

ESTUDO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DO COMPLEXO $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ NA METÁTESE/ISOMERIZAÇÃO DE OLEFINAS DE ALILBENZENOS SUBSTITUÍDOS

Alexandre D. Pereira^a, Aline A. C. França^b, Adny G. O. Viana^c, Beatriz S. Silva^c, Roseane S. S. de Carvalho^c, José A. de Sousa^a, Eliada A. da Silva^d, Benedito S. Lima Neto^d, José M. E. de Matos^{a,*} e José Luiz S. Sá^{b,}

^aDepartamento de Química, Universidade Federal do Piauí (UFPI), 64049-550 Teresina – PI, Brasil

^bUniversidade Estadual do Maranhão (UEMA), 65055-310 São Luís – MA, Brasil

^cUniversidade Estadual do Piauí (UESPI), 64002-150 Teresina – PI, Brasil

^dDepartamento de Química e Física Molecular, Instituto de Química, Universidade de São Paulo (USP), 13560-970 São Carlos – SP, Brasil

Recebido: 25/04/2025; aceito: 22/09/2025; publicado online: 27/10/2025

STUDY OF THE CATALYTIC ACTIVITY OF THE $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$ COMPLEX IN THE METATHESIS/ISOMERIZATION OF SUBSTITUTED ALLYLBENZENE OLEFINS. $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$ (PCM) was applied for the first time as a precursor in the transformation of three substituted allylbenzenes: methyleugenol (ME), eugenol (EU), and estragole (EST). ME and EU were mixed in chloroform with the PCM complex, and 5 μL of ethyl diazoacetate (EDA) was added. The reaction was stirred for 72 h at 50 °C, with cat:sub (catalyst:substrate) ratios of 1:100 or 1:10 mol. For EST, the same conditions were applied, but only the 1:100 mol cat:sub ratio was studied. The final reaction mixtures were analyzed by ^1H NMR (nuclear magnetic resonance), with peaks properly assigned to the corresponding compounds. The integration values of the peaks were used to quantify the relative amounts of products concerning the remaining substrate. The compounds iso-ME and iso-EU were synthesized with yields of approximately 70% at a 1:100 mol cat:sub ratio. At a 1:10 mol ratio, iso-ME yields remained constant, whereas iso-EU yields decreased to approximately 10%. The compounds bis-ME and bis-EU were also observed, with yields of < 10 and 18%, respectively, under the best conditions. Studies with EST were conducted to understand the yield reduction of iso-EU at a 1:10 mol ratio, correlating this phenomenon with the equilibrium of the isomerization mechanism.

Keywords: ruthenium; olefin isomerization; olefin metathesis; catalysis.

INTRODUÇÃO

O termo “catalisador” é usado para descrever um composto que acelera a taxa de uma reação química, aumentando a quantidade de produto formado por unidade de tempo, sem alterar a energia livre de Gibbs da reação (ΔG). Esse processo é conhecido como catálise, e o termo foi usado pela primeira vez em 1836 por Jacob Berzelius. Esses compostos são classificados em homogêneos e heterogêneos,¹⁻⁶ e tal distinção remete-se a fase em que o catalisador se encontra. Quando atuar na mesma fase em que a reação ocorre, os catalisadores são homogêneos e quando em uma fase diferente, os catalisadores são do tipo heterogêneos.

Duas reações químicas com amplo destaque nas últimas décadas são a metátese e isomerização de olefinas,⁴⁻¹² processos que são eficientes quando os catalisadores apresentam alta taxa de conversão de substrato e seletividade.

A metátese de olefinas⁴⁻¹⁰ apresentou grande importância no meio científico e industrial a partir do desenvolvimento de catalisadores eficientes, e a partir da elucidação do mecanismo reacional, culminando em 2005 com o Prêmio Nobel de Química para os seus principais pesquisadores Y. Chauvin, R. H. Grubbs e R. R. Schrock. No entanto, muitos catalisadores apresentam sensibilidade à umidade e tipo de solvente utilizado nas reações. O mecanismo da reação de metátese envolve um metalociclobutano como espécie intermediária chave para o rearranjo reversível das olefinas. As quatro etapas propostas são: coordenação da olefina ao centro metálico do complexo carbênico, cicloadição [2 + 2]

formando o intermediário metalociclobutano, cicloreversão e dissociação da olefina.¹³⁻¹⁸

Outra classe de compostos que apresenta alta conversão de substrato em produto de metátese de olefinas é a dos pré-catalisadores, ou catalisadores; compostos que formam a espécie ativa metal-carbeno *in situ*.¹³⁻¹⁶ Esses iniciadores são eficientes e mais baratos que os catalisadores comerciais bem definidos, tornando-se uma linha de pesquisa promissora na área de catálise.

As reações de isomerização podem acontecer a partir da ação de iniciadores destinados à metátese de olefinas, sendo uma reação paralela interferente, ou podem ampliar o campo de estudo a partir da quantificação dos produtos e constatação que o isômero é o produto principal. O mecanismo conhecido iniciado por complexos metáliticos^{11,12} acontece a partir de um metal-hidreto formado *ex situ*, ou *in situ*,¹⁹⁻²¹ a partir da abstração de um hidrogênio do substrato.

