenação em fase heterogénea

O uso de catalisadores heterogéneos em reações de hidrogenação tem na indústria química uma enorme diversidade de aplicações.⁴¹ Da mesma forma que se procedeu para os

1. Introdução

catalisadores homogêneos foi também feita uma pesquisa para a aplicação de catalisadores heterogêneos de ferro, cobalto e rutênio (Tabela 1.5).

Tabela 1.5. Exemplos selecionados da literatura de catalisadores heterogêneos para hidrogenação de olefinas.

Entrada/Ref.	Catalisador	Substrato e/ou produto
1. H. Lee <i>et al.</i> ⁵²	Ru/C	 Conv: 99 %
2. R. Palkovits <i>et al.</i> ⁵³	Ru/C	 Conv: 99%
3. R. Meijboom <i>et al.</i> ⁵⁴	G5-RuSil60 dendimero	 Conv: 50 %
4. A. Moores <i>et al.</i> ⁵⁵	$\text{FeSO}_4 + \text{NaBH}_4$ $\downarrow \text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$  4-8 nm	 Conv: 96%  Conv: 40%  Conv: 3%  Conv: 12%
5. R. Hudson <i>et al.</i> ⁵⁶	 PS: Poliestireno	 conv: 87%  conv: 14%  conv: 6%  conv: 98%  conv: 100%  conv: 100%  conv: 100%
6. J. Long, <i>et al.</i> ⁵⁷	Co@C-N	  Conv: > 99 %

1. Introdução

Relativamente ao uso de catalisadores heterogéneos na hidrogenação de duplas ligações carbono-carbono, com H₂, salienta-se a aplicação de ruténio imobilizado em carvão Ru/C (entrada 1 e 2, Tabela 1.5). Nos exemplos apresentados estes catalisadores de ruténio revelaram boa atividade na reação de hidrogenação de ligações carbono-carbono de olefinas, e mesmo de duplas ligações de compostos aromáticos (50 °C, 24 bar e 160 °C, 54 bar, respetivamente). Mais recentemente foram desenvolvidos catalisadores heterogéneos de Ru imobilizados em dendrímeros que permitiram hidrogenar seletivamente ligações duplas dissustituídas de um composto natural (citral) (entrada 3, Tabela 1.5 - 30 bar H₂, 90 °C).

Da análise da tabela podemos observar também a aplicação de nanopartículas de ferro na hidrogenação de olefinas. Os resultados demonstram a elevada atividade catalítica destes sistemas na hidrogenação de várias olefinas substituídas recorrendo a pressões compreendidas entre 20 e 40 bar, e numa gama de temperaturas de 80-100 °C (entradas 4 e 5, Tabela 1.5). Estes catalisadores possuem a vantagem de poderem ser reutilizados mas têm como grande desvantagem os procedimentos e condições especiais de manuseamento (atmosfera inerte) que a síntese deste tipo de nanopartículas de ferro envolve.

Na entrada 6 da Tabela 1.5 encontra-se ainda um exemplo da utilização de cobalto imobilizado num suporte sólido para hidrogenação de olefinas, utilizando isopropanol como fonte de H₂. Neste caso obtiveram-se conversões completas mesmo com temperaturas de 80 °C.

Estes trabalhos descritos na literatura são indicativos do potencial que os catalisadores heterogéneos têm para a hidrogenação de olefinas, sendo portanto de todo o interesse potenciar e/ou otimizar as condições de reação que promovam a sua utilização/reutilização na hidrogenação da colofónia.

1.4.1. Hidrogenação da colofónia com catalisadores heterogéneos

Nesta secção apresentamos uma revisão da literatura referente à utilização de catalisadores heterogéneos em reações de hidrogenação da colofónia por ser um dos objetivos fulcrais dos estudos apresentados nesta dissertação.

O paládio ou ruténio imobilizados em sílicas mesoporosas ou em carbono deram origem a sistemas catalíticos capazes de promover a hidrogenação da colofónia com hidrogénio molecular envolvendo pressões e temperaturas bastante elevadas.^{58,59}

1. Introdução

Existem na literatura poucos estudos sobre a hidrogenação da colofónia. Contudo encontram-se alguns trabalhos onde é descrita a cinética da isomerização dos seus componentes e a hidrogenação ou dismutação da colofónia com catalisadores heterogêneos de Ru/C, Pd/C e de níquel.^{31,60,61}

Na Tabela 1.6 apresenta-se uma revisão da literatura sobre alguns métodos já descritos para a hidrogenação da colofónia.

Tabela 1.6. Estudos sobre a hidrogenação da colofónia presentes na literatura.

Entrada/Referência	Catalisador	Substrato	Observações
1. F. Du, <i>et al.</i> ⁶¹	Pd/Si-MCM-41 (2,1% wt)	Colofónia	T = 160 °C P = 50 bar de H ₂ Sem solvente
2. Y. Shi-tao, <i>et al.</i> ⁶²	Pd/C (5% wt)	Colofónia	T = 160 °C P = 140 bar de H ₂ Sem solvente
3. Y. Shi-tao, <i>et al.</i> ⁶²	Pd/C (5% wt)	Colofónia	T = 160 °C P = 190 bar de H ₂ + CO ₂ ; Solvente: CO ₂ super crítico
4. M. Rintola, <i>et al.</i> ⁶³	Pd/C (5 % wt)	Ácido abiético	T = 200 °C P = 30 bar H ₂ , Solvente: tolueno
5. US Patent. ⁶⁴	Ru/C (5% wt) Pd/C (5% wt) Rh/C (5% wt)	Colofónia	T = 200 - 275 °C P = 345 - 690 bar H ₂ Sem solvente

Na Tabela 1.6 podemos observar que a utilização do catalisador de Pd/C é comum para a reação de hidrogenação da colofónia. Na entrada 1 da Tabela 1.6 podemos observar aplicação de uma sílica mesoporosa de forma a servir de suporte para o metal paládio. Este catalisador apresenta bons resultados para a hidrogenação da colofónia a condições de 50 bar de H₂ e 160 °C onde se obtiveram cerca de 90 % de conversão. Nas entradas 2 e 3 da Tabela 1.6 está descrita a hidrogenação da colofónia de uma forma comparativa entre o método convencional (140 bar de H₂ e 160 °C), com conversão de 80 %, e a hidrogenação com CO₂ supercrítico (190 bar de H₂ + CO e 160 °C) onde se obteve uma conversão de aproximadamente 90 %. Esta reação ocorre a elevadas pressões conduzindo a uma melhoria no resultado quando se utiliza CO₂ supercrítico como solvente.

Existe ainda um relato na literatura na entrada 4, da Tabela 1.6 no qual o ácido

1. Introdução

abiético (amostra concentrada) é hidrogenado totalmente a 30 bar H_2 e 200 °C. Estas condições, por si só, não são tão elevadas como é comum observar mas é utilizada uma grande quantidade de catalisador. É de salientar que na nossa pesquisa encontramos uma referência da hidrogenação da colofónia com o catalisador de Ru/C, Pd/C e Rh/C que foi patenteada em 1957 requerendo condições de reação muito severas (240 bar H_2 , 240 °C) e elevados tempos de reação (entrada 5, Tabela 1.6).

Existem ainda várias patentes⁶⁵ sobre esta temática que envolvem alterações ao processo referido na patente anterior, contudo, de uma forma geral, as condições de reação são severas e parece haver um intervalo de valores para cada condição de reação para obter a hidrogenação da colofónia.

Posto isto existe todo interesse em encontrar e definir o melhor sistema catalítico com as condições (temperatura, pressão de H_2 , relação entre o catalisador/substrato e tempo de reação) ótimas para a hidrogenação total ou parcial da colofónia. Assim, o objetivo desta dissertação passa por otimizar as condições de reação da colofónia e/ou seus derivados, nomeadamente ésteres com catalisadores heterogéneos. Constitui também objetivo a síntese de ligandos que possam ser aplicados em sistemas catalíticos alternativos aos utilizados, nomeadamente a síntese de ligandos que sejam capazes de coordenar e ativar metais como o ferro e cobalto para a reação de hidrogenação de olefinas, uma vez que estes representam uma alternativa mais económica e ecológica aos sistemas homogéneos já descritos para outros metais como o ródio e o irídio.

Capítulo 2

Resultados e Discussão

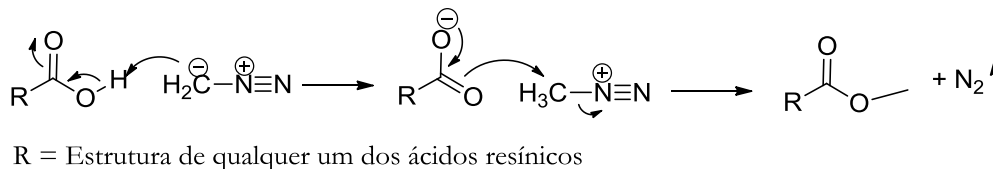
Como já foi referido na introdução desta dissertação há todo o interesse em promover transformações químicas na colofónia no sentido de produzir compostos de valor acrescentado a nível industrial.³ Neste capítulo estão descritos os estudos efetuados no sentido de promover e otimizar novos processos para hidrogenação total ou parcial da colofónia.

2.1. Caracterização da amostra de colofónia

Os estudos iniciaram-se com a caracterização da colofónia que foi utilizada como substrato nas sucessivas reações de hidrogenação, recorrendo às técnicas de ressonância magnética nuclear protónica (RMN ¹H) e cromatografia gasosa acoplada a um detetor de massa com ionização por impacto electrónico (GC-MS e GC-FID). Efetuou-se, em primeiro lugar, a preparação dos ésteres metílicos da mistura de ácidos presentes na colofónia utilizando como agente metilante diazometano (Esquema 2.1). A colofónia utilizada foi fornecida pela empresa EURO-YSER⁶⁶ (colofónia indonésia Fev-2013). Numa experiência tipo dissolveu-se a colofónia em 5 mL de éter etílico de seguida adicionou-se, gota-a-gota, uma solução de diazometano previamente preparada de acordo com o descrito na literatura⁶⁷. A derivatização encontra-se completa quando a cor amarela (característica da solução de diazometano), persista. De seguida, o solvente, assim como o diazometano remanescente, foram evaporados e o resíduo foi seco numa bomba de vácuo. No manuseamento da solução

2. Resultados e Discussão

de diazometano é necessário ter muito cuidado devido ao seu perigo de explosão, desta forma, e como descrito no capítulo experimental, é necessário manusear a solução a frio e com o cuidado do material não conter nenhuma fissura.



Esquema 2.1. Mecanismo de reação de metilação dos ácidos resínicos com diazometano.

Após esterificação, a resina foi analisada por RMN ^1H e GC-MS e os resultados apresentam-se na Figura 2.1 e 2.2, respetivamente.

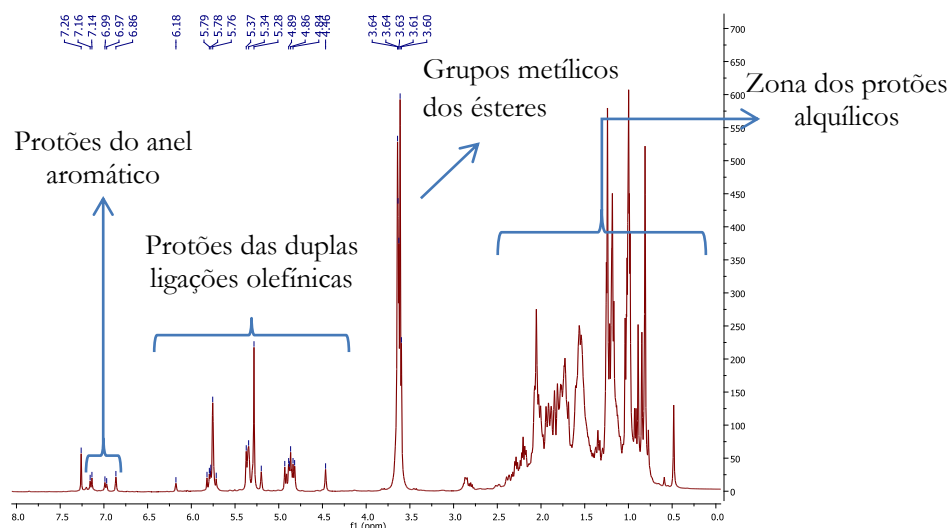


Figura 2.1. RMN ^1H da colofónia indonésia (YSER) após metilação com diazometano (0.15 mg/ml em CDCl_3).

Da análise do espectro RMN ^1H é possível fazer uma atribuição segundo o tipo de sinal observado tendo em conta o tipo de protões presentes nas moléculas dos ácidos resínicos: os sinais com desvio químico compreendido entre $\delta = 3.60$ ppm e $\delta = 3.64$ ppm podem atribuir-se aos protões dos grupos metílicos dos diferentes ésteres; os de desvios químicos compreendidos entre $\delta = 4.46$ ppm e $\delta = 6.18$ ppm correspondem aos protões de todas as ligações duplas olefinicas, sendo os sinais a $\delta = 5.76$ ppm e $\delta = 5.28$ ppm atribuídos aos protões das duplas ligações conjugadas do éster metílico do ácido abiético; os sinais com um desvio químico compreendidos entre $\delta = 6.86$ ppm e $\delta = 7.16$ ppm são facilmente atribuídos aos protões do anel aromático do éster desidroabiético.

2. Resultados e Discussão

Na Figura 2.2 e Tabela 2.1 apresentam-se os resultados da análise por cromatografia de GC-MS, do éster metílico da colofónia indonésia (YSER) que foi utilizada como substrato em todas as reações efectuadas nos estudos experimentais que conduziram à escrita desta dissertação.

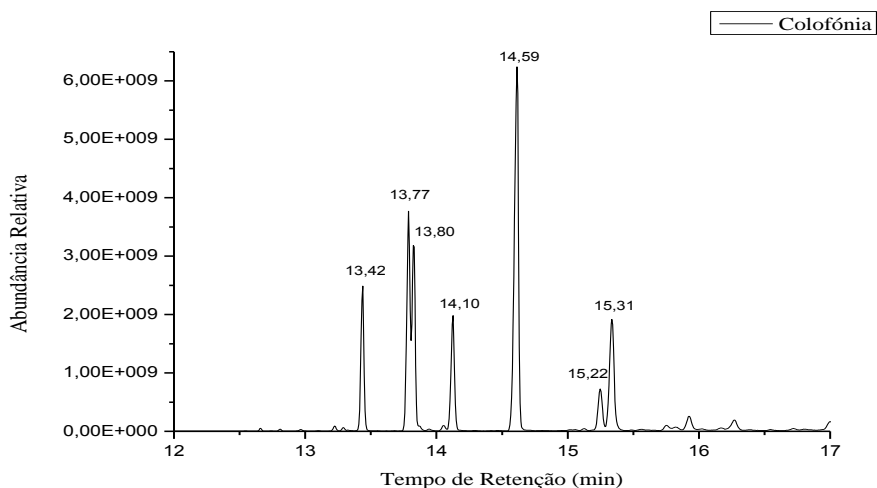
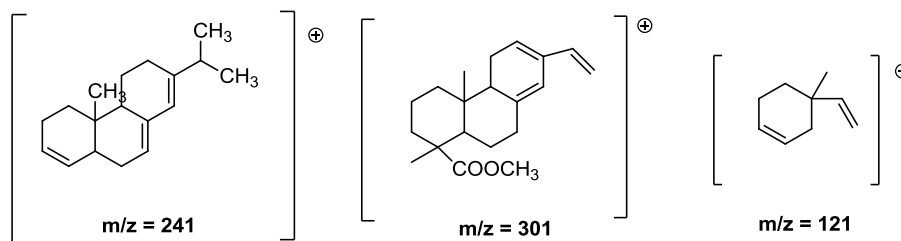


Figura 2.2. Cromatograma da análise por GC-MS do éster metílico da colofónia indonésia (YSER).

