



Universidade Federal do ABC
Centro de Ciências Naturais e Humanas – CCNH

**REAÇÕES DE DIELS-ALDER COM DIFERENTES
FURANOS EMPREGANDO PENTACLORETO DE
NIÓBIO COMO CATALISADOR**

DIEGO NUNES NAVARRO

SANTO ANDRÉ - SP

2018



Universidade Federal do ABC
Centro de Ciências Naturais e Humanas – CCNH

REAÇÕES DE DIELS-ALDER COM DIFERENTES FURANOS EMPREGANDO PENTACLORETO DE NIÓBIO COMO CATALISADOR

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Universidade Federal
do ABC como requisito parcial para
obtenção do grau de Bacharel em
Química.

Diego N. Navarro

Diego Nunes Navarro

Mirela Inês de Sairre

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Mirela Inês de Sairre

Camila de Souza de Oliveira

Coorientadora: Dr^ª. Camila de Souza de Oliveira

SANTO ANDRÉ - SP

2018

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração pelo fornecimento de Nióbio e às agências de fomento FAPESP, CPNq e CAPES pelo apoio. Também agradeço à Central Experimental Multiusuário da Universidade Federal do ABC pelos equipamentos e treinamentos cedidos.

Esse trabalho só foi possível graças ao empenho da minha orientadora Professora Mirela e a coorientadora Camila, ambas nunca mediram esforços em me assessorar, orientar, guiar e sugerir. Meu caminho foi mais fácil graças às duas, obrigado.

Não deixo de agradecer aos professores Rodrigo e Marco Antonio. Ao Rodrigo pelas conversas, momentos compartilhados e dicas práticas no dia-a-dia laboratorial. Ao Marco Antonio por sempre ser um ombro amigo e um porto seguro. Meus sinceros muito obrigado aos dois.

Aos amigos do laboratório Aline, Messias, Larissa, Bruna e Samuel. Obrigado por dividirem risadas, conselhos, ajudas e experiências. Vocês são incríveis e tem um futuro maravilhoso, merecem cada conquista. Muito obrigado.

Ao meu pai, Antonio, que sempre foi um sábio conselheiro nessa trajetória. Sempre me apoiando e permitindo que eu sonhasse. Cada passo que eu dei é dele também. Obrigado.

A minha mãe, Analice, amorosa e companheira, nunca hesitando em me escutar. Devo muito da minha trajetória a ela. Se não tive medo de me jogar ao mundo foi por ter um lar para voltar. Obrigado.

Ao meu irmão, Francisco, inabalável e sempre disposto a me ajudar. Você é meu orgulho, amigo querido e companheiro de longas – apesar de raras – conversas. Obrigado.

Aos amigos que moraram comigo e que não cito aqui. As pessoas que amo e que viveram comigo parte dessa história acadêmica. Aos precisos professores que me formaram e a qualquer pessoa que, de alguma maneira, me ajudou a terminar essa difícil caminhada: meus sinceros muito obrigado.

“Não importa o quão estreito seja o portão e quão repleta de castigos seja a sentença.

Eu sou o dono do meu destino. Eu sou o capitão da minha alma”.

William Ernest Henley.

RESUMO

A reação de Diels-Alder (DA) é uma reação de cicloadição, desenvolvida por Otto Paul Hermann Diels e Kurt Alder em 1928 e rendendo-lhes o Prêmio Nobel de Química de 1950. As reações clássicas de DA envolvem um dieno conjugado e um alceno (dienófilo), que apresenta pelo menos uma ligação π , e formam como produto de reação anéis de seis membros com até quatro centros estereogênicos. As reações de DA são do tipo suprafacial e, portanto, quando dieno e dienófilo apresentam substituintes, ocorre a formação de adutos com estereoquímica relativa de acordo com a orientação dos substituintes, sendo chamados de adutos endo e exo. A reação de Diels-Alder empregando furano é antiga, no entanto, os cicloadutos formados despertam grande interesse para a síntese de diferentes estruturas mais complexas. A proposta deste trabalho é realizar um estudo da reação de Diels-Alder, comparando a reatividade dos dienos furano (**1a**), furfural (**1**) e álcool furfurílico (**1b**), frente a dois dienófilos: acrilato de etila (**2**) e acrilato de metila (**2a**). O furfural (**1a**) é obtido a partir da degradação de hemicelulose proveniente de fontes de biomassa e o álcool furfurílico (**1b**) pode ser preparado a partir de **1a** via uma reação de redução. A reação DA entre furano (**1a**) e acrilato de etila (**2**) teve rendimento de 6% de proporção entre os adutos *endo:exo* de 1:1. A reação DA entre furano (**1a**) e acrilato de metila (**2a**) teve rendimento de 54% e manteve a proporção entre os adutos *endo:exo* de 1:1. A reação DA entre furfural (**1**) e acrilato de etila (**2**) e furfural (**1**) e acrilato de metila (**2a**) não foi possível visto que o furfural não é um bom dieno. As reações DA entre álcool furfurílico (**1b**) e os acrilatos de etila (**2**) e metila (**2a**) não foram conclusivas, mas exibem potencial para estudos complementares. Conclui-se que as reações de Diels-Alder, apesar de antigas e exploradas ainda exibem alternativas interessantes de estudo, envolvendo diferentes substratos e chegando em moléculas de maior valor agregado.

Palavras-Chave: Furfural, Reações de Diels-Alder, Pentacloroeto de Nióbio.

ABSTRACT

The Diels-Alder (DA) reaction is a cycloaddition reaction developed by Otto Paul Hermann Diels and Kurt Alder in 1928 and yielding the Nobel Prize in Chemistry of 1950. The classic DA reactions involve a conjugated diene and an alkene (dienophile), which has at least one π bond, and form as reaction product six-membered rings with up to four stereogenic centers. The DA reactions are of the suprafacial type and, therefore, when diene and dienophil have substituents, the formation of adducts with relative stereochemistry occurs according to the orientation of the substituents, being called endo and exo adducts. The reaction of Diels-Alder using furan is old, however, the formed cicloadutos arouse great interest for the synthesis of different structures more complex. The aim of this work is to study the Diels-Alder reaction, comparing the reactivity of the furan (1a), furfural (1) and furfuryl alcohol (1b) dienes to two dienophiles: ethyl acrylate (2) and methyl (2a). Furfuraldehyde (1a) is obtained from the degradation of hemicellulose from biomass sources and the furfuryl alcohol (1b) can be prepared from the 1a via a reduction reaction. The reaction DA between furan (1a) and ethyl acrylate (2) had a 6% ratio yield between the endo-exo adducts of 1: 1. The reaction DA between furan (1a) and methyl acrylate (2a) had 54% yield and maintained the ratio of endo-exo adducts of 1: 1. The reaction DA between furfural (1) and ethyl acrylate (2) and furfural (1) and methyl acrylate (2a) was not possible since furfural is not a good diene. The AD reactions between furfuryl alcohol (1b) and ethyl (2) and methyl (2a) acrylates were not conclusive but show potential for further studies. It is concluded that the Diels-Alder reactions, although old and exploited, still exhibit interesting alternatives of study, involving different substrates and arriving at molecules of greater added value.