A avaliação de todos esses parâmetros, especialmente a relação entre isomerização e metátese de olefinas é o ponto principal deste trabalho, considerando a aplicação inédita do complexo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ na modificação do metileugenol (ME), eugenol (EU) e estragol (EST) como substratos (Figura 1). Esses compostos são substâncias pertencentes à classe dos fenilpropanóides derivados de aldeídos cinâmicos, uma classe de compostos conhecidos por sua grande diversidade estrutural e funções biológicas importantes. Estudos biológicos e farmacológicos do estragol relatam sua atividade antifúngicas, antibacteriana e anti-inflamatória; também é muito empregado em aromaterapia e como agente aromatizante nas indústrias farmacêutica, cosmética e alimentícia.¹⁹⁻²³ O metileugenol (4-alil-1,2-dimetoxibenzeno) é encontrado em óleos essenciais de diversas plantas, especialmente em espécies aromáticas; pode ser extraído principalmente do manjericão-doce (*Ocimum basilicum*).

*e-mail: jmementos@ufpi.edu.br

Editor Associado responsável pelo artigo: Eduardo H. S. Sousa

O ME desempenha um papel importante na natureza, agindo como um atrativo para polinizadores e um repelente contra predadores em diferentes espécies vegetais.^{24,25} O eugenol (2-metoxi-4-(2-propenil)fenol), é extraído de óleos essenciais como o do cravo-da-índia (*Syzygium aromaticum*) e pertencente à família *Myrtaceae*. O EU destaca-se por suas propriedades antimicrobianas e antissépticas, e estudos recentes apontam o eugenol como conservante natural na indústria alimentícia, funcionando como uma barreira contra microrganismos sem os efeitos adversos associados a conservantes sintéticos.^{26,27} Além disso, estudos indicam que ele possui potencial anticancerígeno, demonstrando seletividade contra células tumorais em modelos experimentais.

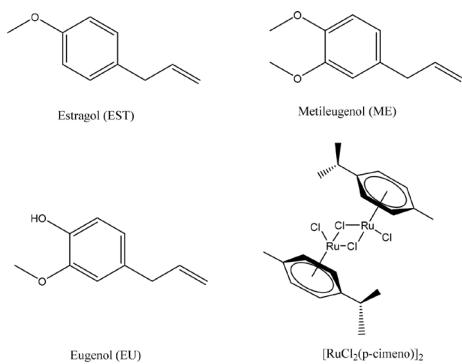


Figura 1. Representação estrutural dos substratos e do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais e reagentes

Estragol (99%), metileugenol (99%), eugenol (99%), etil vinil éter (99%), etil diazoacetate (EDA), foram adquiridos da Sigma-Aldrich; clorofórmio deuterado (CDCl_3) da Dinâmica; nitrogênio (N_2) com 5,0 de pureza da W. Martins.

Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$

O *p*-terpeno (23 mL, 0,13 mol, 90%) foi adicionado a uma solução de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (5,02 g, 19,2 mmol) em etanol (200 mL) e aquecido sob refluxo por 24 h. Após reduzir o volume a vácuo a um terço do volume original (1:3), a solução foi armazenada no congelador (-20°C). Um precipitado vermelho foi formado e, em seguida, filtrado, lavado com éter dietilico gelado e seco a vácuo para obter um pó cristalino vermelho. O sólido apresentou rendimento de 92% (5,39 g, 8,81 mmol). A caracterização está de acordo com a literatura. Análise elementar (CHN): $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{Cl}_4\text{Ru}_2$, experimental: C 39,35%, H 4,60%, Cl 23,05%; calculado: C 39,22%, H 4,61%, Cl 23,16%; RMN ^1H (500,23 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ 1,28 (d, 12H, 3J (1H,1H) 6,84 Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2,16 (s, 6H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 2,92 (sept, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 5,34 (d, 3J (1H,1H) 5,56 Hz, 4H, $\eta_6\text{-C}_6\text{H}_4$), 5,47 (d, 3J (1H,1H) 5,56 Hz, 4H, $\eta_6\text{-C}_6\text{H}_4$) ppm.

Procedimento geral de metátese/isomerização

Todas as reações foram realizadas e manipuladas sob atmosfera de nitrogênio (N_2). Em um balão de fundo redondo de 50 mL, o $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$ (0,001 g) adicionou-se $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$ (0,001 g) a uma solução de 10 mL de clorofórmio contendo ME (0,03 mL), EU (0,025 mL) ou EST (0,025 mL), juntamente com 5 μL de etil diazoacetato (EDA). A mistura permaneceu em banho de óleo sob agitação constante por 72 h. A proporção catalisador:substrato

(cat:sub) adotada foi de 1:100 e 1:10 mol. O balão de reação foi conectado a um condensador de refluxo com água gelada. As reações foram realizadas a 50°C . Ao final do tempo estipulado, foram adicionadas 3 gotas de etil vinil éter, que atua como terminador da reação.

Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

As análises de RMN de ^1H foram realizadas no equipamento Bruker DRX-400 ou Bruker DRX-500, em clorofórmio deuterado (CDCl_3). Este equipamento pertence ao Instituto de Química de São Carlos (IQSC-USP) e encontra-se na Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 apresenta os espectros de RMN de ^1H do metileugenol (ME) e eugenol (EU) em CDCl_3 , compostos utilizados nos ensaios catalíticos com $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$ (PCM) como iniciador.