Com uma análise cuidada das fragmentações típicas obtidas por GC-MS de cada componente dos ácidos da colofónia é possível identificar os componentes do tipo abiético com $m/z = 241$ e os componentes do tipo pimárico com $m/z = 301$. Para além disso foi também identificado o componente com um valor de $m/z = 121$ que é característico da fragmentação do ião molecular do ácido isopimário, Esquema 2.2.



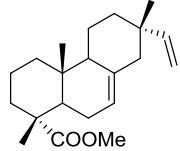
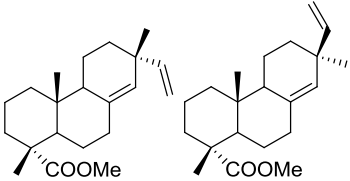
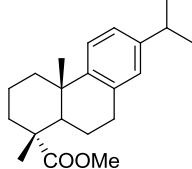
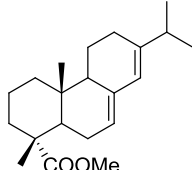
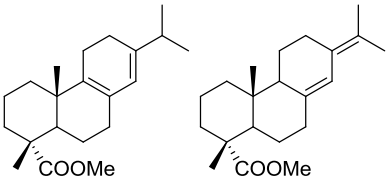
Esquema 2.2. Fragmentos típicos com $m/z = 241$, 301 e 121 dos componentes da colofónia.

Através da análise da massa do ião molecular de cada um dos componentes presentes na mistura identificamos o componente com tempo de retenção 13.42 min e $m/z = 316$ como sendo correspondente ao ião molecular do éster isopimárico uma vez este apresenta um padrão de fragmentação característico deste isómero. Foram também identificados os componentes dos ésteres pimárico e sandarocopimárico como sendo os componentes que na

2. Resultados e Discussão

cromatografia surgem com os tempos de retenção 13.77/13.80 min e com valores de $m/z=316$. Salienta-se que, com base nestes resultados, não foi possível atribuir individualmente cada um dos picos uma vez que eles formam um par de diastereoisômeros e não existia em padrão disponível que permitisse fazer a sua atribuição inequívoca. O componente com o tempo de retenção 14.10 min foi identificado como sendo o éster desidroabiético observando-se o íon molecular com valores de $m/z = 314$. Destacamos ainda a identificação do componente com tempo de retenção de 14.59 min e m/z de 316 como sendo o do éster metílico do ácido abiético, porque neste caso foi utilizado o éster metílico do ácido abiético comercial como padrão. Por fim, foram identificados o éster metílico do ácido palústrico e o éster metílico do ácido neoabiético com tempos de retenção de 15.22/15.31 e m/z 316.

Tabela 2.1. Componentes e $t_{\text{retenção}}$ resultantes da análise por GC-MS da amostra de colofónia.

Componente	M^+	t_R (min)	Abundância Relativa (%)	Estrutura
Éster isopimárico	316	13.42	10.33	
Éster pimárico ou Éster sandarocopimárico	316	13.77 13.80	27.82	
Éster desidroabiético	314	14.1	7.45	
Éster abiético	316	14.59	37.53	
Éster palústrico ou Éster neoabiético	316	15.22 15.31	15.22	

2. Resultados e Discussão

Em resumo, pode concluir-se que esta amostra apresenta os seguintes componentes e percentagens relativas: ácido isopimárico (10 %), pimárico e sandarocopimárico (28 %), desidroabiético (7 %), abiético (38 %), palústrico e neoabiético (15 %). Estes valores estão aproximadamente de acordo com os descritos²⁰ e apresentados na Tabela 1.1.

2.2. Hidrogenação da colofónia e derivados recorrendo a Pd/C como catalisador

Tal como referido no Capítulo 1 existem na literatura vários exemplos de utilização de catalisadores heterogéneos envolvendo paládio suportado em carvão na reação de hidrogenação da colofónia e/ou de alguns dos seus ésteres, mas não existe um estudo sistemático onde seja avaliado o efeito da estrutura do éster de colofónia, tempo de reação, pressão de hidrogénio e relação catalisador/substrato na conversão e seletividade da reação de hidrogenação.

Por questões de facilidade, de caracterização e de manipulação dos produtos, os estudos iniciaram-se com a otimização da reação de hidrogenação do éster metílico da colofónia, preparado pelo método do diazometano, para evitar a ocorrência de isomerização da amostra. Numa primeira experiência, o éster metílico da colofónia dissolvido em tolueno foi colocado no reator (autoclave) ao qual se adicionou Pd/C (5 % m/m), com uma relação de catalisador/substrato = 1:40. Após evacuação do ar, o reator foi carregado com 10 bar de H₂ e a temperatura ajustada para 80 °C. A reação permaneceu nestas condições, sob agitação magnética, durante 18 horas. No final da reação o catalisador foi recolhido por filtração, o solvente foi recolhido por evaporação a vácuo e o produto permaneceu em atmosfera inerte (N₂) para evitar posteriores oxidações com oxigénio molecular, especialmente quando a reação de hidrogenação não é completa. Após este período o produto da reação foi analisado por GC-FID, donde se concluiu ter ocorrido uma conversão de 85 % (entrada 1, Tabela 2.2).

Em seguida, para avaliar se um aumento do tempo de reação poderia contribuir para um aumento da conversão efetuaram-se duas reações adicionais, sob as mesmas condições de reação, durante 24 e 67 horas, e os resultados obtidos por GC-MS e RMN apresentam-se nas entradas 2 e 3 da Tabela 3.2, respetivamente. Salienta-se que a passagem das 18 para 24 horas, e mesmo para as 67 horas, não conduziu a melhorias significativas na conversão tendo-se obtido os valores de 77 e 85 %, respetivamente. Estes valores de conversão são indicativos de que existe uma competição entre a reação de hidrogenação e dismutação,

2. Resultados e Discussão

ocorrendo esta última em maior extensão quando o tempo de reação sobe de 18 para 24 horas, para as condições do estudo (10 bar de H₂, 80 °C e 1:40 em cat/subs). Observou-se ainda que para tempos de reação mais longos, 67 horas, obteve-se novamente uma conversão de 85 %. Os estudos prosseguiram com a avaliação do efeito da relação catalisador/substrato, e observou-se que a alteração da relação de 1:40 para 1:100 provocou uma diminuição muito significativa na conversão, tendo-se obtido apenas o valor de 18%, após 18 horas de reação (entrada 4, Tabela 2.2). Este resultado aponta para a relevância da relação catalisador/substrato na velocidade da reação.

Em seguida decidimos avaliar a diferença de reatividade entre o éster metílico da colofónia e a utilização direta da colofónia não esterificada. Assim, realizando uma experiência com as condições da reação anteriormente descritas para a entrada 1 da Tabela 2.2 (cat/subs = 1:40; T = 80°C, P = 10 bar) mas utilizando como substrato a colofónia na sua forma de ácidos livres, obteve-se uma conversão de apenas 24 %, após 18 horas (entrada 5, Tabela 2.2). Desta experiência podemos concluir que nas mesmas condições de reação a passagem de éster metílico para ácido livre se traduz numa diminuição significativa da conversão. Uma vez que pretendíamos otimizar as condições de reação para eventualmente poder utilizar a colofónia não esterificada, os estudos prosseguiram com a avaliação do efeito da pressão e da temperatura na conversão desta reação de hidrogenação. Efetuando uma nova experiência nas condições descritas na entrada 6 da Tabela 2.2 (cat/subs = 1:100; T= 180 °C, P = 10 bar) utilizando também a mistura de ácidos da colofónia como substrato, observou-se um aumento muito significativo da conversão, 68 %. Por outro lado, quando se manteve a temperatura a 80 °C, e a pressão foi aumentada para 35 bar, a conversão foi de apenas de 37% (entrada 7, Tabela 2.2). Com o fim de combinar os efeitos de pressão e temperatura, foi efetuada uma nova experiência com uma temperatura de 180 °C e uma pressão de 35 bar, tendo-se obtido uma conversão de 75 % (entrada 8, Tabela 2.2).

Os resultados indicam que a pressão e a temperatura têm um efeito significativo na conversão, para a reação de hidrogenação da colofónia, sendo a temperatura um parâmetro mais relevante do que a pressão.

Uma vez que os resultados indicam que a pressão e a temperatura podem ter um efeito muito significativo na conversão, atendendo ao elevado preço do catalisador Pd/C, considerámos que o estudo do efeito da relação catalisador/substrato também era de muito interesse para potencial aplicação a nível industrial. Planeou-se então uma nova experiência com a relação catalisador/substrato = 1:785 com uma pressão de hidrogénio de 35 bar e uma

2. Resultados e Discussão

temperatura de 180 °C, tendo-se obtido uma conversão de 80 % (entrada 9, Tabela 2.2). Este resultado é muito importante do ponto de vista industrial uma vez que permitiu obter boas conversões mesmo com quantidades de paládio relativamente baixas. Contudo, salientam-se como efeitos indecíveis o preço do paládio e a dificuldade de remoção deste do produto final devido às características do pó muito fino do catalisador (paládio em carvão).

De seguida, no sentido de procurar condições mais económicas e menos poluentes, foi realizada uma nova experiência nas condições descritas na entrada 10 da Tabela 2.2, mas retirando o solvente e utilizando apenas a própria colofónia e o catalisador a uma pressão de 35 bar de H₂ e temperatura de 180 °C, tendo-se obtido uma conversão de 75 %. Este valor é muito semelhante ao obtido na reação com solvente. Consideramos este, um resultado muito relevante uma vez que foram atingidas condições de reação com valores de conversão aceitáveis, na total ausência de solvente, com relações de catalisador/substrato e pressões e temperaturas inferiores à dos valores descritos na literatura e apresentados no Capítulo 1, Tabela 1.6 (50-345 bar e 160-275 °C).

Salientamos que os valores de conversão vêm afetados do erro associado à reação de dismutação que aumenta a quantidade de éster desidroabiético (até 15-20 % após reação), aqui considerado como substrato. Será pois necessário efetuar estudos na presença de um padrão interno para corrigir os resultados quantitativos.

2. Resultados e Discussão

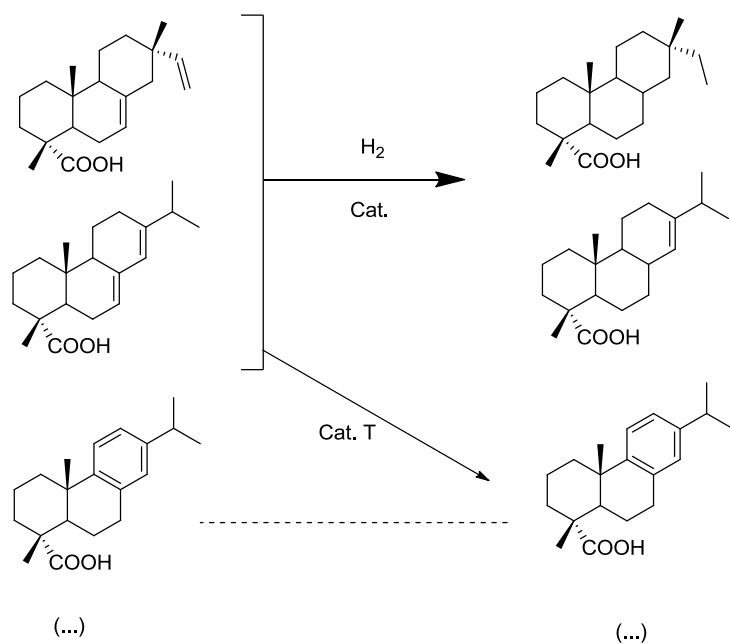


Tabela 2.2. Resultados da otimização das reações de hidrogenação do éster metílico da colofónia e dos respetivos ácidos utilizando Pd/C (5%) como catalisador.

Entrada	Substrato.	cat/sub	Solvente	T (°C)	P _{H2} (bar)	t (h)	Conv. ^a (%)
1	Éster-Met-Colof.	1:40	Tolueno	80	10	18	85
2	Éster-Met-Colof.	1:40	Tolueno	80	10	24	77*
3	Éster-Met-Colof.	1:40	Tolueno	80	10	67	85
4	Éster-Met-Colof.	1:100	Tolueno	80	10	18	18
5	Ácido colof.	1:40	Tolueno	80	10	18	24
6	Ácido colof.	1:100	Tolueno	180	10	18	68
7	Ácido colof.	1:100	Tolueno	80	35	18	37
8	Ácido colof.	1:100	Tolueno	180	35	18	75
9	Ácido colof.	1:785	Tolueno	180	35	18	80
10	Ácido colof.	1:785	-	180	35	18	75

a) Valores obtidos por GC-MS (em função do desaparecimento do material de partida identificado na amostra de colofónia)

(*) Para esta reação houve um maior valor de dismutação o que faz com que este valor se encontre abaixo dos valores esperados.

2.3. Efeito do catalisador heterogéneo metálico na reação de hidrogenação da colofónia

No seguimento dos estudos procedeu-se à avaliação do efeito do metal na percentagem de conversão da reação de hidrogenação da colofónia (sem solvente) a uma temperatura de 180 °C, pressão de H₂ de 35 bar, durante 18 horas, utilizando a relação catalisador/substrato apresentada na Tabela 2.3, e utilizando o mesmo procedimento geral utilizado para as reações anteriores. Os resultados foram obtidos por RMN ¹H, GC-FID e GC-MS, após derivatização da mistura ácida com diazometano.

Uma vez que todos os produtos observados são resultantes da reação de hidrogenação da colofónia, os valores de conversão apresentados na Tabela 2.3 foram obtidos através do cálculo da conversão em função do desaparecimento do material de partida da amostra de colofónia, previamente identificado secção 2.1. A conversão foi também observada nos espectros de RMN ¹H através da análise da diminuição da integração dos sinais atribuídos aos protões das ligações duplas.

Tabela 2.3. Resultados da hidrogenação da colofónia com diferentes catalisadores.

Entrada	Catalisador	Cat/Sub (g)	Conversão (%)
1	Pd/C (5% m)	1 : 785	75
2	Ru/C (5% m)	1 : 785	78
3	Ni (<i>sponge</i>)	1 : 212	15

% de hidrogenação da colofónia T = 180 °C, P = 35 bar e t = 18 h. A conversão foi calculada através da área dos picos de cada componente obtido por GC-FID e/ou GC-MS

Para comparação os estudos iniciaram-se com o registo do espectro RMN ¹H da colofónia inicial que se apresenta na Figura 2.3. Da análise deste espectro na região de interesse é possível atribuir os seguintes sinais: os desvios químicos compreendidos entre $\delta = 4.49$ ppm e $\delta = 6.20$ ppm correspondem aos protões de todas as ligações duplas olefínicas, sendo o sinal centrado a $\delta = 5.77$ ppm atribuído a um dos protões das duplas ligações conjugadas do ácido abiético. Os sinais com um desvio químico compreendidos entre $\delta = 6,88$ ppm e $\delta = 7.17$ ppm podem atribuir-se aos protões do anel aromático do ácido desidroabiético.