Key Words: Furfural, Diels-Alder Reaction, Niobium Pentachloride.

SUMÁRIO

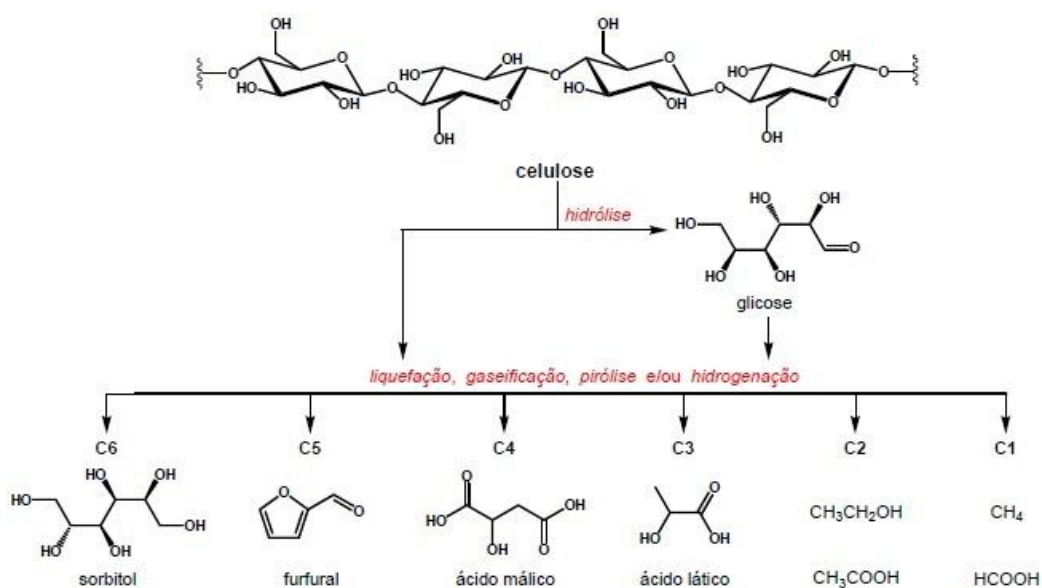
| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 7 |
| 1.1 Furfural..... | 8 |
| 1.2. Reações de Diels-Alder | 9 |
| 1.3. Catalisador Pentacloroeto de Nióbio..... | 13 |
| 2. OBJETIVOS | 14 |
| 2.1. Objetivos Gerais..... | 14 |
| 2.2. Objetivos Específicos | 14 |
| 3. METODOLOGIA..... | 14 |
| 4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS..... | 16 |
| 4.1. Destilação do furfural (1). | 16 |
| 4.2. Reação de redução do furfural (1) para a síntese do álcool furfurílico (1b). | 16 |
| 4.3. Reação de Diels-Alder com furano (1a). | 16 |
| 4.4. Reação de Diels-Alder com furfural (1)..... | 17 |
| 4.5. Reação de Diels-Alder com álcool furfurílico (1c). | 17 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 17 |
| 5.1. Destilação do furfural (1) | 17 |
| 5.2. Síntese do álcool furfurílico (1c) | 18 |
| 5.3. Reações de Diels-Alder | 19 |
| 6. CONCLUSÕES..... | 27 |
| 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 28 |
| ANEXOS | 30 |

1. INTRODUÇÃO

A atual demanda mundial de energia e produtos químicos é, em sua maioria, suprida por materiais de origem fóssil, fonte não renovável cuja escassez já é admitida para um futuro próximo. Nesse cenário, justamente por questões relativas à sustentabilidade, há o interesse por processos que utilizam matérias-primas renováveis. A química moderna, desta forma, busca desenvolver tecnologias ecológicas e sustentáveis que possam converter resíduos de biomassa em biocombustíveis, produtos químicos básicos e biomateriais (BHOGEWARARAO; SRINIVAS, 2015).

O desenvolvimento de novos processos e produtos a partir de matéria-prima renováveis pode representar um diferencial para tornar mais competitivo o mercado, acolhendo insumos de biomassa e desmonopolizando matérias de fontes não-renováveis. Agregar valor à materiais considerados resíduos e a partir deles criar produtos de alto desempenho e complexidade corresponde a uma estratégia com grandes chances de sucesso. O Brasil apresenta grande produção agrícola de cana-de-açúcar e também o segundo maior produtor mundial de etanol. A produção massiva de etanol combustível é um estímulo para o desenvolvimento de cadeias industriais capazes de transformar os resíduos gerados, palha e bagaço da cana-de-açúcar, em produtos com valor agregado (esquema 1) (MENEZES, 2014).

Esquema 1: Produtos químicos e combustíveis potenciais obtidos a partir da conversão catalítica da celulose.



Fonte: DONATE, 2014.

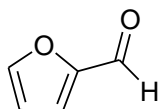
O termo biomassa é usualmente empregado para descrever matéria orgânica existente nos organismos, isto é, inclui qualquer matéria orgânica que se encontra disponível em uma

base renovável ou recorrente, tais como resíduos agrícolas. Os principais componentes da biomassa de origem vegetal são: amido, celulose, hemicelulose, ligninas e óleos. A celulose, hemicelulose e lignina compõe a biomassa proveniente de madeira, gramíneas, talos de árvores e palhas. A conversão catalítica da biomassa lignocelulósica gera uma variedade de produtos químicos, tais como a glicose, frutose, sorbitol, ácido levunínico, ácido láctico e furfural. O furfural é uma molécula promissora, produto da desidratação de açúcares de cinco átomos de carbono (DONATE, 2014).

1.1 Furfural

O furfural, (Figura 1) também conhecido como 2-furaldeído, furano-2-carbaldeído ou 2-furancarboxaldeído, é um composto pertencente à família dos aromáticos heterocíclicos, com grupo funcional aldeído na posição do carbono 2.