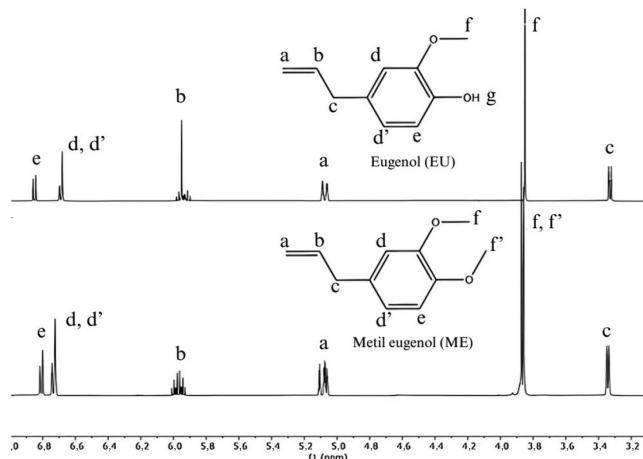


Figura 2. Espectros de RMN de ^1H do eugenol (EU) e metileugenol (ME) puros em CDCl_3

Para observar o consumo do substrato e a formação dos produtos principais a partir das reações com ME e EU, destaca-se os picos a, b, c, g, j e k dos espectros de RMN que são apresentados mais adiante. Ao pico a atribuiu-se 2,0 unidades de integração (UI), uma vez que o mesmo só pode ser observado no substrato, os demais picos foram analisados como indícios da formação do iso-ME e iso-EU, Figura 3, (pico g em cerca de 2,00 ppm), produtos da isomerização dos substratos. Para a confirmação dos produtos de metátese, bis-ME e bis-EU, foi analisado o pico j, localizado em aproximadamente 3,80 ppm (Figura 3), produtos da metátese de olefinas do ME e EU. Em adição, o bis-(iso-EU-EU), produto da metátese observado a partir da reação entre EU e iso-EU foi analisado pelo pico k em cerca de 3,60 ppm. Não se descarta a formação de outros produtos, considerando picos com menores intensidades no espectro.

A Figura 3 apresenta as propostas das estruturas dos produtos, baseada nos mecanismos gerais de isomerização e metátese de olefinas, bem como em resultados das ações de outros catalisadores para as moléculas estudadas neste trabalho.¹³⁻¹⁵

No cálculo da porcentagem do produto da isomerização, considerou-se o somatório das áreas do produto remanescente com o do iso-ME 100%, relacionando com a área apenas do isômero. Nas reações com ME na razão igual a 1:100 mol (Figura 4a), observa-se majoritariamente o pico g, com 4,24 UI, correspondente à relação

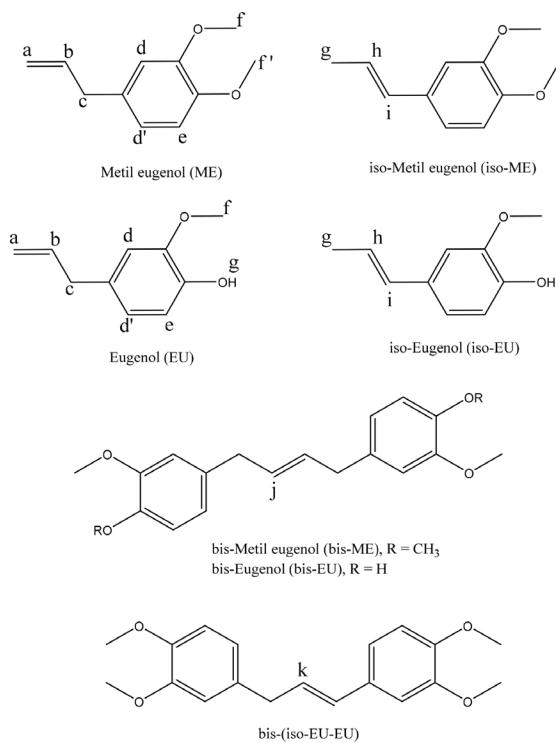


Figura 3. Estruturas das moléculas de metileugenol (ME), eugenol (EU) e proposta dos produtos a partir das reações de isomerização (iso-ME e iso-EU) e metátese de olefinas (bis-ME, bis-EU e bis-(iso-EU-EU))

percentual com o substrato de 68% de iso-ME. No entanto o pico c, esperado ser menor que 2 UI devido à formação do produto isomérico, aumentou cerca de 0,7 UI, o que é indício da formação de traço do bis-ME no processo. Nas reações com ME, razão 1:100 mol, o comportamento foi semelhante, no entanto, mais iso-ME foi observado em relação ao substrato remanescente, cerca de 72% (Figura 4). Os resultados com ME demonstram que o complexo PCM é sensível à variação de proporção, sendo mais ativo em razões com maior quantidade de PCM por quantidade de ME.

A Tabela 1 apresenta os valores das integrações dos picos dos espectros de RMN de ^1H das misturas reacionais de PCM com ME (Figura 4) e EU (Figura 5), após adição do terminador etil vinil éter que reage com o catalisador, em um mecanismo similar ao da metátese de olefinas gerando uma espécie inerte.^{4,7,8} As reações ocorreram por 72 h, com razão cat:sub iguais a 1:100 e 1:10 mol. Em todos os ensaios foram adicionados 5 μL de etil diazoacetato (EDA); afim de proporcionar a formação da ligação Ru=CHR, espécie ativa para a reação de metátese de olefinas (uma ilustração do mecanismo de formação do carbeno metálico, que será apresentado mais adiante).