2. Resultados e Discussão

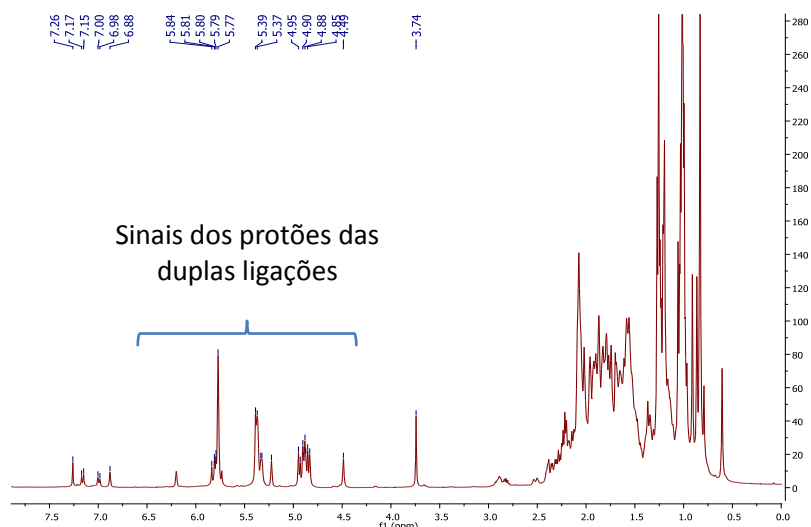


Figura 2.3. Espectro de RMN ^1H resultante da análise da colofônia, (0.15 mg/ml em CDCl_3)

Os estudos prosseguiram com o registo do espectro de RMN ^1H do crude da reação de hidrogenação da colofônia após 18 horas de hidrogenação na presença de Pd/C (5 %) que se apresenta na Figura 2.4 (linha azul) sobreposto com o espectro da colofônia inicial (linha vermelha).

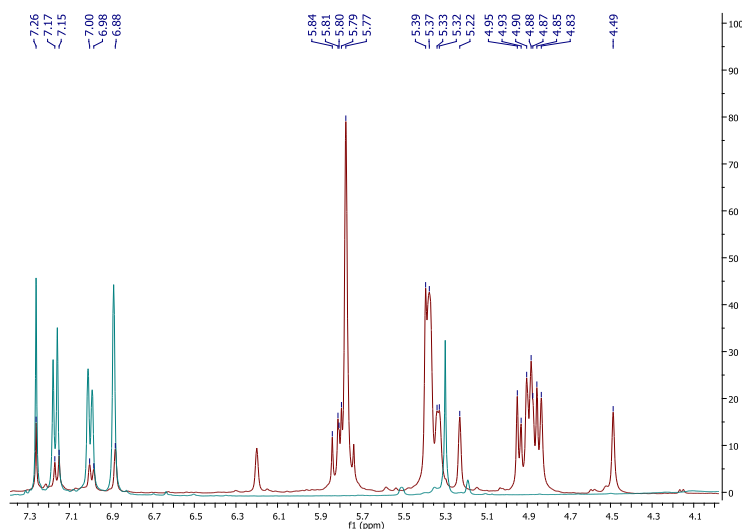


Figura 2.4. Espectro de RMN ^1H (expansão $\delta = 4.1 - 7.3$ ppm) resultante da sobreposição do espectro da colofônia (linha vermelha) e a da amostra correspondente á hidrogenação com paládio (linha azul); (0.15 mg/ml em CDCl_3).

Da análise do espectro podemos observar o total desaparecimento de sinais entre $\delta = 4.49$ ppm e $\delta = 6.20$ ppm correspondentes aos prótons das duplas ligações carbono-carbono. Salienta-se que o sinal a $\delta = 5.29$ ppm atribui-se à existência de um vestígio de diclorometano na amostra proveniente do tratamento da colofônia após reação. Da confrontação deste resultado com os valores de conversão obtidos por GC-MS (conversão de 75 %) pode

2. Resultados e Discussão

observar-se que o desaparecimento total dos sinais dos prótons olefínicos sugere uma conversão total para a hidrogenação dos componentes da colofónia. Contudo, o aumento da intensidade dos sinais atribuídos aos prótons aromáticos do ácido desidroabiético é indicativo da ocorrência da reação de dismutação, catalisada por Pd/C, tal como foi descrito por L.Wang, *et al*⁸.

Na experiência de hidrogenação da colofónia utilizando o catalisador de ruténio efetuou-se um estudo similar, cujo espectro de RMN ¹H se apresenta na Figura 2.5. Ao contrário da experiência efetuada com paládio, neste caso ainda se observam alguns sinais na região dos prótons olefínicos $\delta = 4.49$ e $\delta = 6.20$ ppm, tendo-se obtido uma conversão de 78 % (em relação às olefinas). Salienta-se ainda que este catalisador dá origem a menos desproporcionação, tal como se pode observar pela pequena diferença entre a intensidade dos sinais dos espectros na região dos prótons aromáticos.

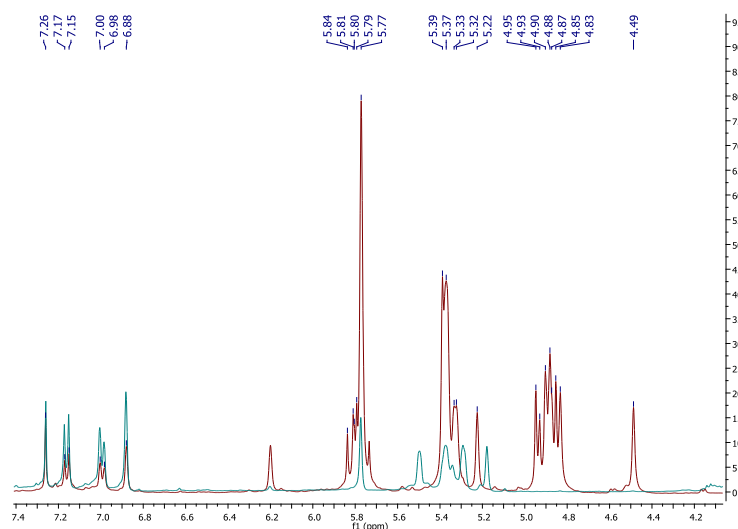


Figura 2.5. Espectro de RMN ¹H (expansão $\delta = 4.2 - 7.4$ ppm) resultante da sobreposição do espectro da colofónia (linha vermelha) e a da amostra correspondente á hidrogenação com ruténio (linha azul), (0.15 mg/ml em CDCl₃).

Finalmente, na Figura 2.6 apresenta-se a sobreposição dos espectros da colofónia e do crude resultante da reação de hidrogenação com o catalisador de níquel (*sponge*). Apesar das amostras não se encontrarem na mesma concentração é evidente que na região dos prótons olefínicos há uma clara sobreposição de sinais, o que é indicativo dos baixos valores de conversão obtidos por cromatografia gasosa nesta experiência.

2. Resultados e Discussão

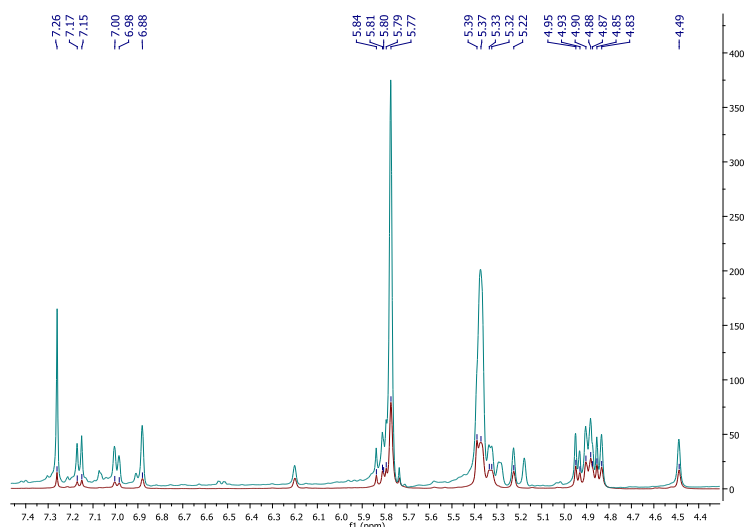
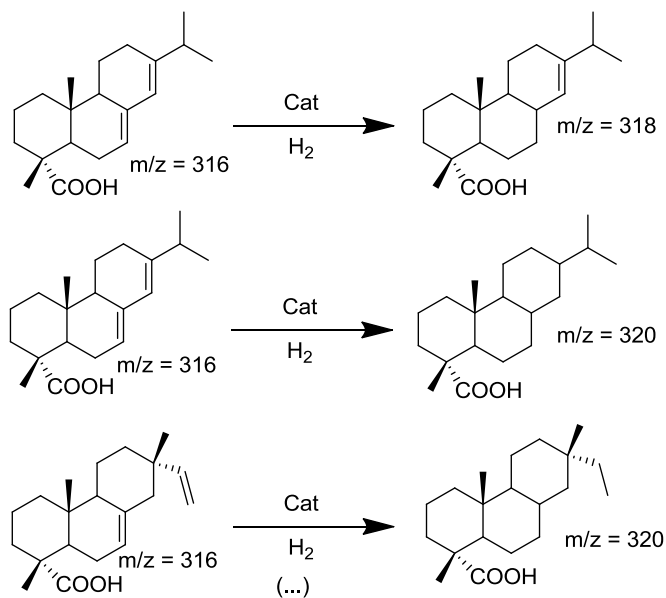


Figura 2.6. Espectro de RMN ^1H (expansão $\delta = 4.4 - 7.4$ ppm) resultante da sobreposição do espectro da colofónia (linha vermelha) e a da amostra correspondente á hidrogenação com níquel (sponge) (linha azul).

Para proceder à identificação dos produtos obtidos nas reações de hidrogenação acima referidas foram efectuadas análise de CG-MS, cujo resumo dos resultados se apresenta na Tabela 2.4. Os produtos mais comuns da hidrogenação da colofónia, assim como os respetivos valores de m/z , encontram-se representados no Esquema 2.3.



Esquema 2.3. Exemplo dos produtos de hidrogenação da colofónia e respetivos valores de m/z .

2. Resultados e Discussão

Tabela 2.4. Compilação dos resultados obtidos pelos cromatogramas (GC-MS) da mistura da colofónia e os produtos das reações de hidrogenação em termos de tempo de retenção e massa correspondente a cada pico.

Entrada	tr (s)	m/z	Substrato (Colofónia)	Catalisador de Pd/C	Catalisador de Ru/C	Catalisador de Ni
1	12.65	322	X	✓	✓	X
2	13.29	318	X	✓	✓	✓
3	13.42	316	✓	X	X	✓
4	13.60	318	X	✓	✓	✓
5	13.73	320	X	✓	✓	X
6	13.76	318	X	✓	✓	X
7	13.77	316	✓	X	X	✓
8	13.80	316	✓	X	✓	✓
9	13.96	318	X	✓	✓	X
10	14.02	318	X	✓	✓	✓
11	14.10	314	✓	✓	✓	✓
12	14.15	320	X	X	✓	X
13	14.34	320	X	✓	✓	X
14	14.59	316	✓	X	✓	✓
15	15.22	316	✓	X	X	✓

tr – tempo de retenção (s),

m/z – relação massa carga.

X- Não se observou sinal do componente no cromatograma;

✓ -Observou-se sinal do componente no cromatograma

É de notar que na Tabela 2.4 está descrita uma análise de componentes em que as duas primeiras colunas apresentam os tempos de retenção e respetivo m/z de cada componente identificado nos cromatogramas de GC-MS. Desta forma podemos observar os componentes que são consumidos na reação de hidrogenação da colofónia e os que podem surgir assim como o seu valor de m/z. Nas colunas adjacentes apresenta-se a análise da colofónia como substrato e a análise do resultante da reação de hidrogenação com cada um dos catalisadores indicados na Tabela 2.4.

2. Resultados e Discussão

Através da análise dos cromatogramas obtidos por GC-MS e da análise de massa dos componentes da mistura, sumariados na Tabela 2.4, podemos observar que para colofónia identificaram-se seis componentes principais (tr (s) 13.42, 13.77, 13.8, 14.1, 14.59 e 15.22) que apresentam um m/z de 316, que corresponde à massa molar dos isómeros que constituem a colofónia, com a exceção do componente com tempo de retenção de 14.1 s que apresentam valor de m/z de 314 e que corresponde à massa molar do ácido desidroabiético.

Da análise da Tabela 2.4 observa-se que nenhum dos componentes da amostra da colofónia está presente como produto da reação de hidrogenação quando se utilizou como catalisador PT/C, com exceção do ácido desidroabiético (entrada 11, Tabela 2.4) cujo anel aromático é resistente a estas condições moderadas de hidrogenação. Observaram-se apenas os componentes resultantes da hidrogenação parcial ou total, m/z 318 e m/z 320, respetivamente. Na experiência de hidrogenação realizada com catalisador de ruténio suportado em carvão, para além do ácido desidroabiético, observou-se ainda a presença de ácido abiético (entrada 14, Tabela 2.4) e um outro componente com m/z de 316, o que indica que a extensão da hidrogenação nestas condições foi menos eficiente do que a experiência onde se utilizou o Pd/C como catalisador.

É de salientar que para as reações feitas com os catalisadores de Pd/C e Ru/C foi ainda observado outro produto da hidrogenação da colofónia que apresenta um tr = 12.65 s e um valor m/z = 322 (entrada 1, Tabela 2.4), que foi identificado como o ião molecular do componente apresentado na Figura 2.7. Este produto corresponde à hidrogenação total das ligações olefínicas e do carbonilo do grupo ácido presente nos componentes da amostra inicial da colofónia.

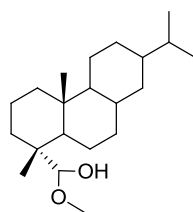


Figura 2.7. Componente identificado com m/z de 322.

Na reação feita com o catalisador de níquel observou-se uma conversão muito mais baixa (15 %) e todos os componentes do material de partida estão também presentes no material final. A baixa eficiência deste catalisador de níquel pode ser atribuída à presença de

2. Resultados e Discussão

água no sistema catalítico e à dificuldade de manuseamento e quantificação da quantidade de catalisador.

Da análise anterior podemos concluir que o catalisador de paládio e de ruténio conduziram a bons resultados para a hidrogenação da colofónia (75 e 78 %, respetivamente). Contudo, pela análise do RMN ^1H e pelo aumento da percentagem relativa do ácido desidroabiético observa-se que o catalisador de Pd deu origem a mais produtos de desproporção do que o catalisador de Ru. Os baixos rendimentos obtidos com o catalisador de níquel podem atribuir-se à dificuldade experimental de manuseamento e quantificação da quantidade de níquel. Os resultados em forma de percentagens relativas de conversão e dismutação na hidrogenação de uma amostra de colofónia utilizando os catalisadores heterogéneos (Pd/C, Ru/C e Ni *sponge*) estão representados graficamente na Figura 2.8.

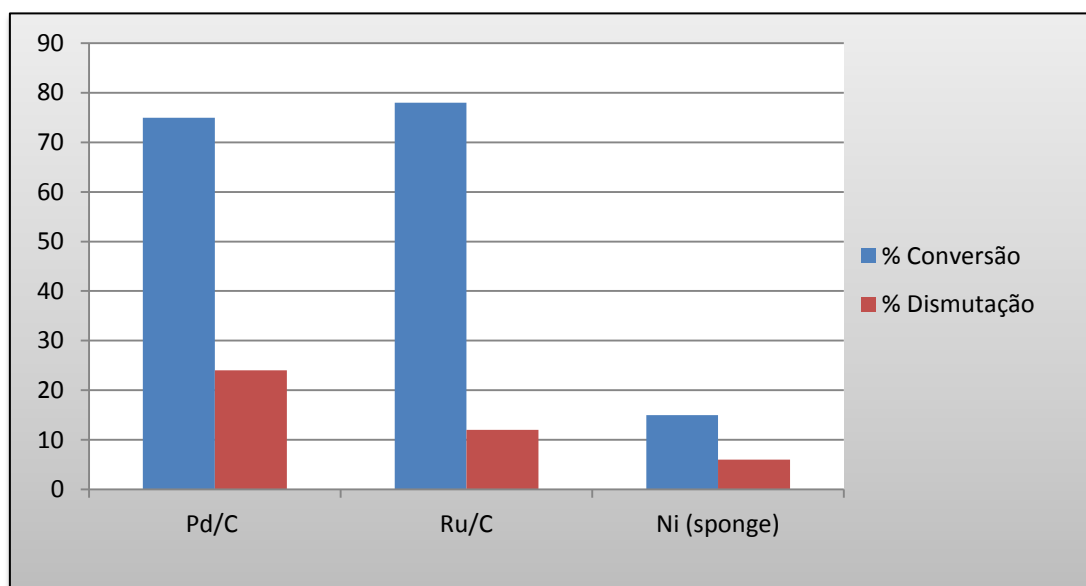


Figura 2.8. Percentagem de conversão para a hidrogenação e dismutação da colofónia em função do catalisador utilizado.