Figura 1. Estrutura do furfural.



Furfural (1)

O furfural foi isolado pela primeira vez pelo químico alemão Johann Wolfgang Döbereiner em 1832. Em 1840, o químico escocês John Stenhouse obteve o furfural ao reagir ácido sulfúrico com diferentes insumos vegetais, tais como grãos, serragens e palha, determinando sua fórmula química $C_5H_4O_2$. Passados 80 anos, a fábrica americana Quaker Oats estabeleceu a primeira produção comercial de furfural, em 1922. Neste processo, cascas de aveia eram convertidas em furfural com auxílio de ácido sulfúrico concentrado e vapor de alta pressão, que além de fornecer o calor necessário à reação, propiciava a remoção do produto de interesse, minimizando a formação de subprodutos (CHOUDHARY *et al.*, 2012).

Nesse sentido, os processos convencionais de produção de furfural utilizando ácidos atingem cerca de 40% a 50% de rendimento. A hidrólise ácida da celulose e pentosanas resultam na produção do hidroximetilfurfural e furfural.

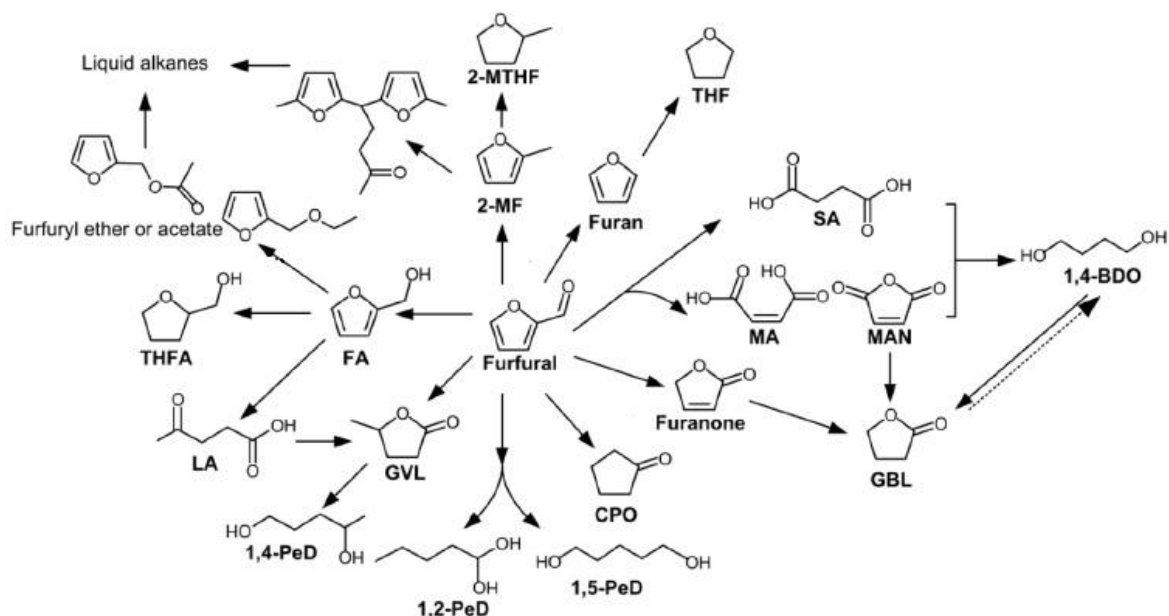
O furfural possui dois importantes grupos funcionais: um aldeído (CHO) e um sistema conjugado (C=C-C=), seu papel como molécula chave torna-se evidente, dando versatilidade para suas aplicações. Não obstante, o Departamento de Energia dos Estados Unidos incluiu o furfural na lista de trinta moléculas com potencial de se tornarem blocos construtores na indústria química. Essas moléculas exibem múltiplas funcionalidades, capazes de gerar

derivados com aplicações importantes e advêm de biomassa lignocelulósica (MENEZES, 2014).

Devido a isso, a alta reatividade química do furfural permite sua utilização em diferentes rotas sintéticas. O seu grupo aldeído, por exemplo, pode sofrer diferentes reações clássicas como acetalização, acilação, condensação aldólica, condensação de Knoevenagel, redução à álcool, aminação redutora em aminas, descarbonilação, oxidação em ácidos carboxílicos e reações de Grignard. Em contrapartida, o anel furânico pode sofrer reações como alquilação, hidrogenação, oxidação, halogenação, abertura do anel e nitração. O caráter aromático do anel furano e sua polaridade proporcionam ao furfural boa seletividade de solventes em relação à compostos aromáticos (YAN *et al.*, 2014).

As reações, atualmente, mais relevantes para o uso do furfural como matéria-prima são a produção do álcool furfúrico e de outros compostos contendo oxigênio na cadeia heterocíclica, como o furano e o metilfurano. O Esquema 2 exemplifica a conversão do furfural em diferentes produtos (MARISCAL *et al.*, 2016).

Esquema 2. Conversão do furfural em diferentes produtos.



Fonte: Adaptado LI, 2016.

1.2. Reações de Diels-Alder

A reação Diels-Alder é certamente uma das reações mais estudadas em química orgânica sintética devido à facilidade com que ligações C-C e anéis de seis membros podem ser formados. Devido a isso, adiciona-se o apelo sustentável de total economia de átomos (CLAYDEN, 2002).

A reação clássica de Diels-Alder ocorre entre um dieno conjugado e um dienófilo que contenha pelo menos uma ligação π com grupo retirador de densidade eletrônica. O produto gerado é um cicloaduto funcionalizado, com até quatro centros estereogênicos novos, sendo criadas simultaneamente duas ligações σ novas. As reações de Diels-Alder, também são chamadas de cicloadições [4+2] pois envolvem 4 elétrons π do dieno e 2 elétrons π do dienófilo. Ressalta-se que essas reações não precisam de grupos protetores para sua perfeita execução (conceito de Baran), ocorrem com total economia de átomos (conceito de Trost), apresentam um aumento considerável de complexidade estrutural (conceito de Wender) e com a criação de duas ligações σ novas são altamente construtivas (conceito de Hendrickson) (BROCKSOM *et al.*, 2010).