Outros catalisadores com espécie ativa gerada *in situ* a partir da reação com EDA, inclusive em diferentes tipos de metátese de olefinas, como ROMP (*ring opening metathesis polymerization*) por exemplo, apresentaram variações consideráveis em suas atividades em função da variação da razão cat:sub. Sousa *et al.*,²⁸ utilizando pré-catalisadores a base de Ru com aminas e fosfinas como ligantes anciliares, estudaram a ação desses complexos em reações metátese de olefinas do ME em presença de EDA. Observaram formação de produtos diméricos do ME e do ME com iso-ME,^{13,14} bem como isomerização do substrato.^{13,14} As porcentagens dos compostos na mistura também mudaram com a variação da razão cat:sub.²⁸⁻³⁰ Esses mesmos catalisadores tiveram suas atividades melhoradas em reações de ROMP de norborneno e norbornadieno, em função da variação da razão cat:sub. Na literatura discute-se efeitos entrópicos, aumento da viscosidade, efeito quelante e efeitos competitivos relacionados à

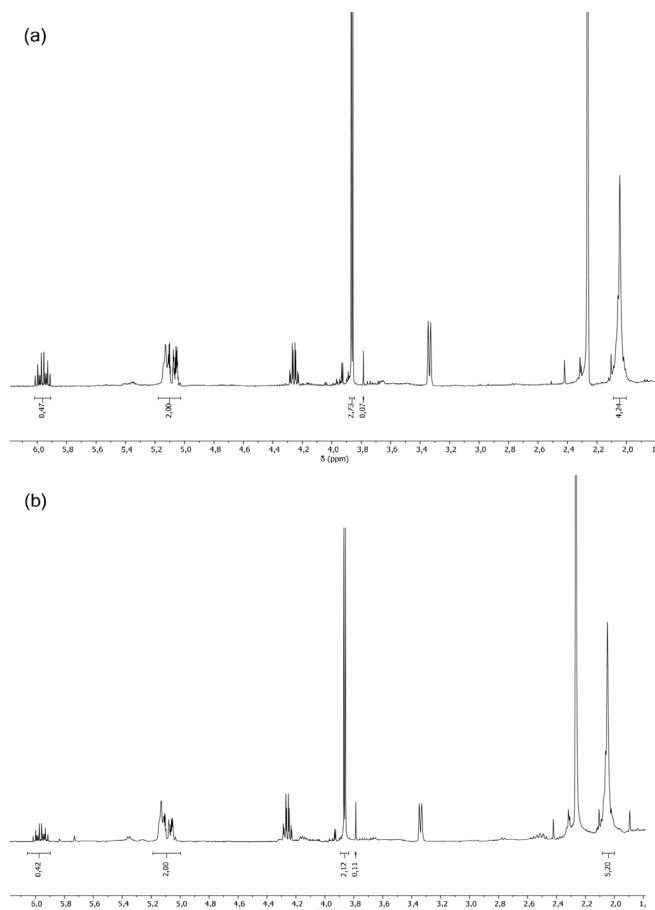


Figura 4. Espectros de RMN de ^1H das misturas reacionais ME com PCM, nas razões sub:cat de 1:100 mol (a) e 1:10 mol (b), por 72 h, em CDCl_3 , respectivamente

Tabela 1. Valores da área de integração dos picos dos espectros de RMN de ^1H , para ME e EU puros, e para as misturas reacionais com PCM, nas razões sub:cat de 1:100 e 1:10 mol, por 72 h

Pico (δ / ppm)						
a* (5,08)	b (5,97)	c (3,86)	g (2,05)	j (3,79)	k (3,66)	
Unidades de integração (UI)						
Substrato	ME					
Puro	2,00	1,00	2,00	–	–	–
1:100 mol	2,00	0,47	2,73	4,24	0,07	–
1:10 mol	2,00	0,42	2,12	5,20	0,11	–
Substrato	EU					
Puro	2,00	1,00	2,00	–	–	–
1:100 mol	2,00	0,44	0,99	5,34	0,44	–
1:10 mol	2,00	0,98	2,79	0,19	0,32	0,16

*Valor normatizado em 2,0 UI. O pico em 2,27 ppm refere-se ao padrão interno *O*-xileno. ME: metileugenol; EU: eugenol.

razão entre o substrato e o catalisador. Mas, de uma maneira geral, entende-se que é uma variável de sistema útil para as otimizações das reações e entendimento dos processos.

Os espectros de RMN de ^1H das misturas reacionais finais dos estudos com EU, nas razões cat:sub 1:100 e 1:10 mol, por 72 h, são apresentados nas Figuras 5a e 5b. Os valores das integrações dos picos analisados para averiguar a formação de produtos constam na Tabela 1.