2.4. Conclusões

Dos estudos apresentados na secção 2.1 é possível concluir que o recurso às técnicas de RMN ^1H e GC-MS permitiu identificar os principais componentes da colofónia e dos seus derivados na forma de ésteres metílicos. Esta análise qualitativa permitiu determinar a

2. Resultados e Discussão

conversão da reação de hidrogenação catalisada por diferentes metais de transição ao longo dos trabalhos.

Os estudos exploratórios de otimização baseados na variação da relação catalisador/substrato (1:40 a 1:785), temperatura (80 e 180 °C), pressão de H₂ (10 e 35 bar), tempo de reação (18 a 67 horas), substrato (colofónia ou éster metílico da colofónia) e no uso, ou não, de solvente, permitiram concluir que com o catalisador Pd/C (5 % m/m) as melhores condições de reação para promover a hidrogenação da colofónia envolviam a temperatura de 180 °C, a pressão de 35 bar de H₂, uma relação de cat/subs = 1:785 durante 18 horas e na ausência de solvente. Nestas condições obteve-se uma conversão de 75 % para a reação de hidrogenação e 24 % de conversão para a reação de dismutação.

Dos estudos de avaliação do efeito do metal (Pd/C, Ru/C e Ni (*sponge*)) na atividade e seletividade do catalisador concluímos que, nas mesmas condições de reação (cat/subs = 1:785, P_{H₂} = 30 bar, t = 18h e colofónia como substrato), o catalisador de Ru/C foi o que conduziu aos melhores resultados, verificando-se 73 % de conversão para a reação de hidrogenação e 12 % para a reação de dismutação.

Os estudos prosseguiram com a utilização de um planeamento fatorial 2³ para otimização da reação de hidrogenação para os fins pretendidos, mas os resultados encontram-se sob acordo de confidencialidade entre a Universidade de Coimbra e a empresa EURO-YSER.

2.5. Otimização da reação de hidrogenação da colofónia e seus ésteres

Nesta secção é descrita a otimização da reação de hidrogenação da colofónia e de ésteres da colofónia utilizando várias condições experimentais e com recurso a um *design* fatorial.

Capítulo 3

Síntese de ligandos do tipo N-heterocíclicos

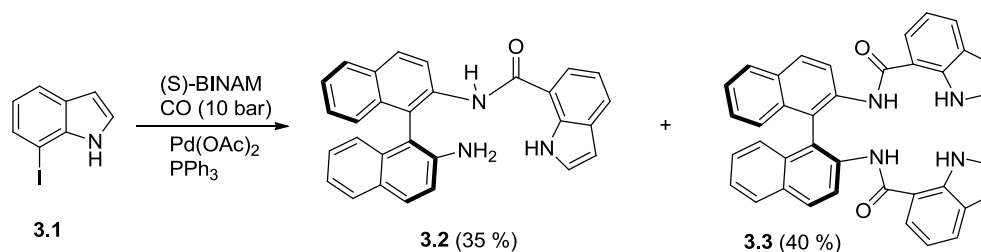
O desenvolvimento de novos catalisadores homogêneos para promover reações de hidrogenação de duplas ligações carbono-carbono^{68,69,70} e carbono-oxigênio,^{68,71,72} envolvendo metais menos poluentes e, se possível, reutilizáveis^{73,74,75}, é um tema de interesse crescente a nível acadêmico e com enorme potencial para transferência para o nível industrial, como demonstrado pelos inúmeros trabalhos descritos na literatura recente. Tal como apresentado na revisão bibliográfica descrita no do Capítulo 1 existem alguns exemplos de complexos metálicos menos tóxicos e/ou poluentes, nomeadamente os de ferro e cobalto que utilizam ligandos do tipo *pincer* derivados da piridina capazes de catalisar reações de hidrogenação de olefinas com H₂.

Neste capítulo foram efetuados estudos preliminares de síntese de ligandos incorporando na sua estrutura diferentes átomos coordenantes (oxigênio, azoto), com o objetivo de abrir novas perspectivas para a preparação de complexos metálicos menos poluentes e/ou reutilizáveis, inserido no projeto global do grupo de desenvolvimento de catalisadores ativos e seletivos com elevado potencial para promover reações de hidrogenação.

3.1. Síntese de ligandos derivados de indol e binaftilo

Tendo em vista a futura preparação de complexos com metais menos poluentes e menos tóxicos como, por exemplo, o ferro e cobalto com potenciais aplicações como catalisadores para reações de hidrogenação, iniciaram-se estudos de síntese de ligandos contendo átomos de azoto na sua estrutura, nomeadamente ligandos dos tipos mono e diamida e do tipo diimina.

Em paralelo com outros trabalhos em curso no grupo⁷⁶, este estudo iniciou-se com a síntese de ligandos quirais derivados de (S)-1,1'-binaftaleno-2,2'-diamina (BINAM) *via* reação de aminocarbonilação^{77,78} do 7-iodoindol^{79,80} de forma a obter as respetivas mono- e dicarboxamidas **3.2** e **3.3** com rendimentos de produto isolado de 35 e 40 %, respetivamente. (Esquema 3.1). É de salientar que tanto o composto **3.2** como o **3.3** poderão formar complexos estáveis com metais duros (Fe, Co) dando origem a novos catalisadores para reações de hidrogenação enantiosseletiva de duplas ligação carbono-carbono ou carbono-oxigénio. A síntese e aplicação destes ligandos em catálise e como agentes bioativos encontra-se a decorrer no Laboratório de Catálise & Química Fina da FCTUC.



Esquema 3.1. Síntese dos derivados de binaftilo carboxamida **3.2** e dicarboxamida **3.3**.

Numa experiência otimizada foram introduzidos num autoclave o 7-iodoindol, a diamina BINAM, o precursor de paládio Pd(OAc)₂ e a trifenilfosfina. Adicionou-se em seguida, via cânula, a quantidade apropriada de trietilamina, que funciona como base, e o DMF. Finalmente a autoclave foi pressurizada com 10 bar de CO e a reação permaneceu sob agitação à temperatura de 100 °C, durante 48 h. Após este período, o solvente da mistura foi evaporado e o crude foi analisado por TLC e RMN onde se observou a presença de vários produtos. Antes de se proceder à sua purificação, o crude reacional foi dissolvido em clorofórmio e lavado com uma solução saturada de NaCl (Brine) e de novo com água destilada (2 vezes). Foi recolhida a fração orgânica que foi seca com agente secante (NaSO₄

3. Síntese de ligandos do tipo N-heterocíclicos

anidro). Por fim, os produtos foram separados e purificados utilizando cromatografia em coluna, utilizando gel de sílica como fase estacionária e uma mistura CHCl_3 :EtOAc 10:1 como eluente. Das várias frações obtidas, foram recolhidas as que continham os produtos monocarboxamida **3.2** e dicarboxamida **3.3**, com rendimentos isolados de 35 % e 40 %, respectivamente.

Os produtos obtidos foram caracterizados por RMN ^1H , RMN ^{13}C e espectrometria de massa (através da técnica de ionização por electrospray - ESI) e os dados apresentam-se nas Figuras 3.1 a 3.6.

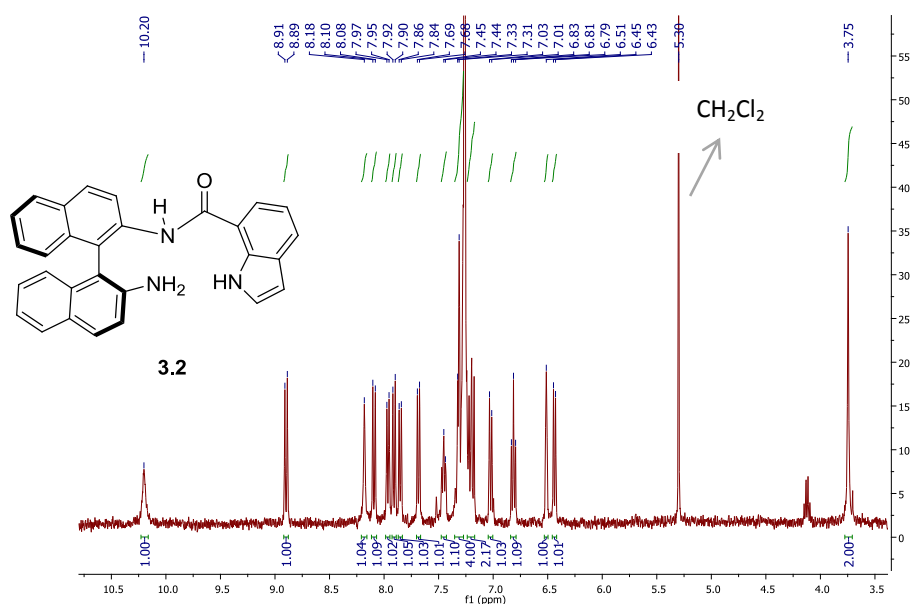


Figura 3.1. Espectro de RMN ^1H da monocarboxamida **3.2**, (expansão 3.5 - 10.5 ppm).

Na Figura 3.1, apresenta-se a parte do espectro de RMN ^1H da monocarboxamida **3.2**. na região entre 3.5 - 10.5 ppm. Neste espectro observa-se um sinal com desvio químico a $\delta = 10.20$ ppm, atribuído à ressonância do próton N-H do indol, observam-se também vários sinais compreendidos entre desvios químicos de $\delta = 8.91$ e $\delta = 6.43$ ppm, atribuídos aos prótons aromáticos dos grupos indol e binaftilo com exceção do sinal com desvio químico de $\delta = 8.18$ ppm que foi atribuído ao grupo N-H da amida. O sinal com desvio químico $\delta = 3.75$ ppm, com integração de dois, foi atribuído aos prótons do grupo NH_2 ligado ao binaftilo. No espectro pode ainda observar-se um vestígio de diclorometano presente na amostra.

Na Figura 3.2 é apresentado o espectro de RMN ^{13}C da monocarboxamida **3.2** na zona de 95 - 170 ppm, onde se pode observar a existência de 28 sinais, todos eles localizados na

3. Síntese de ligandos do tipo N-heterocíclicos

“região aromática”, com desvios químicos entre $\delta = 102.0$ a $\delta = 156.4$ ppm, atribuídos aos carbonos aromáticos dos grupos binaftilo e indol. O sinal com desvio químico de $\delta = 165.9$ ppm foi atribuído ao carbono do grupo amida, o sinal com desvio químico $\delta = 156.4$ ppm foi atribuído ao carbono ligado ao NH_2 do grupo binaftilo, a desvio químico $\delta = 142.8$ encontra-se o sinal que foi atribuído ao carbono do grupo binaftilo ligado à amida, por último o sinal com desvio $\delta = 102.0$ foi atribuído ao carbono 3 do indol, os restantes carbonos aromáticos não foram atribuídos.

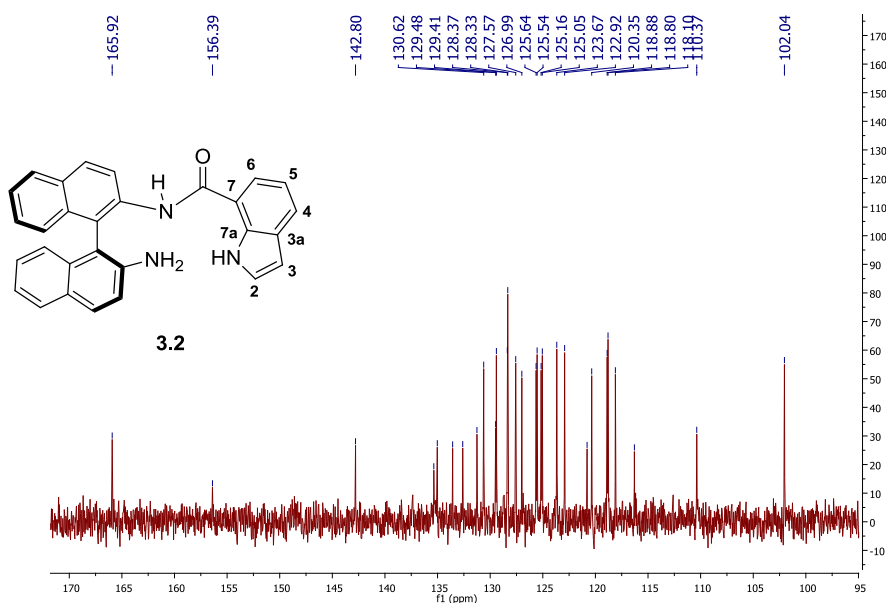


Figura 3.2. Espectro de RMN ^{13}C da monocarboxamida **3.2**, (expansão entre 95 - 170 ppm).

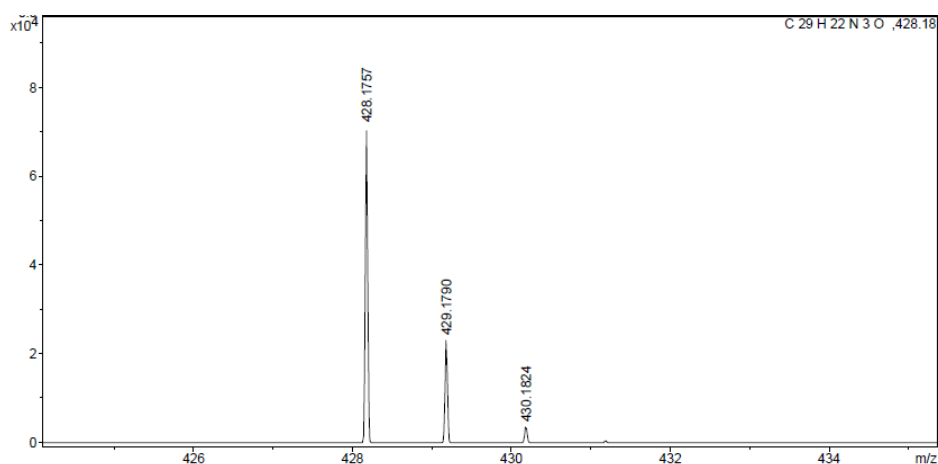


Figura 3.3. Espectro de massa ESI da carboxamida **3.2**.

O espectro de massa de alta resolução (ESI) obtido para o composto **3.2** encontra-se apresentado na Figura 3.3 onde podemos observar o pico do ião molecular com $m/z = 428.1756$, que comprova a formação da monocarboxamida.

3. Síntese de ligandos do tipo N-heterocíclicos

Na Figura 3.4, encontra-se apresentado o espectro de RMN ^1H da correspondente dicarboxamida sintetizada **3.3** com expansão 5.8 - 10.6 ppm, onde podemos observar os sinais com desvio químico a $\delta = 10.04$ ppm atribuídos aos prótons N-H do grupo indol, vários sinais com desvio químico entre $\delta = 6.45$ e $\delta = 8.73$ ppm, típicos de prótons aromáticos, atribuídos às ressonâncias dos prótons dos grupos binaftilo e indol, com exceção do sinal com desvio químico de $\delta = 8.17$ ppm que é atribuído ao grupo N-H da amida, como observado anteriormente. É de referir que o sinal com desvio químico de $\delta = 3.75$ ppm atribuído aos prótons do grupo NH_2 da monocarboxamida não é observado neste espectro, o que é indicativo da formação da dicarboxamida.