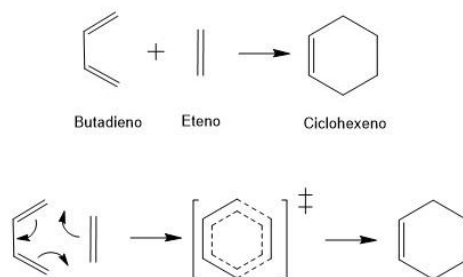
O dieno, um componente da reação de Diels-Alder, geralmente é rico em elétrons, podendo ser de cadeia aberta ou cíclica e apresentar uma variedade de substituintes. A única limitação é a conformação, isto é, a maioria dos dienos acíclicos adota a conformação *s-trans* por motivos estéricos, mas para que ocorra a reação de Diels-Alder, é necessário que o dieno esteja na conformação *s-cis*. Quando a cadeia é aberta há a possibilidade de rotação entorno da ligação σ , possibilitando a conversão de uma conformação *s-trans* em *s-cis*. Dienos cíclicos que estão permanentemente na conformação *s-cis* são ótimos para a reação de Diels-Alder, mas dienos cíclicos na conformação *s-trans* e que não podem adotar a conformação *s-cis* não são utilizados nessas reações (OLIVEIRA, 2017).

O dienófilo, outro componente da reação de Diels-Alder, geralmente é pobre em elétrons e deve apresentar um grupo retirador de elétrons conjugado ao alceno. Para a maioria dos sistemas, o padrão de reatividade é consistente com a descrição da reação como um processo concertado. A reação é estereoespecífica, isto é, suprafacial com relação ao dieno e ao dienófilo (OLIVEIRA, 2017).

1.2.1. Mecanismos e Aspectos Teóricos

O mecanismo da reação de Diels-Alder é considerado um mecanismo concertado (Esquema 3), tratando-se de uma reação pericíclica com estado de transição aromático, levando a formação de duas novas ligações σ (CLAYDEN, 2001).

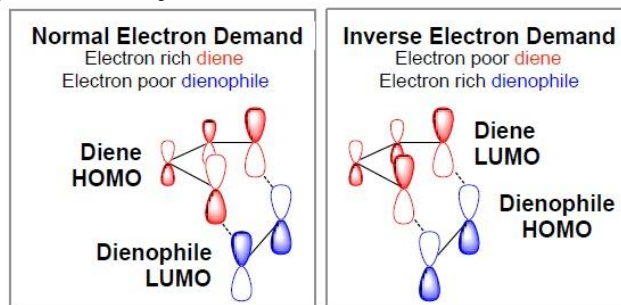
Esquema 3. Reação Clássica de Diels-Alder.



Fonte: CLAYDEN, 2001.

Em reações de Diels-Alder, novas ligações são formadas através das interações entre o orbital molecular ocupado de maior energia (Highest Occupied Molecular Orbital – HOMO) e o orbital molecular não-ocupado de menor energia (Lowest Unoccupied Molecular Orbital – LUMO) conforme representado na Figura 2. A reatividade das reações depende, portanto, da energia de separação dos orbitais HOMO-LUMO dos componentes, ou seja, com uma menor diferença de energia, o estado de transição da reação apresentará uma menor energia (SETTLE, 2017).

Figura 2. Representação da interação de eletrônica HOMO-LUMO normal e inversa.



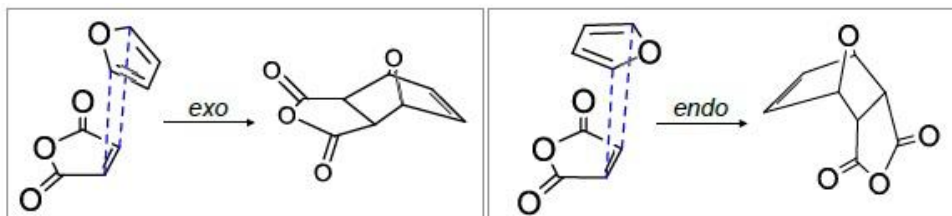
Fonte: SETTLE *et al.*, 2017.

Substituintes retiradores de elétrons diminuem a energia tanto do HOMO quanto do LUMO, enquanto substituintes doadores de elétrons aumentam as energias dos orbitais. Reações controladas pelo HOMO do dieno são aceleradas por substituintes doadores de elétrons no dieno e por substituintes retiradores de elétrons no dienófilo. Enquanto que para reações controladas pelo LUMO do dieno, a influência eletrônica pelo efeito dos substituintes é oposta. Ácidos de Lewis podem catalisar as reações de Diels-Alder diminuindo a distância entre os orbitais HOMO e LUMO (OLIVEIRA, 2017).

As reações pericíclicas de Diels-Alder, justamente, por dependerem da sobreposição dos orbitais *p* para ocorrer, são reações do tipo suprafacial e, desta maneira, quando o dieno ou dienófilo apresentam substituintes, ocorre a possibilidade de formação de adutos com

estereoquímica relativa de acordo com a orientação dos substituintes. As duas possibilidades são chamados de adutos *endo* e *exo* conforme Figura 3 (OLIVEIRA, 2017).

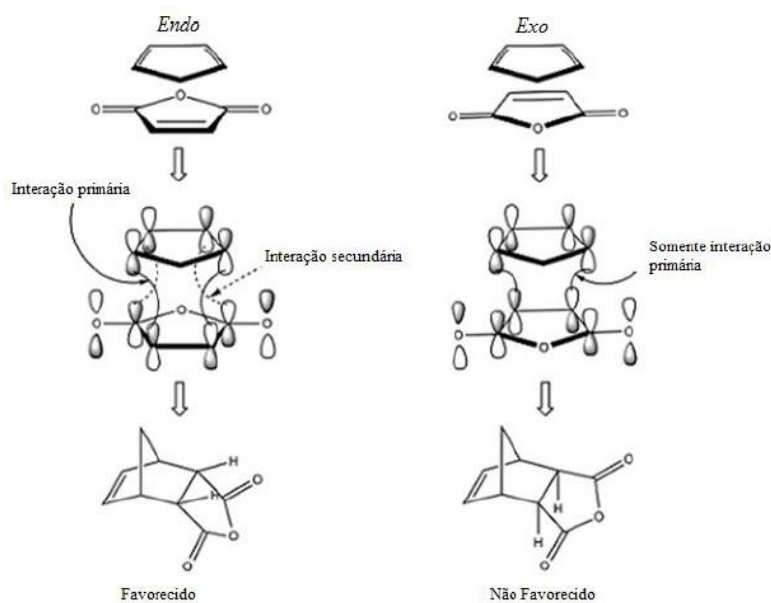
Figura 3. Interação suprafacial da reação de Diels-Alder via *exo* e *endo*. **Fonte:**



Fonte: SETTLE *et al.*, 2017.