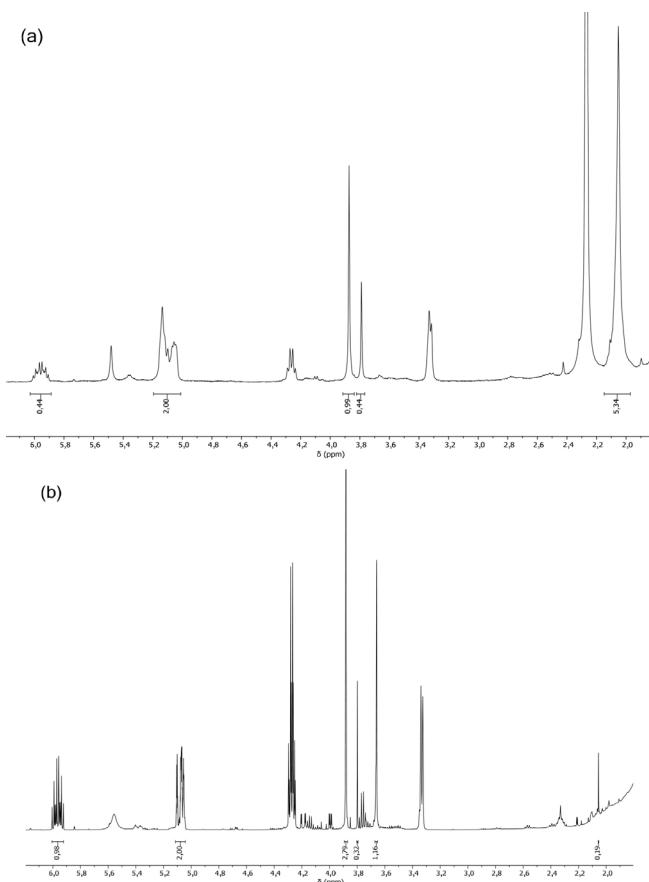


Figura 5. Espectros de RMN de ^1H das misturas reacionais EU com PCM, nas razões sub:cat de 1:100 mol (a) e 1:10 mol (b), por 72 h, em CDCl_3

Nas reações com EU na razão de 1:100 mol, observa-se comportamento diferente dos estudos com ME na mesma proporção, o pico b diminuiu em relação ao esperado (2 UI) e os picos g e j são maiores, relativamente ao substrato remanescente nas misturas. Esses últimos apresentam valores de integração de cerca de 5,34 e 0,44, respectivamente, enquanto com o ME foram cerca de 4,24 e 0,07 (Tabela 1). Os valores de porcentagem relativa para o iso-EU e bis-EU foram cerca de 73 e 18%, respectivamente. No entanto, o maior destaque está nas análises dos resultados para razão 1:10 mol (Figura 5b), onde sofre apenas uma pequena diminuição de valor, em relação ao esperado, corroborando o valor de g e j de 0,19 e 0,32 UI, respectivamente, indicando menos formação de iso-EU e bis-EU. Atribuiu-se k à formação de um novo produto de metátese, a partir da reação do EU com seu isômero, reação já observada em outros trabalhos.²⁸ O destaque para região do espectro com os picos j e k é apresentado na Figura 6.

O PCM apresentou queda abrupta em sua atividade com EU nos experimentos com razão cat:sub de 1:10 mol, observou-se iso-EU com cerca de 9% de rendimento relativo ao EU na mistura. Porém a porcentagem de bis-EU foi de 13% e a de bis-(iso-EU-EU) foi de 7%, somando cerca de 20% de produto de metátese.

O mecanismo de isomerização que ocorre com catalisadores como PCM tem como espécie ativa um metal-hidreto, formado *in situ*.^{11,12} O hidrogênio abstruído do substrato olefínico pelo complexo retorna à molécula (Figura 7, etapa 2), formando o produto isomérico. Os resultados indicam que o hidrogênio desprotonado do EU ($\text{Ar}-\text{OH}$), em situações de menor quantidade de EU desloca o equilíbrio no sentido de manter o M-H formado, competindo com a coordenação da ligação dupla olefínica (etapa 1). Possivelmente na razão 1:100 mol, o excesso do substrato favoreça a reação no sentido de formação do

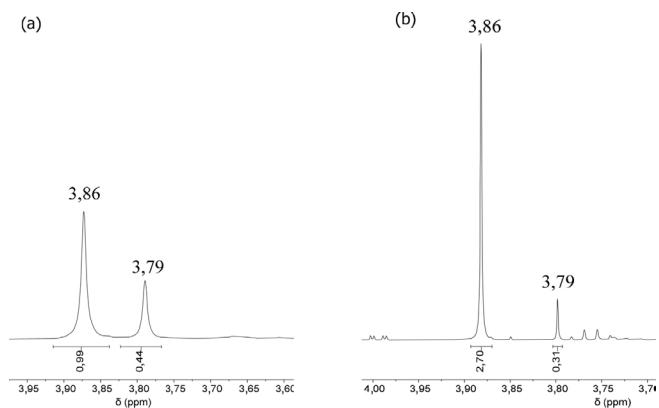
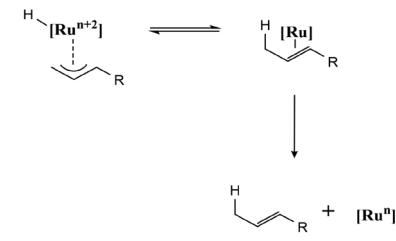


Figura 6. Destaque da faixa dos espectros RMN de ^1H dos produtos de metátese a partir das misturas reacionais EU com PCM, nas razões sub:cat de 1:100 mol (a) e 1:10 mol (b), por 72 h, em CDCl_3

Etapa 1



Etapa 2



Produto da isomerização

Figura 7. Mecanismo proposto para a isomerização de alcenos catalisada por complexo de rutênio

produto, considerando que a competição pelo sítio de coordenação seja favorável para a olefina; analisando exclusivamente o EU em razões cat:sub diferentes.