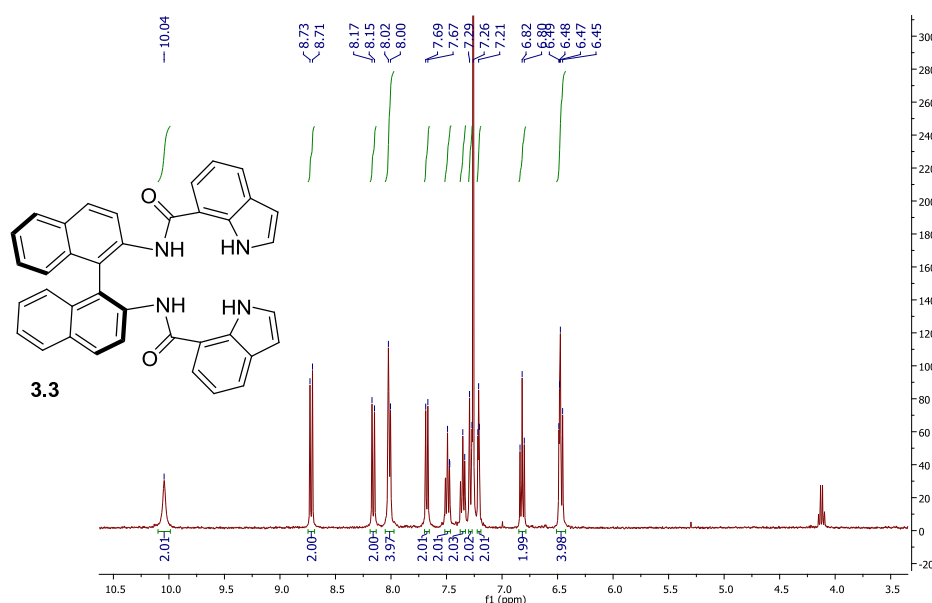


Figura 3.4. Espectro de RMN ^1H da dicarboxamida **3.3**. (expansão 5.8 - 10.6 ppm)

Na Figura 3.5 apresenta-se a região do espectro de RMN ^{13}C da dicarboxamida **3.3** compreendido entre 95 - 170 ppm, que apresenta 18 sinais localizados com desvios químicos compreendidos entre $\delta = 102.0$ e $\delta = 135.3$ ppm, atribuídos aos carbonos aromáticos. O sinal com desvio químico de $\delta = 166.3$ ppm foi atribuído aos dois carbonos do grupo amida e o sinal com desvio químicos $\delta = 102.0$ ppm foi atribuído aos carbonos da posição 3 do indol. Note-se que, tal como no espectro de RMN ^1H do mesmo composto (**3.3**), os picos obtidos correspondem a uma sobreposição de dois sinais, uma vez que a molécula é simétrica.

3. Síntese de ligandos do tipo N-heterocíclicos

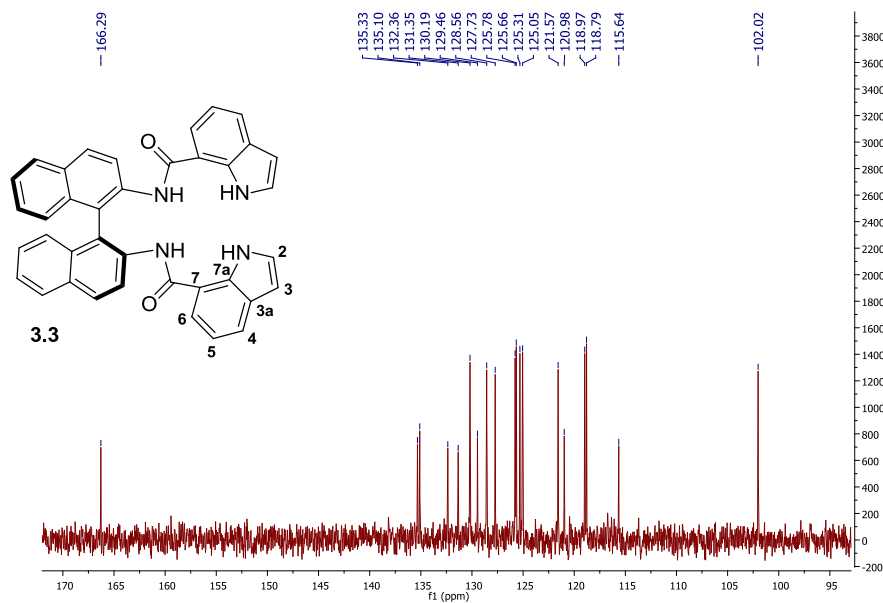


Figura 3.5. Espectro de RMN ^{13}C da dicarboxamida **3.3**, (expansão 95 - 170 ppm).

O espectro de massa de alta resolução (ESI) obtido para o composto **3.3** encontra-se apresentado na Figura 3.6, onde se pode observar o pico do íon molecular com $m/z = 571.2129$, que comprova a formação da dicarboxamida **3.3**.

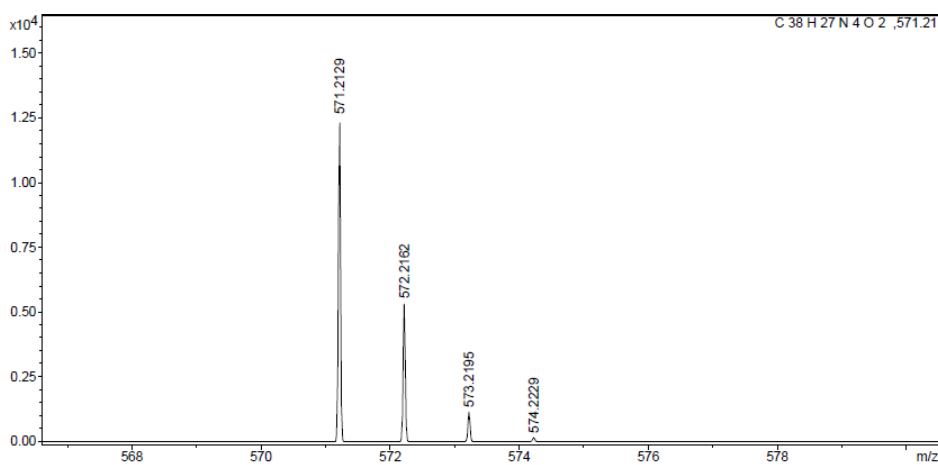


Figura 3.6. Espectro de massa ESI da carboxamida **3.3**.

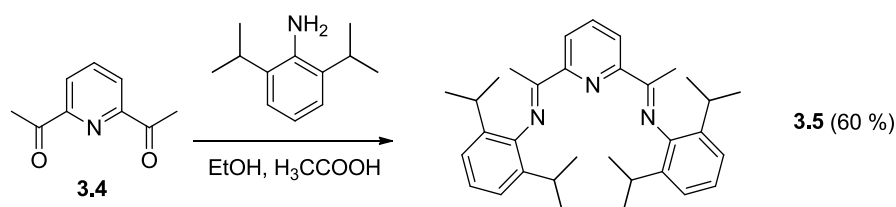
Através das caracterizações efetuadas podemos concluir que a síntese dos dois tipos de ligandos foi bem conseguida, obtendo-se as duas carboxamidas com elevado grau de pureza.

3. Síntese de ligandos do tipo N-heterocíclicos

3.2. Síntese de ligandos de diimida derivados de piridina

Ainda inserido no objetivo global do trabalho, os estudos prosseguiram com a preparação de uma outra família de ligandos de azoto, do tipo diimina, descritos na literatura (ver capítulo 1) como sendo bons ligandos para preparar complexos de ferro moderadamente ativos na catálise de reações de hidrogenação de duplas ligações

A estratégia sintética aplicada à preparação do ligando 2,6-diacetilpiridinabis(2,6-diisopropilanilina) **3.5** está apresentada no Esquema 3.2 e foi adaptada da metodologia descrita por *Chirik et al.*⁴⁶



Esquema 3.2. Síntese do ligando diimina **3.5**.

Numa experiência otimizada, dissolveu-se a 2,6-diacetilpiridina **3.4** em etanol puro. Em seguida, foi adicionado um excesso de 2,6-diisopropilanilina e algumas gotas de ácido acético, como catalisador. A mistura reacional foi colocada em refluxo durante 12 horas. Após arrefecimento da mistura reacional até à temperatura ambiente, o produto **3.5** cristalizou a partir da solução de etanol, na forma de um pó amarelo. Este foi filtrado e lavado com etanol a 0 °C. Após recolha por filtração e secagem, com recurso a bomba de vácuo, obteve-se o ligando tipo diimina **3.5**, com um rendimento de 60 %. Por fim, o ligando foi caracterizado por espectroscopia de RMN ¹H e ¹³C cujos espectros se apresentam nas Figuras 3.7 e 3.8.

Da análise do espectro de RMN ¹H da diimina **3.5** apresentado na Figura 3.7 observa-se um sinal com desvio químico a $\delta = 1.17$ ppm na forma de duplete ($J = 6.9$ Hz) atribuído aos prótons dos grupos metilo do isopropilo, com uma integração de 24. Em seguida, observa-se um singlete com desvio químico de $\delta = 2.27$ ppm, atribuído aos 6 prótons dos dois grupos metilo da piridina, por fim, um multiplete com desvio químico de $\delta = 2.77$ ppm correspondente aos quatro prótons C-H dos carbonos terciários dos grupos isopropílicos. O sinal com desvio químico compreendido entre $\delta = 7.11$ e 7.19 ppm foi atribuído aos 6

3. Síntese de ligandos do tipo N-heterocíclicos

protões aromáticos dos grupos fenilo e, por fim, com desvios químicos de $\delta = 7.90$ ppm e de $\delta = 8.49$ ppm, observam-se um tripleto ($J = 7.8$ Hz) e um duplete ($J = 7.8$ Hz), atribuídos ao próton da posição 4 e aos dois prótons das posições 3 e 5 do anel aromático da piridina, respectivamente. O sinal com desvio químico de $\delta = 1.57$ ppm é atribuído à presença de moléculas de água que se observou mesmo depois de uma secagem com mistura azeotrópica.

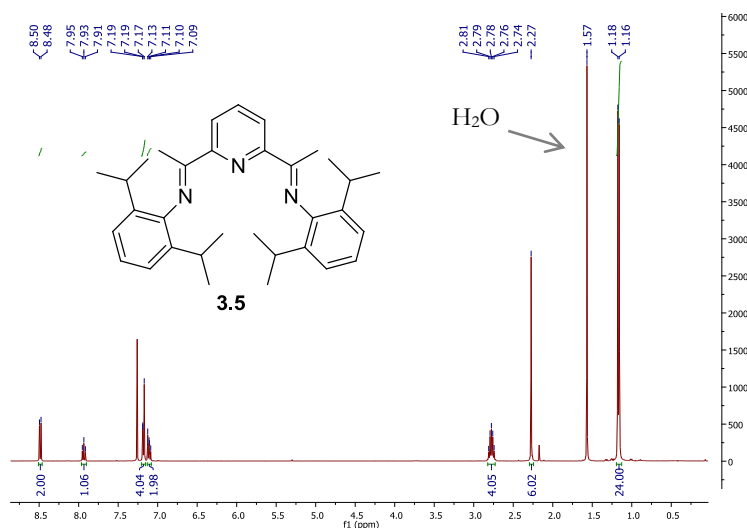


Figura 3.7. Espectro de RMN ^1H da diimina **3.5**.

De seguida foi registado o espectro de RMN ^{13}C do composto **3.5** (Figura 3.8) onde se observaram 4 sinais na região típica dos carbonos alquílicos $\delta = 17.3 - 28.4$ ppm e 8 sinais na região dos prótons olefínicos com desvio químico de $\delta = 122.4 - 167.1$ ppm. Desta atribuição pode observar-se que o ligando foi obtido puro, e que a impureza detetada no espectro de RMN ^1H com $\delta = 1.57$ ppm é muito provavelmente devido à presença de água. De notar também que existem sobreposições de sinais no espectro apresentado uma vez que a molécula é simétrica.

3. Síntese de ligandos do tipo N-heterocíclicos

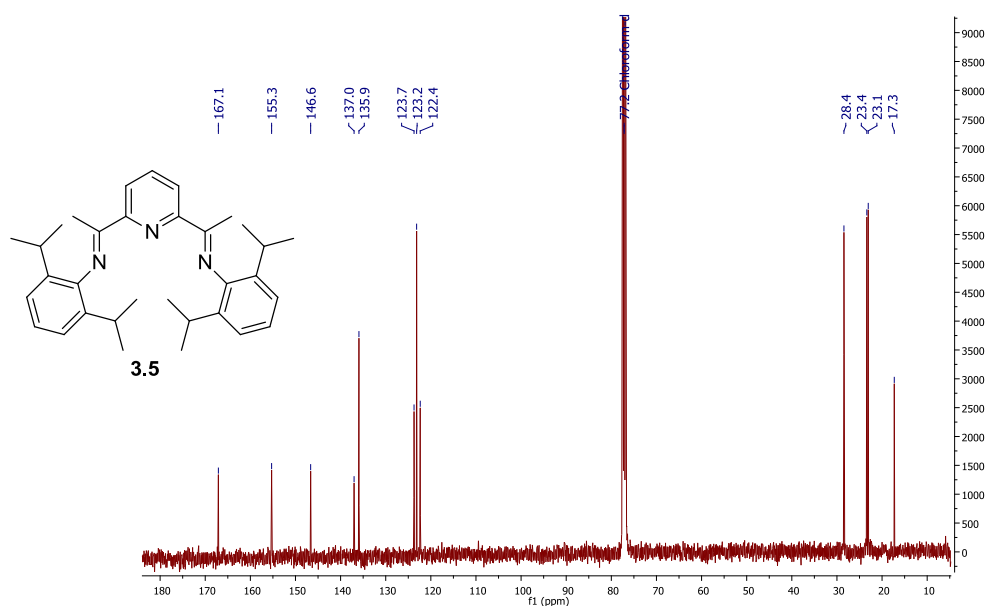


Figura 3.8. Espectro de RMN ^{13}C da diimina **3.5**.

Em suma, foi possível sintetizar, com elevados rendimentos, compostos N-heterocíclicos do tipo amida, diamida e diimina. Os estudos das suas aplicações como ligandos em reações de catálise homogênea, especialmente em hidrogenação de olefinas da família dos terpenos, constituem um dos temas de interesse dos estudos que estão em desenvolvimento no nosso laboratório.

3.3. Conclusões

Neste capítulo, foram apresentados os resultados da síntese de três ligandos contendo heteroátomos capazes de formar complexos com metais de transição duros para potencial desenvolvimento de catalisadores de reações de hidrogenação, envolvendo metais menos poluentes e de menor custo. Desenvolvemos a síntese dois novos ligandos do tipo carboxamida e dicarboxamida derivados do BINAM, e um outro do tipo diimina.

No caso das amidas, a estratégia sintética baseou-se na aminocarbonilação de 7-iodoindol na presença de CO, usando (S)-1,1'-binaftaleno-2,2'-diamina como nucleófilo quiral, catalisada por complexos de paládio coordenados com trifenilfosfina. Esta aproximação permitiu preparar seletivamente ligandos do tipo monocarboxamida (35 %) ou dicarboxamida (40 %), com rendimentos moderados, cuja avaliação na preparação de complexos de ferro e de cobalto está em curso no nosso laboratório.