O aduto *endo* ocorre quando o lado mais volumoso do dieno e do dienófilo se sobrepõe, enquanto o aduto *exo* ocorre quando o lado mais volumoso de um está do lado oposto ao do outro. O aduto *exo* ocorre com menor repulsão estérica, contudo, o aduto *endo* é preferencial pois o dienófilo e o dieno tendem a se orientar de forma a promover a máxima superposição de orbitais π no estado de transição. Essa superposição é favorecida quando o dienófilo possui outras ligações π além daquela que vai reagir, orientando-se portando de forma a permitir a superposição desses orbitais π com os orbitais π do dieno, permitindo também a interação entre orbitais secundários no estado de transição, favorecendo então a formação do aduto *endo* (Figura 4).

Figura 4. Interação secundária no estado de transição do aduto da reação de Diels-Alder.



Fonte: OLIVEIRA, 2017;

https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/c/cd/Cyclopentadiene_Maleic_Anhydride_Diels_Alder.png

1.2.2. Catálise com Ácidos de Lewis

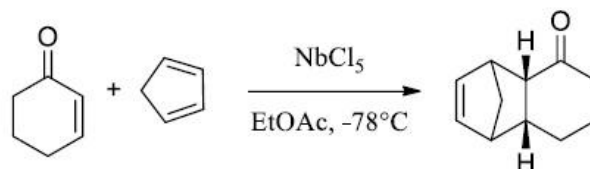
Ácidos de Lewis podem ser utilizados em reações de Diels-Alder quando as condições térmicas não são suficientes para que a reação ocorra. Esses ácidos podem se ligar ao grupo retirador de elétrons do dienófilo e catalisar a reação diminuindo a energia do orbital LUMO do dienófilo (OLIVEIRA, 2017).

Mesmo em reações de Diels-Alder que ocorrem satisfatoriamente sem a catálise de ácidos de Lewis, é comum a utilização dos mesmos para acelerar a reação ou aumentar a baixa reatividade de alguns substratos, ou ainda para a obtenção de diferentes razões entre os adutos *endo* e *exo*. A baixa temperatura é indicada como condição reacional sob catálise de ácido de Lewis, pois possibilita o aumento do rendimento do aduto da reação de Diels-Alder e evita a polimerização do dieno (OLIVEIRA, 2017).

1.3. Catalisador Pentacloroeto de Níobio

As reações de Diels-Alder vêm sendo estudadas com diferentes catalisadores, existem exemplos na literatura que buscam obter aumento de estereosseletividade com relação aos adutos formados. Constantino *et al.*, (2002) demonstraram que a síntese entre 2-ciclohexenona e ciclopentadieno utilizando NbCl_5 como catalisador gera o aduto *endo* em 74% de rendimento, conforme mostrado no Esquema 4 (OLIVEIRA, 2017).

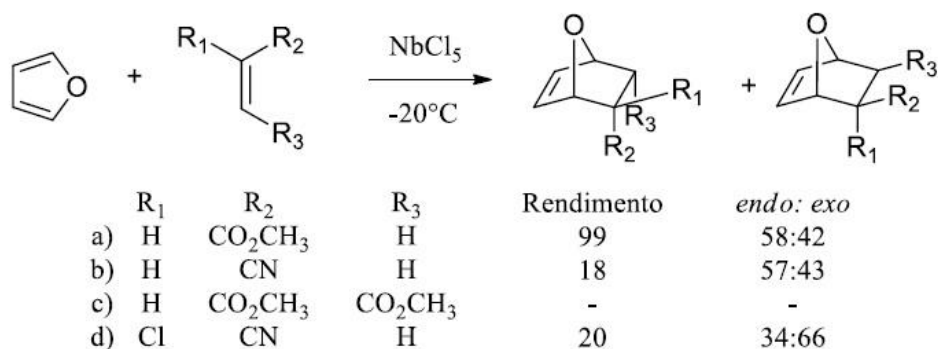
Esquema 4. Reação de Diels-Alder entre 2-ciclohexenona e ciclopentadieno.



Fonte: CONSTANTINO *et al.*, 2002; OLIVEIRA, 2017.

Santos *et al.* (2014) utilizaram furano como dieno e diferentes dienófilos, obtendo rendimentos satisfatórios ao utilizar pentacloroeto de níobio quando comparado a outros catalisadores tais como iodeto de zinco, tetracloreto de háfnio e trifluoreto de boro (Esquema 5).

Esquema 5. Reação de Diels-Alder entre furano e diferentes dienófilos.



Fonte: SANTOS *et al.*, 2014; OLIVEIRA, 2017.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos Gerais

A proposta deste trabalho é realizar um estudo da reação de Diels-Alder, comparando a reatividade dos dienos furano, furfural e álcool furfurílico frente a dois dienófilos (acrilato de metila e acrilato de etila).

2.2. Objetivos Específicos

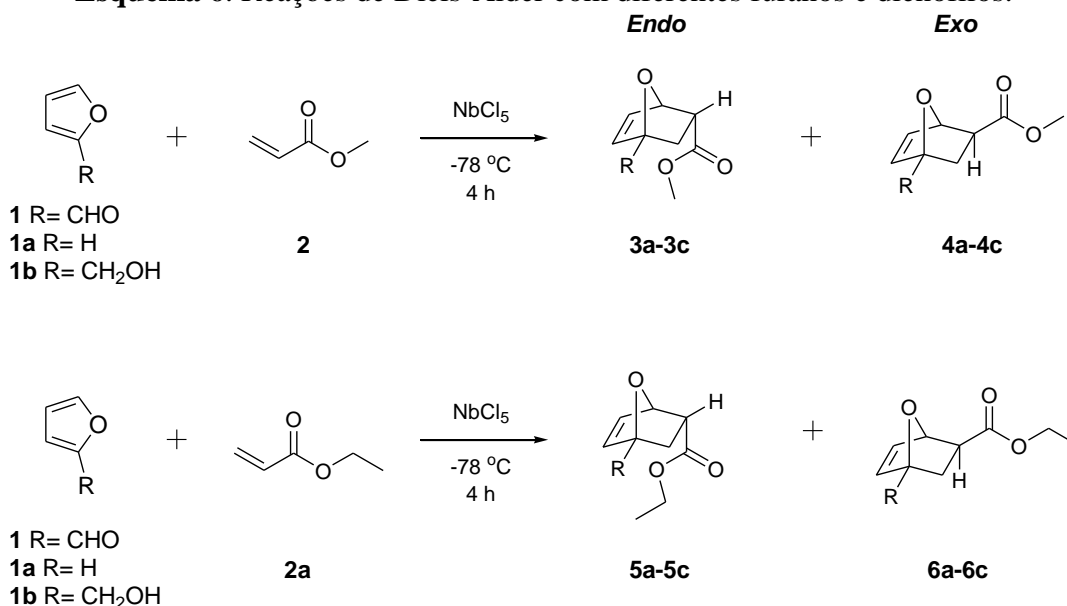
- Purificar o furfural por meio de destilação;
- Realizar uma reação de redução do furfural à álcool furfurílico;
- Realizar as reações de Diels-Alder entre o furano e os dois dienófilos (acrilato de metila e acrilato de etila) e comparar os resultados com os existentes na literatura;
- Realizar as reações de Diels-Alder entre o furfural e os dois dienófilos (acrilato de metila e acrilato de etila) e entre o álcool furfurílico e os dois dienófilos (acrilato de metila e acrilato de etila) utilizando a mesma metodologia que foi utilizada nas reações com o furano, possibilitando a comparação de resultados.