Para avaliar o efeito de deslocamento eletrônico causado pelo grupo OH ($\text{Ar}-\text{OH}$) do EU, estragol (EST) foi utilizado na razão em que a reação com EU apresentou maior rendimento de iso-EU, razão cat:sub de 1:100 mol (Figura 8).

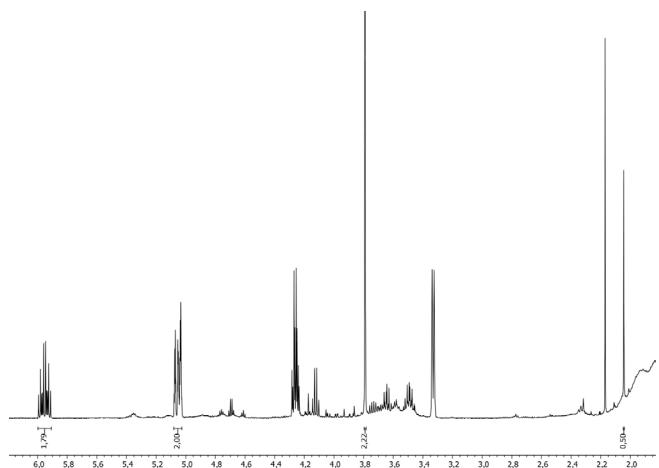


Figura 8. Espectro de RMN de ^1H da mistura reacional de EST com PCM, na razão sub:cat de 1:100 mol, por 72 h, em CDCl_3

Os resultados com EST revelaram um sistema mais inerte em comparação com EU, com cerca de 9% iso-EST (Tabela 2), demonstrando que é necessária maior acidez no sistema, para favorecimento da etapa de coordenação da olefina. Considerando as três moléculas estudadas para análise do processo de isomerização, entende-se que dois parâmetros devem ser visualizados, a acidez na ligação dupla olefínica e o equilíbrio a partir da desprotonação do hidrogênio do EU. Não se observou o pico j, referente a um possível produto de metátese do EST.

No Material Suplementar deste artigo encontra-se o estudo teórico computacional utilizando a metodologia da teoria do funcional de densidade (DFT) para identificar que substratos possuem maior preferência de doar ou aceitar prótons e, consequentemente, identificar o substrato mais ácido entre ME, EU e EST. Segundo a teoria ácido-base de Brønsted-Lowry, um ácido é toda espécie química capaz de doar um ou mais prótons e uma base é qualquer espécie química capaz de aceitar prótons. Sendo assim, comparar os substratos, simulando a doação e acepção de um próton é útil na identificação de qual espécie química é mais básica ou mais ácida. No estudo, inicialmente adicionou-se um próton a um dos substratos e buscando-se avaliar se este apresentava tendência a reter o próton (sendo então a espécie mais básica) ou se doaria para um segundo substrato, sendo então a espécie mais ácida das dos dois substratos simulados. Para esta comparação, apesar de ser mostrado nas reações os calores de formação (ΔH) e a energia livre de Gibbs (ΔG), o ΔG foi utilizado como preferência de definição de qual espécie tende a ficar com o próton. Todos os valores de ΔH e ΔG são calculados em kcal mol⁻¹.

Tabela 2. Valores da área de integração dos picos dos espectros de RMN de 1H , para EU e EST, e para as misturas reacionais com PCM, na razão sub:cat de 1:100 mol, por 72 h

Substrato	Pico (δ / ppm)				
	a* (5,08)	b (5,97)	c (3,86)	g (2,05)	j (3,79)
	Unidades de integração (UI)				
EU					
1:100	2,00	0,44	0,99	5,34	0,44
EST					
1:100	2,00	1,67	1,73	0,19	
1:100**	2,00	0,96	1,51	0,09	6,02

*Valor normatizado em 2,0 UI; **valores obtidos com catalisador de Grubbs de 2^a geração (G2); EU: eugenol; EST: estragol.

Procedeu-se um experimento com o catalisador de Grubbs de 2^a geração (G2) como catalisador na metátese de olefinas do EST, por 72 h com razão cat:sub de 1:100, sem adição de EDA (Tabela 2). Destaca-se o valor do pico j, que não havia sido observado com PCM como catalisador. A relação entre a espécie dimérica, produto de metátese de olefinas, do EST com o substrato na mistura foi de 75%. Apesar do centro metálico de Ru(II) no PCM e G2, a sintonia eletrônica promovida pelos ligantes anciliares no catalisador de 2^a geração de Grubbs promoveu a metátese de olefinas mais ácidas, caracterizando o PCM como menos ativos para EST.

O complexo PCM apresentou atividade branda para metátese de olefinas, com destaque para a reação com EU com razão cat:sub de 1:100 mol. Portanto, comprova-se que a espécie ativa para metátese de olefinas metal-carbeno, M=CHR, a partir da reação com EDA foi formada. Por outro lado, houve competição com a formação do metal-hidreto e isomerização das olefinas. Interessante destacar que a atividade aumentou para o EU, em relação ao ME, possivelmente relacionado ao aumento da acidez na ligação dupla

olefínica, favorecendo a retrodoação e a metátese. Com base no mecanismo de metátese (Figura 9), o ligante *p*-cimeno (LP) exerce grande impedimento estérico, o que dificulta a segunda etapa da reação, a formação do metal-carbeno a partir da molécula inicial do substrato.