Por fim, usando uma adaptação de uma metodologia descrita na literatura, através da reação de 2,6-diacetilpiridina com 2,6-diisopropilanilina em etanol foi possível sintetizar um

3. Síntese de ligandos do tipo N-heterocíclicos

ligando do tipo diimina, derivado de piridina, com um rendimento de 60 %, cujos complexos de ferro apresentaram bons TOFs em reações de hidrogenação de olefinas.

A caracterização completa dos ligandos sintetizados foi efetuada por técnicas de espectroscopia de RMN e/ou por espectrometria de massa, que permitiram comprovar a estrutura e pureza de todos os ligandos sintetizados.

Este capítulo permite abrir novos rumos para o desenvolvimento futuro de novos catalisadores metálicos, mais sustentáveis, homogêneos e/ou imobilizados, para poderem vir a ser avaliados na preparação de catalisadores de menor custo e menos poluentes, em reações de hidrogenação de duplas ligações carbono-carbono, em particular da família dos terpenos ou diterpenos, que é um dos temas de interesse no nosso laboratório.

Capítulo 4

Experimental

Neste capítulo encontram-se descritas as principais metodologias e técnicas experimentais, bem como as condições de reação e respetiva caracterização dos reagentes e produtos utilizados no decorrer dos trabalhos que levaram à realização desta dissertação.

4.1. Procedimentos gerais

Todos reagentes foram adquiridos da Sigma-Aldrich, à exceção da colofónia (e seus ésteres), que foi fornecida pela empresa EURO-YSER recebida em fevereiro de 2013 e tem como origem a Indonésia. Os solventes utilizados neste processo, tais como o clorofórmio e o acetato de etilo, foram secos através de um sistema de destilação simples, como descrito na literatura.⁸¹

Os solventes tolueno, trietilamina e THF foram secos a partir de sódio metálico e benzofenona como indicador. A recolha só foi efetuada depois de se observar a cor azul, típica do anião radical cetilo (que só se forma na ausência de água).

4. Experimental

Os ésteres metílicos da colofónia para as reações de hidrogenação foram obtidos através da derivatização com diazometano pelo mesmo método utilizado para a preparação das amostras para a análise de GC, ver secção 4.6.

O evoluir das reações foi controlado por cromatografia em camada fina, com placas de TLC (*Merck*), com 0.20 mm de espessura, com indicador de fluorescência UV₂₅₄ e UV₃₆₆.

As separações cromatográficas em coluna foram realizadas utilizando gel de sílica 60 (*Merck*), cuja granulometria está compreendida entre 0.063 nm e 0.500 nm.

Para os ligandos do tipo carboxamida o ponto de fusão foi medido num microscópio capilar *Electrothermal-Melting Point Apparatus*, os espectros de massa de alta resolução foram efetuados num aparelho *Bunker microTOFQ*, na unidade de espectroscopia de massas e proteónica da Universidade de Santiago de Compostela e a rotação específica, $[\alpha]$, foi medida através de um polarímetro digital automático *Optical Activity AA-5*

4.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) foram realizados num espectrómetro *Bruker Avance III* 400 MHz do Departamento de Química da Universidade de Coimbra. Os dados obtidos encontram-se indicados pela ordem seguinte: desvios químicos (δ , ppm), multiplicidade do sinal (s – singleto, d – duplete, t – tripleto, m – multiplete), constante de acoplamento (J em Hertz), intensidade relativa (nH, como número de prótons) e, caso se verifique, a atribuição da estrutura. O padrão interno para o RMN ¹H, RMN ¹³C foi o tetrametilsilano (TMS), e o solvente utilizado para estas análises foi o clorofórmio deuterado (CDCl₃).

4.3. Cromatografia gasosa (GC-FID)

As análises em cromatografia gasosa foram efetuadas num cromatógrafo *Agilent 6890* do Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, equipado com um detetor de ionização em chama (FID) e uma coluna HP-5 da

4. Experimental

Hewlett Packard de 30 m de comprimento e 0.32 mm de diâmetro interno, o qual está ligado a um computador e a aquisição e tratamento dos dados foi efetuada através da utilização do programa *Agilent ChemStation e 35900E A/D converter*. O método utilizado teve como temperatura inicial 250 °C durante 10 minutos; rampa de 30 °C/min até aos 280 °C durante 5 minutos; rampa de 20 °C/min até aos 300 °C durante 10 minutos; fluxo de azoto na coluna: 1,6 mL/min; temperatura do injetor: 200 °C e do detetor 300 °C.

A determinação da percentagem de conversão das reações foi realizada através da análise das áreas dos picos observados nos cromatogramas após derivatização para os ésteres metilados com diazometano ou hidróxido de tetrametilamónio (TMAOH), de acordo com a seguinte fórmula:

$$\text{Conversão (\%)} = \left(\frac{\text{área total dos picos} - \text{área do pico do substrato}}{\text{área total dos picos}} \right) \times 100$$

4.4. Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS)

A análise da composição da amostra foi realizada usando um cromatógrafo de gás, *Agilent Technologies 7820 GC System*, equipado com uma coluna capilar HP-5 MS (30 m, 0.25 mm di, 0.25 mm de espessura de filme) acoplado a um espectrómetro de massa *Agilent Technologies 5975 MSD System*. O gás de arraste foi hélio, a uma taxa de fluxo de 1.3 mL / min. Os espectros de GC-MS registaram-se com ionização por impacto electrónico (70 eV) e com aquisição de dados no modo de varrimento contínuo com um intervalo de massa entre m/z 50 e 550. O programa de temperaturas utilizado teve como temperatura inicial da coluna de 70 °C, em seguida aumenta 15 ° C / min até 250 ° C, sendo mantida durante 10 min e seguida de um aumento de 5 ° C / min até 290 ° C. O tempo total da corrida foi de 32 minutos.

4. Experimental

4.5. Método de preparação do diazometano

Para preparar o diazometano foi necessário proceder à realização de uma solução de Diazald e uma solução de hidróxido de potássio. Para a solução de Diazald pesaram-se 5 g de $C_8H_{10}SN_2O_3$ sendo depois dissolvido em 50 mL de éter etílico seco. Para a solução de KOH pesou-se 1 g e dissolveu-se em 4 mL de água destilada e 40 mL de etanol. De seguida arrefeceu-se a solução de Diazald a 0 °C e foi adicionado lentamente a solução de KOH, depois de repousar durante 5 min a solução foi destilada num banho a 60-65 °C para um erlenmeyer emerso em gelo (ter o cuidado para nenhum material conter nenhuma fissura nem esmerilado).

O que ficou no balão de destilação foi destruído com $CaCl_2$ anidro (até a solução ficar transparente). No fim adiciona-se água e pode eliminar-se.

Cuidado: A solução de diazometano deve ser guardada com todo o cuidado no frigorífico uma vez que existe o perigo de explosão. Recomenda-se que este procedimento seja realizado com um cuidado acrescido devido à natureza do diazometano, cuja a ficha de segurança se apresenta no Anexo I.

4.6. Método para a derivatização da colofónia

A preparação das amostras de colofónia a serem analisadas através de cromatografia gasosa é feita através da metilação dos ácidos que compõem a colofónia de forma a obter os ésteres metílicos correspondentes. Esta operação tem como objetivo o aumento da volatilidade e a diminuição da interação com a coluna dos componentes das amostras, de forma a tornar a análise GC mais eficaz.

4. Experimental

Derivatização com diazometano:

Foi utilizado como reagente de metilação o diazometano, dado ser muito eficaz na metilação de compostos com hidrogénios ativos, como os ácidos carboxílicos que são metilados diretamente.

Para isso pesaram-se 10 mg da amostra para um frasco de vidro sendo dissolvida em 5 mL de éter etílico, de seguida foi adicionada gota-a-gota a solução de diazometano até este deixar de reagir (permanecer a cor amarela e não se observar a formação de bolhas). De seguida com auxílio de um sopro de azoto, o solvente e o diazometano que ficou por reagir foram removidos da amostra deixando-a seca. Por fim a amostra foi dissolvida em 5 mL de diclorometano e injetada no GC para análise (1 µL).

Derivatização com hidróxido de tetrametilamónio (TMAOH):

Para a derivatização com TMA é necessário proceder à preparação de duas soluções: uma de 6 % (v/v) de TMAOH e outra de ácido acético 5 % (v/v) em metanol. Para preparar a solução de TMAOH foram colocados 25 mL de uma solução comercial de 24 % (v/v) em metanol num balão de diluição de 100 mL e fez-se o resto do volume com metanol seco. Para a solução de ácido acético colocou-se num balão de 100 mL 5 mL de ácido acético glacial e fez-se com metanol seco.

O procedimento de derivatização com TMAOH consistiu em pesar 10 mg da amostra de colofónia e dissolvê-la em 5 mL de uma mistura de solventes secos (metanol/éter etílico 50:50). Em seguida colocaram-se cerca de 2 gotas de uma solução de fenolftaleína (ponto de viragem pH 7.8-8.1) e finalmente a amostra é titulada adicionando a solução previamente preparada de TMAOH até ao aparecimento da primeira coloração rosa permanente. Para a análise é injetado 1 µL do preparado. A solução de ácido acético serve para que caso exista uma adição excessiva de TMAOH este possa ser neutralizado até que o ponto equivalência seja atingido novamente.

O TMAOH requer cuidados adicionais uma vez que este composto é muito tóxico, recomenda-se que seja sempre manuseado na *botte* e que seja consultada a ficha de segurança apresentada no Anexo II.

4. Experimental

4.7. Procedimento geral da hidrogenação da colofónia

No interior da autoclave, dentro de um copo de vidro, colocou-se o catalisador e a colofónia, ou os seus ésteres, com um agitador magnético. Fechou-se a autoclave e fizeram-se ciclos de remoção do ar com o auxílio de uma bomba de vácuo, ficando no final o reator em vácuo. Após estes ciclos, pressurizou-se a autoclave com a pressão desejada e deixou-se em agitação o tempo de reação e à temperatura desejada para o estudo. No final da reação o catalisador é recolhido por filtração com celite, o solvente é removido por evaporação a vácuo e o produto é mantido em atmosfera inerte (N_2) para evitar posteriores oxidações.

Este procedimento variou em condições de tempo, catalisador, temperatura, pressão e relação catalisador/substrato utilizados. Podemos ver essas alterações na discussão dos resultados no Capítulo 2.

4.8. Fundamentação do Planeamento fatorial

Por questões de confidencialidade esta secção é apresentada separadamente.

4.9. Síntese de ligandos derivados da BINAM do tipo mono e dicarboxamida:

Para a reação de aminocarbonilação colocou-se, num autoclave de aço inoxidável, o $Pd(OAc)_2$ (0.025 mmol), a trifenilfosfina (0.05 mmol), o 7-iodoindol (0.9 mmol) e a BINAN (0.45 mmol). Após remoção do ar da autoclave com o auxílio de uma bomba adicionou-se, via cânula, a trietilamina (0.5 ml) e 9 mL de DMF. Por fim a autoclave foi pressurizada com 10 bar de CO e a reação decorreu por 48 h sob agitação a uma temperatura de 100 °C.

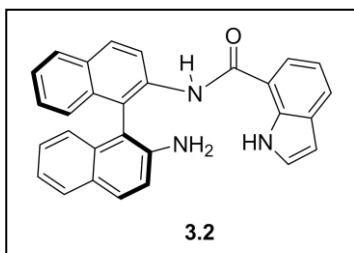
Após reação o crude foi concentrado e seco, e foi analisado por RMN. O crude foi posteriormente dissolvido em clorofórmio (20 mL) e lavado com BRINE (3x20mL) e água destilada (3x20 mL). A fase orgânica foi extraída e seca com Na_2SO_4 . Após filtração e evaporação do solvente obteve-se um resíduo sólido. Esta mistura foi de seguida purificada com cromatografia de coluna de gel de sílica utilizando como eluente $CHCl_3:EtOAc$, 10:1.

4. Experimental

Por fim recolheram-se a primeira e a segunda fração obtendo um sólido que após secagem foi caracterizado.

Monocarboxamida: ((S)-2'-amino-1,1'-binafto-2-ilo)-1H-indol-7-carboxamida

Obtiveram-se 0.67 g (35 %) de um sólido, Pf = 118-120 °C. $[\alpha]_D^{20}$: -50.0 (c 1.0, CH₂Cl₂).



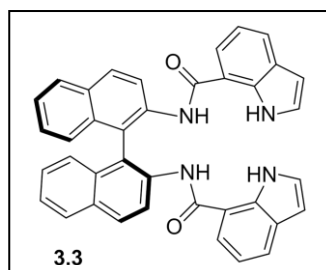
RMN ¹H (400 MHz), δ (ppm): 10.20 (br s, 1H), 8.90 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 8.18 (br s, 1H), 8.09 (d, *J* = 9.2 Hz, 1H), 7.96 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.91 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 7.85 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.68 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.48 – 7.43 (m, 1H), 7.33 – 7.27 (m, 4H), 7.24 – 7.16 (m, 2H), 7.02 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 6.81 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H), 6.51 (br s, 1H), 6.44 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 3.75 (s, 2H) ppm.

RMN ¹³C (100 MHz), δ, ppm: 166.1, 156.5, 142.9, 135.5, 135.2, 133.7, 132.8, 131.4, 130.8, 129.6, 129.6, 128.5, 128.5, 127.7, 127.1, 125.8, 125.7, 125.3, 125.2, 123.8, 123.1, 120.9, 120.5, 119.0, 118.9, 118.2, 116.4, 110.5, 102.2.

EM (ESI-TOF): *m/z* calculado para C₂₉H₂₂N₃O [M+H]⁺ 428.1757; encontrado 428.1756.

Dicarboxamida: (S)-2,2'-1,1'-binafto-2,2'-dilo)-bis(1H-indole-7-carboxamide))

Obtiveram-se 0.102 g (40 %), de um sólido. Pf. > 250 °C. $[\alpha]_D^{20}$ = -70.0 (c 1.0, CH₂Cl₂)



RMN ¹H (400 MHz), δ, ppm: 10.04 (br s, 2H), 8.72 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 8.16 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 8.04 – 8.00 (m, 4H), 7.68 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.49 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.35 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.28 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.23 – 7.20 (m, 2H), 6.82 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 6.50-6.45 (m, 4H).

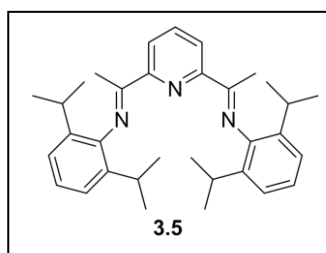
RMN ¹³C (100 MHz), δ, ppm: 166.4, 135.5, 135.2, 132.5, 131.5, 130.3, 129.6, 128.7, 127.9, 125.9, 125.8, 125.5, 125.2, 121.7, 121.1, 119.1, 118.9, 115.8, 102.2.

4. Experimental

EM (ESI-TOF): m/z calculado. para $C_{38}H_{27}N_4O_2$ $[M+H]^+$ 571.2129; encontrado 571.2131.

4.10. Síntese do ligando diimina

No interior de um *schlenk* foi colocada a 2,6-diacetilpiridina (9.2 mmol), sendo posteriormente dissolvida em 25 mL de etanol puro. De seguida foi adicionada a 2,6-diisopropilanilina (18.4 mmol) assim como 3 gotas de ácido acético. A mistura reacional foi deixada em refluxo durante a noite. Após o arrefecimento da mistura reacional até à temperatura ambiente o produto cristalizou no etanol; após filtração do pó amarelo obtido este foi lavado com etanol frio sendo de seguida recolhido e seco com o auxílio de uma bomba de vácuo onde se obtiveram 2.2 g de 2,6-diacetilpiridina-bis(2,6-diisopropilanilina) (5.5 mmol, $\eta=60\%$).