3. METODOLOGIA

O estudo planejado neste trabalho se insere na proposta do grupo de pesquisa de sintetizar derivados do furfural (**1**), para a obtenção de moléculas com interesse em investigar atividades biológicas. Neste contexto, diferentes reações orgânicas estão sendo estudadas pelo grupo e realizadas a partir do furfural (**1**) como, por exemplo, reações de condensação e reações multicomponentes.

De acordo com o Esquema 6, neste trabalho a proposta foi estudar e realizar reações de Diels-Alder empregando diferentes furanos, para atuarem como dienos das reações. Além do furfural (**1**), foram utilizados o próprio furano (**1a**) e o álcool furfurílico (**1b**) como os dienos. Os reagentes utilizados como dienófilos foram o acrilato de metila (**2**) e o acrilato de etila (**2a**).

Esquema 6. Reações de Diels-Alder com diferentes furanos e dienófilos.



Todas as reações foram realizadas empregando o ácido de Lewis pentacloreto de nióbio (NbCl₅) como catalisador, o qual foi cedido por doação para fins de pesquisa, pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM).

As reações de Diels-Alder foram realizadas utilizando tubo selado de alta pressão da marca Sigma-Aldrich® e em um Botijão Criogênio de 50 L da marca SempreCrio®. Foram realizadas análises de cromatografia em camada delgada (CCD) e as placas de sílica gel utilizadas foram da marca Sigma-Aldrich®.

Os compostos foram caracterizados através da análise de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e foram realizados na Central Experimental Multiusuário da Universidade Federal do ABC (UFABC). Foram obtidos espectros ¹H a 500 MHz (VARIAN-500) e de ¹³C a 125 MHz. Os deslocamentos químicos (δ) estão identificados como parte por milhão (ppm) em relação ao tetrametilsilano (TMS), utilizado como padrão interno, colocando-se entre parênteses a multiplicidade (s = singleto, sl = singleto largo, d = dubleto, t = tripleto, q = quadrupeto, m = multipeto, etc.), a constante de acoplamento (J) em Hertz (Hz) e o número de hidrogênios deduzidos da integral relativa.

A fim de concentrar as soluções orgânicas foram utilizados os rotaevaporadores da marca IKA e da marca Yamato com bombas de vácuo para operar sob pressões reduzidas.

4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1. Destilação do furfural (1).

Foi utilizado furfural comercial da marca Sigma-Aldrich®, com pureza de 99%. No entanto, com o tempo ele pode ser oxidado, adquirindo uma coloração castanho-escura. Para sua purificação, foi montado um sistema de destilação a vácuo com balão de 100 mL, manta de aquecimento, coluna de Vigreux, vidraria de destilação e vidraria Buchi para o fracionamento e coleta do furfural purificado. Ao iniciar a destilação, a primeira fração do destilado foi desprezada e, uma vez que a temperatura de destilação do produto se tornou constante, o líquido destilado límpido e incolor foi coletado. O furfural (1) puro coletado foi caracterizado utilizando-se de espectros de RMN de ^1H e ^{13}C .

4.2. Reação de redução do furfural (1) para a síntese do álcool furfurílico (1b).

Em um balão de fundo redondo, foram adicionados 40 mL de metanol, 48 mmol (4,0 mL) de furfural e 24 mmol (0,91 g) de borohidreto de sódio. A reação foi mantida sob agitação a 0 °C (banho de gelo) durante 30 minutos. Após o período, o metanol foi removido sob pressão reduzida e, em seguida, adicionou-se uma solução de ácido clorídrico 0,1 mol/L. A extração líquido-líquido em funil de separação foi realizada com diclorometano. A fase orgânica foi separada, secada com sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4), filtrada e concentrada em rotaevaporador. O produto não necessitou de processo de purificação e foi obtido com rendimento de 62%.

4.3. Reação de Diels-Alder com furano (1a).

Em um tubo selado foram colocados 10 mmol (1,0 mL) de acrilato de etila (2a) e 1 mmol (270 mg) de NbCl_5 , e foi mantido a -78°C (banho de nitrogênio líquido/acetato de etila) durante 15 minutos. Em seguida, 11 mmol (0,8 mL) de furano (1a) foram adicionados à mistura que permaneceu reagindo por mais 4 horas. Após o período, adicionou-se solução diluída de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) e a fase orgânica foi extraída com acetato de etila. Então, a fase orgânica foi separada, secada com Na_2SO_4 anidro, filtrada e concentrada sob pressão reduzida em rotaevaporador. O produto bruto foi obtido com rendimento de 6% (mistura dos adutos *endo* e *exo*). Posteriormente, todo o processo foi repetido, substituindo o acrilato de etila (2a) por 10 mmol (0,9 mL) de acrilato de metila (2).

4.4. Reação de Diels-Alder com furfural (1).

Em um tubo selado foram colocados 10 mmol (1,0 mL) de acrilato de etila (**2a**) e 1 mmol (270 mg) de NbCl₅, e foi mantido a -78°C (banho de nitrogênio líquido/acetato de etila) durante 15 minutos. Em seguida, 11 mmol (0,9 mL) de furfural (**1**) foram adicionados à mistura que permaneceu reagindo por mais 4 horas. Após o período, adicionou-se solução diluída de NaHCO₃ e a fase orgânica foi extraída com acetato de etila. Então, a fase orgânica foi separada, secada com Na₂SO₄ anidro, filtrada e concentrada sob pressão reduzida em rotaevaporador. Posteriormente, todo o processo foi repetido, substituindo o acrilato de etila (**2a**) por 10 mmol (0,9 mL) de acrilato de metila (**2**).