Etapa de formação do carbeno

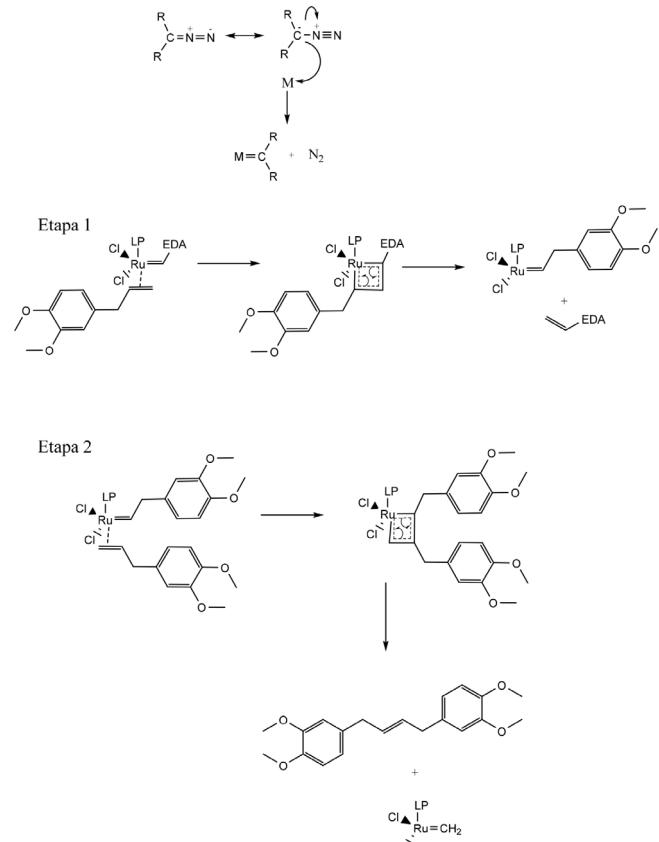


Figura 9. Esquema representativo da coordenação *cis*-posicionada da olefina catalisada pelo $[RuCl_2(p\text{-cimeno})]_2$

A coordenação *trans*-posicionada da segunda molécula de substrato implicaria em um menor impedimento estérico, no entanto, como demonstrado na Figura 10, o processo seria improutivo formando os mesmos compostos iniciais. Esse tipo de interpretação já é apresentada na literatura,³⁰ com destaque para o posicionamento de entrada e coordenação de substratos nesse tipo de reação.

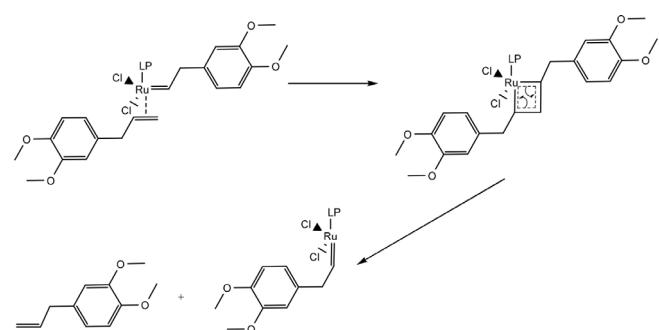


Figura 10. Esquema representativo da coordenação *trans*-posicionada da olefina catalisada pelo $[RuCl_2(p\text{-cimeno})]_2$. Ocorre a ativação do precursor e a formação do intermediário metalocíclico e regeneração dos mesmos compostos iniciais

CONCLUSÕES

O complexo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ foi usado pela primeira vez como iniciador frente aos benzilidenos substituídos metileugenol e eugenol, comparados ao estragol nas melhores condições reacionais. Observaram-se produtos a partir de reações de metátese e isomerização de olefinas, analisadas e mensuradas via RMN de ^1H e discutidos em função das características do substrato e do iniciador. A principal variável do estudo foi a razão catalisador:substrato de 1:100 ou 1:10 mol.

Observou-se prevalência dos produtos de reações de isomerização do metileugenol e eugenol, especialmente nas reações com catalisador:substrato de 1:100 mol, apesar da formação de produtos diméricos de metátese de olefinas. Quando estragol foi utilizado com substrato, mais produto de metátese foi notado.

Duas principais variáveis podem caracterizar o sistema: (i) a competição do hidrogênio desprotonado do EU na formação da espécie M–H, relacionada às reações de isomerização; e (ii) a acidez dos hidrogênios olefínicos, para tanto, utilizou-se o estragol para comparação. Pode-se concluir que, a acidez é a característica mais importante na definição do tipo de produto que será prioritário na reação; produto isomérico ou dimérico, via metátese de olefinas.

MATERIAL SUPLEMENTAR

O material suplementar desse trabalho está disponível em <http://quimicanova.sbj.org.br/>, na forma de arquivo PDF, com acesso livre.

DECLARAÇÃO DE DISPONIBILIDADE DE DADOS

Todos os dados utilizados e analisados durante o desenvolvimento desta pesquisa estão integralmente disponíveis no corpo do texto, tabelas, figuras, e/ou anexos deste trabalho. Não há dados adicionais a serem disponibilizados.