RMN 1H (400 MHz), δ , ppm: 8.49 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, HAr), 8.02 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, HAr), 7.17 – 7.19 (m, 2H, HAr), 7.18 – 7.35 (m, 4H, HAr), 2.82-2.92 (m, 4H, $CH(CH_3)_2$), 2.36 (s, 6H, CH_3), 1.17 (d, $J = 6.9$ Hz, 24H, $CH(CH_3)_2$).

RMN ^{13}C (100 MHz), δ , ppm: 167.1, 155.3, 146.6, 137.0, 135.9, 123.7, 123.2, 122.4, 28.5, 23.4, 23.1, 17.3.

Bibliografia

¹ <https://infoeuropa.euroid.pt/files/database/000015001-000020000/000019537.pdf>

(Consultado em Março de 2015)

² J. D. Sachs, A. M. Warner, *European Economic Reviews*, **2001**, 45, 827

³ A. Palma, *et al*, *Forestry ideas*, **2012**, 18, 10

⁴ C. Santos, *Resinagem em Portugal. Situação Atual e Perspetivas Futuras*, II simpósio internacional de resinas naturais, Segovia, **2013**

⁵ M. Subils, R. Instituto nacional de seguridad e higiene en el trabajo - Notas Técnicas de Prevención, 752

⁶ Anastácio D., Carvalho J. B., *Sector dos resinosos em Portugal. Evolução e análise*. DGRF, Lisboa **2008**

⁷ A. P. Nieto, F. P. Herrero, *La resinación en España y en el mundo en 2013: Situación y perspectivas*, II simpósio internacional de resinas naturais, Segovia, **2013**.

⁸ J. J. Coppen, G. A. Hone, *Gum Naval Stores: turpentine and rosin from pine resin*, Instituto de recursos naturais, Roma, **1995**

⁹ M. N. Belgacem, A. Gandini, *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, Elsevier, **2008**, 67

¹⁰ K. Fiebach, D. Grimm, *Resins, Natural*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, **2012**, 31, 478

¹¹ João Loureiro, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Bugwood.org em Janeiro de 2015

-
- ¹² <http://www.icnf.pt/portal/agir/resource/doc/sab-ma/florest/resin-cartazes> (consultado em Janeiro de 2015)
- ¹³ J. Monteiro, C. Veloso, *Topics in Catalysis*, **2004**, 27, 169
- ¹⁴ K. Swift, *Topics in Catalysis*, **2004**, 27, 143
- ¹⁵ P. Arvela, *et al*, *Catalysis Reviews*, **2007**, 49, 197
- ¹⁶ La union resinera española, *Situación y perspectivas de la industria de transformacion de la colofonia*, Taller de diagnóstico de la industria de resinosos, Coca, **2011**
- ¹⁷ G. Collin, *et al*, *Resins, Synthetic*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, **2012**, 31, 495.
- ¹⁸ H. N. Lars, *et al*, *Tall Oil*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, **2012**, 35, 584
- ¹⁹ N. Joye, *et al*, Naval Stores Laboratory, **1972**, 104
- ²⁰ S. Sadhra, *et al*, Contact Dermatitis, **1998**, 39, 58
- ²¹ <http://www.pinechemicals.org/?stdtestmethods> (Consultado em Março de 2015)
- ²² Método ASTM D--465
- ²³ Método ASTM D464
- ²⁴ Métodos ASTM D-509 e ASTM D6166
- ²⁵ Método ASTM E-28
- ²⁶ W. H. Schuller, R. V. Lawrence, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1967**, 6, 266
- ²⁷ W. H. Schuller, R.V. Lawrence, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 2563
- ²⁸ L. Wang, *et al*, *Industrial Crops and Products*, **2013**, 49, 1
- ²⁹ L. Popova, *et al*, *Russian Journal of Applied Chemistry*, **2011**, 84, 895
- ³⁰ H. Takeda, *et al*, *J. Org. Chem.*, **1968**, 33, 1683
- ³¹ L. Wang, *et al*, *Chemical Engeneering Journal*, **2009**, 152, 242
- ³² http://www.eastman.com/Markets/Tackifier_Center/Tackifier_Families/Rosin_Resins/Pages/Rosin_Esters.aspx (Consultado em Novembro de 2014)
- ³³ G. Zhang, *et al*, *Org. Lett.*, **2011**, 13, 3806
- ³⁴ Y. Xing, *et al*, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2013**, 23, 3868
- ³⁵ A. M. Atta, A. M. Elsaed, *Journal of Applied Polymer Science*, **2011**, 122, 183
- ³⁶ P. C. Okafor, *et al*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2011**, 50, 7173
- ³⁷ L. Oro, Hidrogenación Homogénea in Fundamentos y Aplicaciones de la Catálisis Homogénea, L. Oro Sola E., Zaragoza, **2000**, 33.
- ³⁸ D. Sanfilippo, *et al*, *Hydrogenation and Dehydrogenation*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, **2012**, 18, 451
- ³⁹ H. Chen, *et al*, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2003**, 193, 259.

- ⁴⁰ T. Yang, et al, "Raney Nickel" in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, **2005** John Wiley, New York.
- ⁴¹ J. Figueiredo e F. Ribeiro, *Catálise Heterogénea*, Fundação Calouste Gullbenkian, Lisboa, **1989**.
- ⁴² M. Kitamura e R. Noyori. *Hydrogenation and Transfer Hydrogenation*, in *Ruthenium in Organic Synthesis*, Wiley. Weinheim, **2004**
- ⁴³ J. Figueiredo, M. Pereira, J. Faria, *Catalysis from Theory to Application*, Imprensa da Universidade de Coimbra, Coimbra, **2008**
- ⁴⁴ US patent, 1,628,190. **1927**
- ⁴⁵ G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, **1966**, 1711
- ⁴⁶ a) P. J. Chirik *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 13794 b) P. J. Chirik *et al Organometallics*, **2006**, 25, 4269
- ⁴⁷ P. J. Chirik *et al. ACS Catal.* **2012**, 2, 1760
- ⁴⁸ P. J. Chirik *et al. Organometallics*, **2005**, 24, 5518
- ⁴⁹ S. Monfette *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 4561
- ⁵⁰ G. Zhang, *et al, Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 12102
- ⁵¹ B. Bagh *et al. Dalton Trans.*, **2014**, 43, 15638
- ⁵² H. Lee *et al. Bull. Korean Chem. Soc.*, **2014**, 35, 1117
- ⁵³ R. Palkovits *et al. Chem. Commun.*, **2014**, 50, 10206
- ⁵⁴ R. Meijboom *et al. Catalysis Commun.*, **2014**, 57, 148
- ⁵⁵ A. Moores *et al. Chem. Commun.*, **2012**, 48, 3360
- ⁵⁶ R. Hudson *et al. Green Chem.*, **2013**, 15, 2141
- ⁵⁷ J. Long, *et al. Chem. Commun.* **2015**, 51, 2331
- ⁵⁸ F. Du, *et al, J. Porous Mater*, **2008**, 15, 613
- ⁵⁹ D. Sanfilipo, P. N. Rylander, *Hydrogenation and Dehydrogenation*, *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **2012**, 18, 451
- ⁶⁰ J. Souto, *et al, Bioresource Tecnology*, **2011**, 102, 3504
- ⁶¹ F. Du, *et al, J. Porous Mater*, **2008**, 15, 613
- ⁶² Y. Shi-tao *et al, The Proceedings of the 3rd International Conference on Functional Molecules*, p. 234
- ⁶³ M. Rintola *et al. Top. Catal.*, **2012**, 55, 673
- ⁶⁴ US Patent 2776276, **1957**
- ⁶⁵ a) CN 102002321, **2014** b) CN 1317347, **2007** c) CN 1089353, **2002**, d) Us Patent 5606016, **1997** e) Us Patent 4906733, **1990** f) Us Patent 487010, **1989**, g) Us Patent 2776276, **1957**

- ⁶⁶ EuroYser Rua Castilho n° 13 B, 4° B, 1250-055, Lisboa - Portugal
yser@yser.pt | tel: (+351) 213 172 250 | fax: (+351) 213 172 251
- ⁶⁷ A. Moore; D. E. Reed "Diazomethane" Organic Syntheses Collective Volume 5, page 351.
- ⁶⁸ D. Sanfilipo, P. N. Rylander, *Hydrogenation and Dehydrogenation*, Encyclopedia of Industrial Chemistry, **2012**, 18, 451
- ⁶⁹ P. Etayo, A. Vidal-Ferran, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 728
- ⁷⁰ A. Cadu, P. Andersson, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2012**, 714, 11
- ⁷¹ B. Stefane, F. Pozgan, *Asymmetric hydrogenation and Transfer Hydrogenation of ketones*, **2012**, InTech, Doi: 10.5772/3208
- ⁷² A. Bartoszewicz, *et al*, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 7274
- ⁷³ X. Yang, *et al*, *Acc. Chem Res.*, **2013**, 45, 1740
- ⁷⁴ J. Govan, Y. Gun'ko, *Nanomaterials*, **2014**, 4, 222
- ⁷⁵ M. Zhao, *et al*, *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 1199
- ⁷⁶ F. Rodrigues, *et al*, *Chem. Lett.* (artigo submetido)
- ⁷⁷ A. Brennfuhrer, *et al*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4114
- ⁷⁸ T. Xu, H. Alper, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 16970
- ⁷⁹ G. Buscemi, *et al*, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, 9, 3499
- ⁸⁰ K. Kumar, *et al*, *Org. Lett.* **2004**, 6, 7
- ⁸¹ D. Burrows, M. Pereira, *Química, Síntese e Estrutura*, Escolar Editora, **2006**.

Anexos

Anexo I. Ficha de segurança do diazometano

Anexo II. Ficha de segurança do TMAOH

**DIAZOMETHANE****ICSC: 1256**

Peer-Review Status: 15.03.1995 Validated

Azimethylene
DiazirineCAS #: 334-88-3 RTECS #:
PA7000000
EC #: 006-068-00-8
EINECS #: 206-382-7Formula: CH₂N₂
Molecular mass: 42.04

TYPES OF HAZARD / EXPOSURE	ACUTE HAZARDS / SYMPTOMS	PREVENTION	FIRST AID / FIRE FIGHTING
FIRE	Extremely flammable. Many reactions may cause fire or explosion. Gives off irritating or toxic fumes (or gases) in a fire.	NO open flames, NO sparks and NO smoking.	Shut off supply; if not possible and no risk to surroundings, let the fire burn itself out. In other cases extinguish with powder, carbon dioxide.
EXPLOSION	Gas/air mixtures are explosive.	Closed system, ventilation, explosion-proof electrical equipment and lighting. Do NOT expose to friction or shock. Prevent build-up of electrostatic charges (e.g., by grounding).	Combat fire from a sheltered position.
EXPOSURE		AVOID ALL CONTACT!	IN ALL CASES CONSULT A DOCTOR!
Inhalation	Headache. Laboured breathing. Shortness of breath. Sore throat. Vomiting. Malaise. Symptoms may be delayed. See Notes.	Use ventilation, local exhaust or breathing protection.	Fresh air, rest. Half-upright position. Artificial respiration may be needed. Refer for medical attention.
Skin	Redness. Burning sensation. Pain. Frostbite.	Cold-insulating gloves.	ON FROSTBITE: rinse with plenty of water, do NOT remove clothes. Refer for medical attention. Wear protective gloves when administering first aid.
Eyes	Redness. Pain.	Wear face shield or eye protection in combination with breathing protection.	First rinse with plenty of water for several minutes (remove contact lenses if easily possible), then refer for medical attention.
Ingestion		Do not eat, drink, or smoke during work.	

SPILLAGE DISPOSALEvacuate danger area! Consult an expert! Ventilation.
Personal protection: complete protective clothing including self-contained breathing apparatus.**PACKAGING & LABELLING****EC Classification**
Symbol: T; R: 45; S: 53-45
UN Classification
GHS Classification




EMERGENCY RESPONSE	SAFE STORAGE
	Solutions of diazomethane should not be stored. See Notes.

IMPORTANT DATA	
<p>Physical State; Appearance YELLOW GAS.</p> <p>Physical dangers The gas is heavier than air and may travel along the ground; distant ignition possible.</p> <p>Chemical dangers May decompose explosively on shock, friction or concussion. May explode on heating at 100°C or on contact with rough surfaces or if impurities or solids are present in the undiluted liquid or in the concentrated solutions or under high intensity lighting. Contact with alkali metals and calcium sulfate causes explosion.</p> <p>Occupational exposure limits TLV: 0.2ppm as TWA; A2 (suspected human carcinogen); (ACGIH 2008). MAK: Carcinogen category: 2; (DFG 2008).</p>	<p>Routes of exposure The substance can be absorbed into the body by inhalation.</p> <p>Inhalation risk A harmful concentration of this gas in the air will be reached very quickly on loss of containment.</p> <p>Effects of short-term exposure The substance is very corrosive to the eyes, skin and respiratory tract. Inhalation of the vapour may cause lung oedema. Inhalation of the vapour may cause asthmatic reactions. See Notes. The liquid may cause frostbite. Exposure above the OEL could cause death. Medical observation is indicated.</p> <p>Effects of long-term or repeated exposure Repeated or prolonged inhalation may cause asthma. This substance is possibly carcinogenic to humans.</p>

PHYSICAL PROPERTIES	ENVIRONMENTAL DATA
<p>Boiling point: -23°C Melting point: -145°C Relative density (water = 1): 1.45 Solubility in water: reaction Relative vapour density (air = 1): 1.4 Flash point: Flammable gas Auto-ignition temperature: 100°C (explosion)</p>	

NOTES
<p>Because of its toxicity and its explosive nature, diazomethane is freshly prepared in situ and used in solution of ether or dioxane.</p> <p>The symptoms of lung oedema often do not become manifest until a few hours have passed and they are aggravated by physical effort.</p> <p>Rest and medical observation are therefore essential.</p> <p>Immediate administration of an appropriate spray, by a doctor or a person authorized by him/her, should be considered.</p> <p>The symptoms of asthma often do not become manifest until a few hours have passed and they are aggravated by physical effort.</p> <p>Rest and medical observation are therefore essential.</p> <p>The relation between odour and the occupational exposure limit cannot be indicated.</p> <p>The recommendations on this Card also apply to concentrated solutions of diazomethane.</p> <p>Card has been partly updated in April 2005.</p> <p>See section Occupational Exposure Limits.</p>

ADDITIONAL INFORMATION

<p>IPCS International Programme on Chemical Safety</p>				<p>Prepared in the context of cooperation between the International Programme on Chemical Safety and the European Commission © IPCS 2004-2012</p>
---	---	---	---	--

LEGAL NOTICE Neither the EC nor the IPCS nor any person acting on behalf of the EC or the IPCS is responsible for the use which might be made of

this information.