4.5. Reação de Diels-Alder com álcool furfurílico (1c).

Em um tubo selado foram colocados 10 mmol (1,0 mL) de acrilato de etila (**2a**) e 1 mmol (270 mg) de NbCl₅, e foi mantido a -78°C (banho de nitrogênio líquido/acetato de etila) durante 15 minutos. Em seguida, 11 mmol (1,0 mL) de álcool furfurílico (**1c**) foram adicionados à mistura que permaneceu reagindo por mais 4 horas. Após o período, adicionou-se solução diluída de NaHCO₃ e a fase orgânica foi extraída com acetato de etila. Então, a fase orgânica foi separada, secada com Na₂SO₄ anidro, filtrada e concentrada sob pressão reduzida em rotaevaporador. Posteriormente, todo o processo foi repetido, substituindo o acrilato de etila (**2a**) por 10 mmol (0,9 mL) de acrilato de metila (**2**).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Destilação do furfural (1)

O furfural (**1**) é um óleo límpido e incolor que quando exposto ao oxigênio do ar sofre oxidação tornando-se castanho-avermelhado (WIN, 2005). Neste trabalho, o furfural (**1**) foi destilado previamente ao seu uso, pois apresentava coloração castanho-avermelhado, mostrando-se impuro para ser usado como reagente. Assim sendo, o primeiro passo para o desenvolvimento das reações propostas foi a destilação do furfural (**1**). Apesar de se tratar de um processo simples, demanda atenção e cuidado. O furfural foi destilado à pressão reduzida e de maneira fracionada, isto é, a primeira fração do furfural foi descartada e apenas a fração seguinte, livre de impurezas, com a temperatura fixa, foi recolhida e armazenada a baixa temperatura e protegida da luz até o momento do seu uso como reagente.

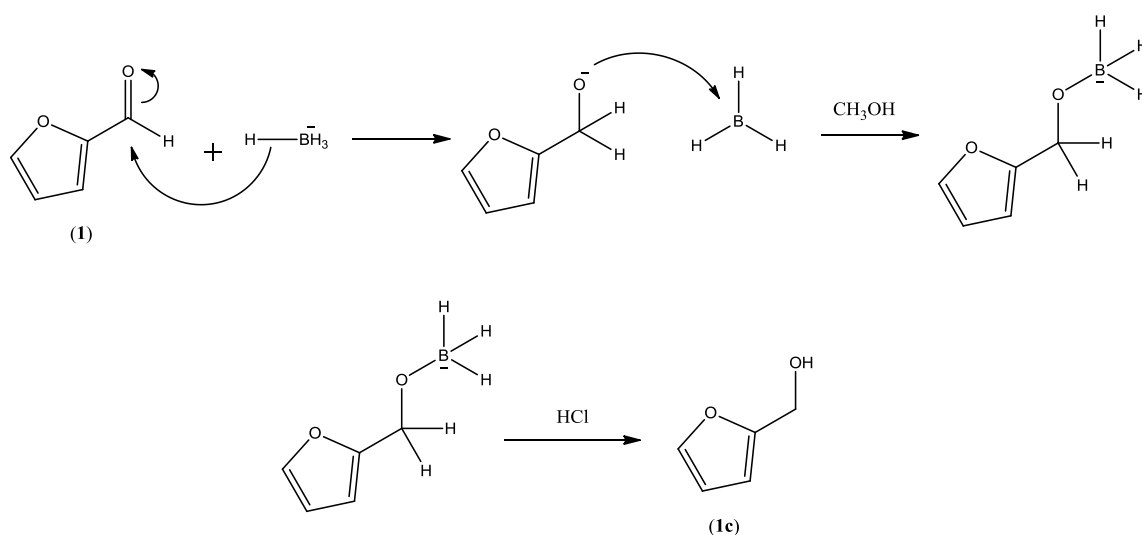
O destilado apresentou aroma característico de aldeídos (função presente no furfural), bem como a coloração límpida e incolor. A elucidação estrutural do furfural (**1**) puro foi realizada por espectro de RMN de ¹H, o qual apresentou o sinal característico do hidrogênio

da função aldeído em deslocamento químico de 9,38 ppm. Nos deslocamentos químicos 7,49, 7,05 e 6,37 ppm mostraram-se os sinais dos hidrogênios do anel furânico. O espectro pode ser visualizado no Anexo (Figura A1).

5.2. Síntese do álcool furfurílico (1c)

O álcool furfurílico (1c) foi obtido a partir de uma reação de redução do furfural (1), sendo seu mecanismo apresentado no Esquema 9. O borohidreto de sódio trata-se de um doador de hidreto fraco e que, portanto, pode ser utilizado até mesmo em água, não reagindo com compostos menos reativos como ésteres e amidas. Por se tratar de uma redução de aldeído, ocorre a formação de um álcool primário. O ataque nucleofílico do hidreto ao carbono eletrofílico da carbonila do aldeído possibilita a formação do oxiânion, que dará origem ao álcool correspondente.

Esquema 7. Mecanismo de formação do álcool furfurílico (1c).



Apesar de tratar-se de uma reação clássica, as etapas finais da reação com adição de uma solução de ácido clorídrico seguida de extração mostraram-se problemáticas. Nas primeiras tentativas desta reação, após a adição de uma solução de ácido clorídrico 6,0 mol/L, a mistura tornou-se bastante escura e viscosa.

O álcool furfurílico (1c) reage com ácidos para a formação de polímeros, sendo muito sensível à concentração de ácido, a sua força e a temperatura do meio. O processo de crescimento da cadeia polimérica, isto é, da polimerização, é feito através da união sucessiva de unidades furânicas unidas por grupos metilas, seguida de desidratação, sendo o ácido então não consumido e, portanto, reformado. Na presença de ácidos, o álcool furfurílico se transforma em resinas termofixas de cor preta (BATISTA, 1999).

A adição do ácido clorídrico estava, portanto, resultando na polimerização do álcool furfurílico (**1c**). Esse problema foi solucionado ao reduzir a concentração do ácido clorídrico para 0,1 mol/L. A solução foi extraída e o produto desejado **1c** foi obtido, sem prévia purificação, com rendimento de 62%. O espectro de RMN de ^1H do álcool furfurílico (**1c**) foi feito em clorofórmio deuterado como solvente e evidenciou a estrutura do produto obtido.