CONTRIBUIÇÕES DO AUTOR

Alexandre D. Pereira foi responsável por conceituação; redação de rascunho original; Aline A. C. França por redação (revisão e edição); Adny G. O. Viana por investigação; Beatriz S. Silva por investigação; Roseane S. S. de Carvalho por investigação; José A. de Sousa por curadoria de dados; Eliada A. da Silva por análise formal; Benedito S. Lima Neto por análise formal; José Luiz S. Sá por administração de projetos, redação (revisão e edição); José M. E. de Matos por administração de projetos, redação (revisão e edição).

REFERÊNCIAS

- International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC); *Compendium of Chemical Terminology*, electronic version; Blackwell Scientific Publications: Oxford, 1996. [Link] acessado em outubro 2025
- Parshall, G. W.; Ittel, S. D.; *Homogeneous Catalysis: The Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes*, 2nd ed.; John Wiley & Sons: New York, 1992. [Link] acessado em outubro 2025
- Dumesic, J. A.; Huber, G. W.; Boudart, M. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis*; Ertl, G.; Knözinger, H.; Schüth, F.; Weitkamp, J., eds.; Weinheim: Wiley-VCH, 2008, ch. 1.1.
- Bielawski, C. W.; Benitez, D.; Grubbs, R. H.; *Science* **2002**, 297, 2041. [Crossref]
- Slugovc, C.; *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 1283. [Crossref]
- Fürstner, A.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 2794. [Crossref]
- Hoveyda, A. H.; Zhugralin, A. R.; *Nature* **2007**, 450, 243. [Crossref]
- Grubbs, R. H.; Chang, S.; *Tetrahedron* **1998**, 54, 4413. [Crossref]
- Fürstner, A.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 3012. [Crossref]
- Grubbs, R. H.; Miller, S. J.; Fu, G. C.; *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 446. [Crossref]
- Dominik, M.; Ohlmann, D. M.; Tschauder, N.; Stockis, J. P.; Gooßen, K.; Dierker, M.; Gooßen, L. J.; *J. Am. Chem Soc.* **2012**, 134, 13716. [Crossref]
- Higman, C. S.; Plais, L.; Fogg, D. E.; *ChemCatChem* **2013**, 5, 3548. [Crossref]
- Vieira, V. B.; Silva, E. A.; Carvalho Junior, V. P.; Lima-Neto, B. S.; Sá, J. L. S.; *Quim. Nova* **2020**, 43, 24. [Link] acessado em outubro 2025
- Fernandes, K. A.; França, A. A. C.; Costa, A. K. B.; Silva, E. A.; Lima-Neto, B. S.; Batista, N. C.; Sá, J. L. S.; *Quim. Nova* **2022**, 45, 777. [Link] acessado em outubro 2025
- Franca, A. A. C.; Silva, E. A.; Lima Neto, B. S.; Carvalho-Junior, V. P.; Matos, J. M. E.; Sá, J. L. S.; *Kinet. Catal.* **2023**, 64, 765. [Crossref]
- Matos, J. M. E.; Batista, N. C.; Carvalho, R. M.; Santana, S. A. A.; Puzzi, P. N.; Sanches, M.; Lima-Neto, B. S.; *Quim. Nova* **2007**, 30, 431. [Link] acessado em outubro 2025
- Bielawski, C. W.; Grubbs, R. H.; *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32, 1. [Crossref]
- Schrock, R. R.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 3748. [Crossref]
- Leal, B. C.: *Isomerização do Estragol sob Condições Homogêneas e Bifásicas: Uma Reação Catalítica Simples com uma Cinética Complexa*; Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, 2016. [Link] acessado em outubro 2025
- Bilel, H.; Hamdi, N.; Fischmeister, C.; Bruneau, C.; *ChemCatChem* **2020**, 12, 5000. [Crossref]
- Park, S.; Kim, H.; Bang, M.; Um, B. H.; Cha, J. W.; *Appl. Biol. Chem.* **2024**, 67, 69. [Crossref]
- European Medicines Agency; *Public Statement on the Use of Herbal Medicinal Products Containing Estragole*, Amsterdam, 2014. [Link] acessado em outubro 2025
- Harborne, J. B.; *Introduction to Ecological Biochemistry*, 4th ed.; Academic Press: London, 1993. [Link] acessado em outubro 2025
- Wannissorn, B.; Jarikasem, S.; Siriwanchai, T.; Thubthimthes, S.; *Fitoterapia* **2005**, 76, 233. [Crossref]
- Farago, P. V.; Paula, J. P.; Bittencourt, J. M.; Zarpellon, V.; Checchia, L. E. M.; *Revista Publicatio UEPG Ciências Biológicas e da Saúde* **2004**, 10, 59. [Link] acessado em outubro 2025
- Franco, A. L. P.; Oliveira, T. B.; Ferri, P. H.; Bara, M. T. F.; Paula, J. R.; *Rev. Eletronica Farm.* **2007**, 4, 208. [Link] acessado em outubro 2025
- Vieira, R. F.; Simon, J. E.; *Econ. Bot.* **2000**, 54, 207. [Crossref]
- Sousa, D. A.; Meneses, P. S.; Gois, P. D. S.; Silva, E. A.; Carvalho-Junior, V. P.; Lima-Neto, B. S.; Sá, J. L. S.; *Curr. Catal.* **2020**, 17, 596. [Crossref]
- Fonseca, J. D. A.: *p-Cymene Based Ruthenium Complexes as Catalysts*; Dissertação de Mestrado, Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal, 2011. [Link] acessado em outubro 2025
- Schrock, R. R.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 21, 213. [Crossref]