See Also:

[Toxicological Abbreviations](#)

[Diazomethane \(IARC Summary & Evaluation, Volume 7, 1974\)](#)

FICHA DE DADOS DE SEGURANÇA

de acordo com a Regulamento (CE) No. 1907/2006

Versão 5.1 Data de revisão 06.02.2013

Data de impressão 31.05.2015

SECÇÃO 1: Identificação da substância/mistura e da sociedade/empresa

1.1 Identificadores do produto

Nome do produto : **HIDRÓXIDO DE TETRAMETILAMÔNIO
PENTAHIDRATADO**

Referência do Produto : T7505

Marca : Sigma

No. REACH : Um número de registo não está disponível para esta substancia, já que a substancia ou os seus usos estão isentos do registo, a tonelagem anual não requiere registo ou este registo está previsto para uma data posterior

No. CAS : 10424-65-4

1.2 Utilizações identificadas relevantes da substância ou mistura e utilizações desaconselhadas

Utilizações identificadas : Produtos químicos de laboratório, Fabrico de substâncias

1.3 Identificação do fornecedor da ficha de dados de segurança

Companhia : Sigma-Aldrich Química, S.L.
Sucursal em Portugal
Caixa Postal 131
Av. Almirante Gago Coutinho,
132-134,
P-2711 901 SINTRA

Telefone : +351219242555

Número de Fax : +351219242610

Email endereço : eurtechserv@sial.com

1.4 Número de telefone de emergência

Número de Telefone de Emergência : +44 1235 239 670

SECÇÃO 2: Identificação dos perigos

2.1 Classificação da substância ou mistura

Classificação de acordo com el Regulamento (CE) 1272/2008

Toxicidade aguda, Oral (Categoria 2), H300

Toxicidade aguda, Dérmico (Categoria 3), H311

Corrosão cutânea (Categoria 1B), H314

Para o pleno texto das DECLARAÇÕES H mencionadas nesta Secção, ver a Secção 16.

Classificação de acordo com as Directivas da EU 67/548/CEE ou 1999/45/CE

T Tóxico R24/25, R34

Para o texto completo sobre as frases R mencionadas nesta Secção, ver a Secção 16.

2.2 Elementos da etiqueta

Rotulagem de acordo com o Regulamento (CE) 1272/2008

Pictograma



Palavra-sinal

Perigo

Declaração de perigo	
H300	Mortal por ingestão.
H311	Tóxico em contacto com a pele.
H314	Provoca queimaduras na pele e lesões oculares graves.
declaração de precaução	
P264	Lavar as mãos cuidadosamente após manuseamento.
P280	Usar luvas de protecção/ vestuário de protecção/ protecção ocular/ protecção facial.
P301 + P310	EM CASO DE INGESTÃO: contacte imediatamente um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS ou um médico.
P305 + P351 + P338	SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continuar a enxaguar.
P310	Contacte imediatamente um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS ou um médico.
Declarações de Perigo Adicionais	nenhum(a)

2.3 Outros Perigos - nenhum(a)

SECÇÃO 3: Composição/informação sobre os componentes

3.1 Substâncias

Caracterização química	:	<** Phrase language not available: [PT] CUST - SIAL00000005775 **>
Formula	:	C ₄ H ₁₃ NO·5H ₂ O
Peso molecular	:	181,23 g/mol
No. CAS	:	10424-65-4
No. CE	:	200-882-9

Ingredientes perigosos de acordo com o Regulamento (CE) Nº 1272/2008

Componente	Classificação	Concentração
Tetramethylammonium hydroxide		
	Acute Tox. 2; Acute Tox. 3; Skin Corr. 1B; H300, H311, H314	-

Ingrediente perigoso de acordo com a Directiva 1999/45/CE

Componente	Classificação	Concentração
Tetramethylammonium hydroxide		
	T, R24/25 - R34	-

Para ver o texto completo das frases de riscos e segurança mencionadas nesta secção, ver secção 16

SECÇÃO 4: Primeiros socorros

4.1 Descrição das medidas de primeiros socorros

Recomendação geral

Consultar um médico. Mostrar esta ficha de segurança ao médico de serviço.

Se for inalado

Se for respirado, levar a pessoa para o ar fresco. Se não respirar, dar respiração artificial. Consultar um médico.

No caso dum contacto com a pele

Despir imediatamente a roupa e os sapatos contaminados. Lavar com sabão e muita água. Transportar imediatamente paciente para um Hospital. Consultar um médico.

No caso dum contacto com os olhos

Lavar cuidadosamente com muita água, durante pelo menos quinze minutos, e consultar o médico.

Se for engolido

NÃO provocar vômitos. Nunca dar nada pela boca a uma pessoa inconsciente. Enxaguar a boca com água. Consultar um médico.

4.2 Sintomas e efeitos mais importantes, tanto agudos como retardados

Os sintomas e efeitos mais importantes conhecidos descrevem-se na etiqueta (ver secção 2.2) e / ou na secção 11

4.3 Indicações sobre cuidados médicos urgentes e tratamentos especiais necessários

dados não disponíveis

SECÇÃO 5: Medidas de combate a incêndios**5.1 Meios de extinção****Meios adequados de extinção**

Utilizar água pulverizada, espuma resistente ao álcool, produto químico seco ou dióxido de carbono.

5.2 Perigos especiais decorrentes da substância ou mistura

Óxidos de carbono, óxidos de azoto (NOx)

5.3 Recomendações para o pessoal de combate a incêndios

Usar equipamento de respiração autónomo para combate a incêndios, se necessário.

5.4 Outras informações

dados não disponíveis

SECÇÃO 6: Medidas a tomar em caso de fugas acidentais**6.1 Precauções individuais, equipamento de protecção e procedimentos de emergência**

Pôr uma protecção respiratória. Evitar a formação de poeira. Evitar a respiração do vapor/névoa/gas. Assegurar ventilação adequada. Evacuar o pessoal para áreas de segurança. Evitar de respirar o pó. Para a protecção individual ver a secção 8.

6.2 Precauções a nível ambiental

Prevenir dispersão ou derramamento ulterior se for mais seguro assim. Não permitir a entrada do produto no sistema de esgotos.

6.3 Métodos e materiais de confinamento e limpeza

Apanhar os resíduos sem levantar poeiras. Varrer e apanhar com uma pá. Manter em recipientes fechados adequados, para eliminação.

6.4 Remissão para outras secções

Para eliminação de resíduos ver secção 13.

SECÇÃO 7: Manuseamento e armazenagem**7.1 Precauções para um manuseamento seguro**

Evitar o contacto com a pele e os olhos. Evitar a formação de pó e aerossóis. Providenciar uma adequada ventilação em locais onde se formem poeiras. Ver precauções na secção 2.2

7.2 Condições de armazenagem segura, incluindo eventuais incompatibilidades

Armazenar em local fresco. Guardar o recipiente herméticamente fechado em lugar seco e bem ventilado. Estocar sob gás inerte. Sensível ao ar. higroscópico

7.3 Utilizações finais específicas

Aparte dos usos mencionados na secção 1.2 não se estipulam outros usos específicos

SECÇÃO 8: Controlo da exposição/protecção individual**8.1 Parâmetros de controlo****Componentes a controlar com relação ao local de trabalho**

Não contem substâncias com valores limites de exposição profissional.

8.2 Controlo da exposição

Controlos técnicos adequados

Evitar o contacto com a pele, olhos e vestuário. Lavar as mãos antes de interrupções do trabalho, e imediatamente a seguir ao manuseamento do produto.

Protecção individual

Protecção ocular/ facial

Mascaras de protecção e óculos de segurança. Use equipamento de protecção ocular testado e aprovado de acordo com as normas governamentais adequadas, tais como NIOSH (US) ou EN 166 (EU).

Protecção da pele

Manusear com luvas. As luvas devem ser inspectadas antes da utilização. Use uma técnica adequada para a remoção das luvas (sem tocar a superfície exterior da luva) para evitar o contacto da pele com o produto. Descarte as luvas contaminadas após o uso, em conformidade com as leis e boas práticas de laboratório. Lavar e secar as mãos.

As luvas de protecção seleccionadas devem satisfazer as especificações da Directiva da UE 89/689/CEE e a norma EN 374 derivada dela.

Contacto total

Substância: Borracha de nitrilo

espessura mínima da capa: 0,11 mm

Pausa através do tempo: 480 min

Material ensaiado: Dermatril® (KCL 740 / Aldrich Z677272, Tamanho M)

Contacto com salpicos

Substância: Borracha de nitrilo

espessura mínima da capa: 0,11 mm

Pausa através do tempo: 480 min

Material ensaiado: Dermatril® (KCL 740 / Aldrich Z677272, Tamanho M)

fonte de dados: KCL GmbH, D-36124 Eichenzell, Telefone +49 (0)6659 87300, e-mail sales@kcl.de, Método de ensaio: EN374

Se for utilizado em solução, ou misturado com outras substâncias, e sob condições que diferem da EN 374, contactar o fornecedor de luvas da CE. Esta recomendação é apenas desejável e deve ser avaliada por um responsável de segurança e higiene industrial familiarizado com a situação específica de utilização pretendida pelos nossos clientes. Não deve ser interpretado como uma oferta de aprovação para qualquer cenário de uso específico

Protecção do corpo

Fato completo de protecção para produtos químicos, O genero de equipamento de protecção deve ser escolhido de acordo com a concentração e a quantidade da substância perigosa no lugar de trabalho.

Protecção respiratória

Nos casos em que a avaliação de risco mostrar que os respiradores purificadores do ar são apropriados, use um respirador de partículas do tipo N100 (E.U.A.) ou cartuchos de respiração do tipo P2 (EN 143) como apoio a controlos de engenharia. Se o respirador for o único meio de protecção, usa um respirador de ar de cobertura facial total. Use respiradores e componentes testados e aprovados por normas governamentais apropriadas, tais como as NIOSH (E.U.A.) ou CEN (UE).

Controlo da exposição ambiental

Prevenir dispersão ou derramamento ulterior se for mais seguro assim. Não permitir a entrada do produto no sistema de esgotos.

SECÇÃO 9: Propriedades físicas e químicas

9.1 Informações sobre propriedades físicas e químicas de base

- | | |
|------------|----------------------------------|
| a) Aspecto | Forma: cristalino
Cor: branco |
| b) Odor | dados não disponíveis |

c) Limiar olfactivo	dados não disponíveis
d) pH	dados não disponíveis
e) Ponto de fusão/ponto de congelação	Ponto/intervalo de fusão: 67 - 70 °C - lit.
f) Ponto de ebulição inicial e intervalo de ebulição	dados não disponíveis
g) Ponto de inflamação	não aplicável dados não disponíveis
h) Taxa de evaporação	dados não disponíveis
i) Inflamabilidade (sólido, gás)	dados não disponíveis
j) limites de inflamabilidade superior / inferior ou explosivas	Limite de explosão, superior: 36 %(V) Limites de explosão, inferior: 6,7 %(V)
k) Pressão de vapor	dados não disponíveis
l) Densidade de vapor	dados não disponíveis
m) Densidade relativa	dados não disponíveis
n) Hidrossolubilidade	dados não disponíveis
o) Coeficiente de partição n-octanol/água	dados não disponíveis
p) Temperatura de auto-ignição	dados não disponíveis
q) Temperatura de decomposição	dados não disponíveis
r) Viscosidade	dados não disponíveis
s) Propriedades explosivas	dados não disponíveis
t) Propriedades comburentes	dados não disponíveis

9.2 Outra informação de segurança
dados não disponíveis

SECÇÃO 10: Estabilidade e reactividade

10.1 Reactividade

dados não disponíveis

10.2 Estabilidade química

Estável sob as condições recomendadas de armazenamento.

10.3 Possibilidade de reacções perigosas

dados não disponíveis

10.4 Condições a evitar

Ar Evitar a humidade.

10.5 Materiais incompatíveis

Agentes oxidantes fortes, Ácidos fortes

10.6 Produtos de decomposição perigosos

Outros produtos de decomposição perigosos - dados não disponíveis
Em caso de incêndio: veja-se secção 5

SECÇÃO 11: Informação toxicológica

11.1 Informações sobre os efeitos toxicológicos

Toxicidade aguda

DL50 Oral - ratazana - 34 - 50 mg/kg

dados não disponíveis

Dérmico: dados não disponíveis

Corrosão/irritação cutânea

dados não disponíveis

Lesões oculares graves/irritação ocular

dados não disponíveis

Sensibilização respiratória ou cutânea

dados não disponíveis

Mutagenicidade em células germinativas

dados não disponíveis

Carcinogenicidade

IARC: Nenhum componente deste produto presente a níveis maiores ou iguais a 0.1% é identificado como carcinogénio provável, possível ou confirmado pelo IARC.

Toxicidade reprodutiva

dados não disponíveis

Toxicidade para órgãos-alvo específicos - exposição única

dados não disponíveis

Toxicidade para órgãos-alvo específicos - exposição repetida

dados não disponíveis

Perigo de aspiração

dados não disponíveis

Informação adicional

RTECS: dados não disponíveis

Tosse, Respiração superficial, Dor de cabeça, Náusea, Vômitos

SECÇÃO 12: Informação ecológica

12.1 Toxicidade

dados não disponíveis

12.2 Persistência e degradabilidade

dados não disponíveis

12.3 Potencial de bioacumulação

dados não disponíveis

12.4 Mobilidade no solo

dados não disponíveis

12.5 Resultados da avaliação PBT e mPmB

A valoração de PBT / mPmB não está disponível já que a avaliação de segurança química não é necessária / não se realizou

12.6 Outros efeitos adversos

dados não disponíveis

SECÇÃO 13: Considerações relativas à eliminação

13.1 Métodos de tratamento de resíduos

Produto

Propor a entrega de soluções excedentes e não recicláveis a uma empresa idónea de tratamento de resíduos. Dissolver ou misturar o material com um solvente combustível e queimar em incinerador químico equipado com pós-combustor e purificador de gases.

Embalagens contaminadas

Eliminar como produto Não utilizado.

SECÇÃO 14: Informações relativas ao transporte

14.1 Número ONU

ADR/RID: 3423

IMDG: 3423

IATA: 3423

14.2 Designação oficial de transporte da ONU

ADR/RID: HIDRÓXIDO DE TETRAMETILAMÓNIO, SÓLIDO

IMDG: TETRAMETHYLAMMONIUM HYDROXIDE, SOLID

IATA: Tetramethylammonium hydroxide, solid

14.3 Classes de perigo para efeitos de transporte

ADR/RID: 8

IMDG: 8

IATA: 8

14.4 Grupo de embalagem

ADR/RID: II

IMDG: II

IATA: II

14.5 Perigos para o ambiente

ADR/RID: não

IMDG Marine pollutant: no

IATA: no

14.6 Precauções especiais para o utilizador

dados não disponíveis

SECÇÃO 15: Informação sobre regulamentação

Esta folha de dados de segurança obedece aos requerimentos da Regulamento (CE) No. 1907/2006

15.1 Regulamentação/legislação específica para a substância ou mistura em matéria de saúde, segurança e ambiente

dados não disponíveis

15.2 Avaliação da segurança química

Para este produto não se realizou uma avaliação de segurança química

SECÇÃO 16: Outras informações

Texto integral das declarações H referidas nos parágrafos 2 e 3.

Acute Tox.

Toxicidade aguda

H300

Mortal por ingestão.

H311

Tóxico em contacto com a pele.

H314

Provoca queimaduras na pele e lesões oculares graves.

Skin Corr.

Corrosão cutânea

Texto integral das frases R referidas nos pontos 2 e 3

T

Tóxico

R24/25

Tóxico em contacto com a pele e por ingestão.

R34

Provoca queimaduras.

Outras informações

Direitos exclusivos, 2013, da Sigma-Aldrich Co. LLC. Permissão concedida para fazer número ilimitado de cópias em papel, somente para uso interno.

Acredita-se que as informações acima estejam correctas, embora não pretendam ser totalmente abrangentes, devendo ser usadas apenas como um guia. A informação contida neste documento esta baseada no presente estado do nosso conhecimento e é aplicável às precauções de segurança

apropriadas para o produto. Não representa nenhuma garantia das propriedades do produto. A Corporação Sigma-Aldrich e as suas companhias afiliadas, não responderão por nenhum dano resultante do manuseio ou do contato com o produto acima. Consultar www.sigma-aldrich.com e/ou o verso da factura ou nota que acompanha o produto para tomar conhecimento dos termos adicionais e condições de venda.