É possível observar no espectro de RMN de ^1H de **1c** (Figura A2 do Anexo) o sinal característico dos hidrogênios do CH_2 do álcool furfurílico correspondente ao singlete no deslocamento químico 4,41 ppm. A presença deste sinal e a ausência do hidrogênio da função aldeído (9,5 ppm) do material de partida reforçam o sucesso da reação. Ressalta-se que a reação foi monitorada por CCD e não foi perceptível a presença do reagente furfural, o que corrobora com o espectro. Os sinais com deslocamentos químicos 6,17, 6,22 e 7,28 ppm correspondem aos hidrogênios do anel furânico.

5.3. Reações de Diels-Alder

A primeira reação estudada foi a reação de Diels-Alder entre o furano (**1a**) obtido comercialmente e o acrilato de etila (**2a**) (Esquema 6). O furano é um dieno relativamente pouco reativo para reações de Diels-Alder, principalmente quando comparado com o ciclopentadieno. No entanto, estudos prévios revelaram que o furano reage com acrilato de etila na presença do catalisador pentacloro de nióbio (NbCl_5), formando o biciclo correspondente na forma de mistura dos adutos *endo* (**5a**) e *exo* (**6a**). A mistura foi obtida com 7% de rendimento na proporção de 1:5 de *endo* e *exo*, respectivamente (OLIVEIRA, 2017).

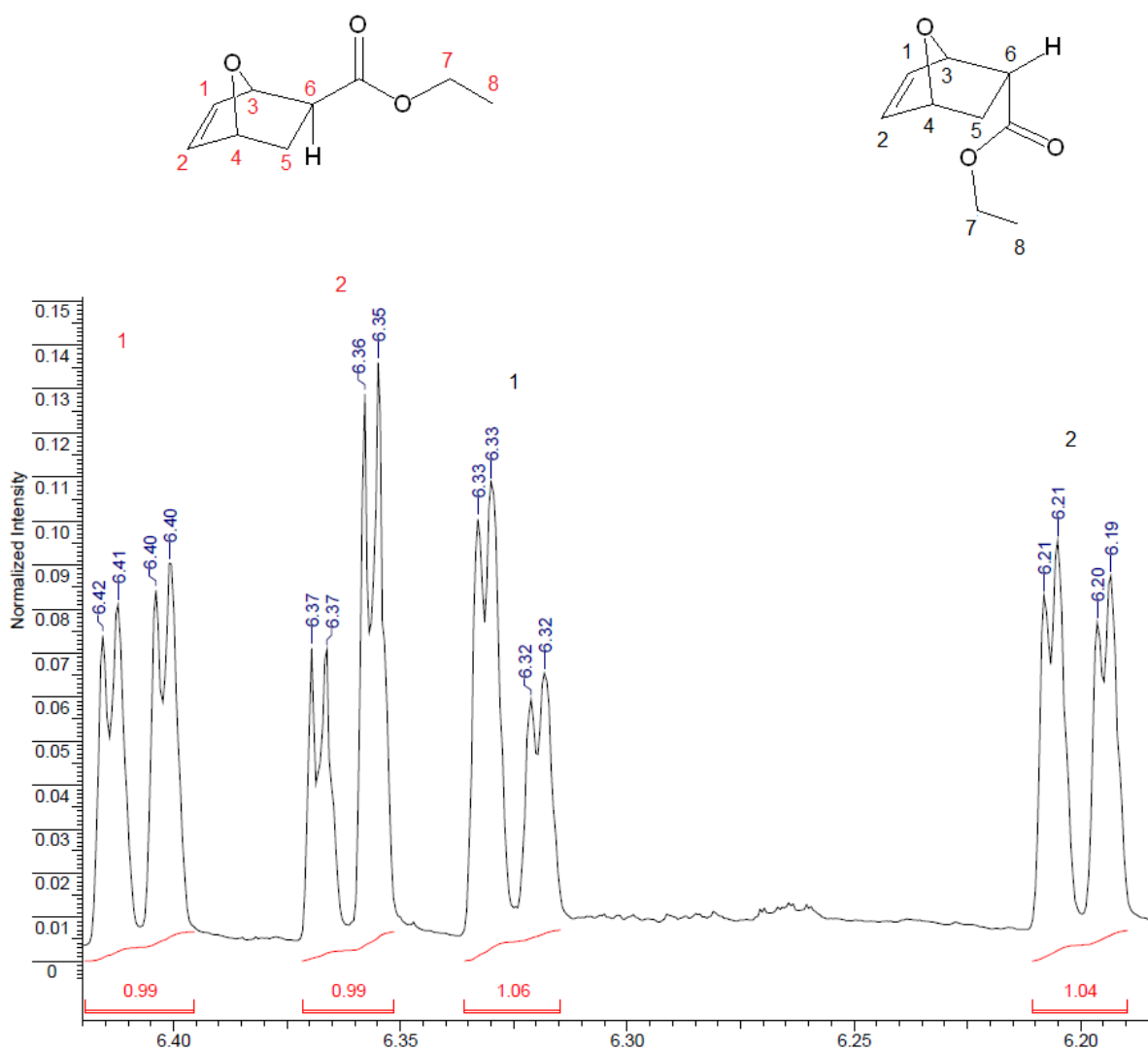
No trabalho inicial desenvolvido pelo grupo também foi realizada a reação de Diels-Alder com o furano (**1a**) e o acrilato de metila (**2**), fornecendo um resultado diferente do anterior, quanto ao rendimento e proporção dos adutos correspondentes formados. O rendimento da reação empregando o dienófilo **2** foi de 75%, mostrando a presença da mistura dos adutos *endo* (**3a**) e *exo* (**4a**) na proporção 4:1, respectivamente (OLIVEIRA, 2017).

Os resultados obtidos nas reações com o furano (**1a**) despertaram o interesse em investigar a diferença de reatividade de outros furanos frente aos dienófilos com grande similaridade estrutural (**2** e **2a**), mas que possibilitaram a obtenção de rendimentos e proporção de formação dos adutos diferentes.

Com relação ao procedimento experimental, tentou-se seguir exatamente o mesmo realizado anteriormente. A reação entre o furano (**1a**) e o acrilato de etila (**2a**) forneceu o rendimento de 6% e o espectro de RMN de ^1H revelou a presença da mistura dos adutos *endo* e *exo* na proporção 1:1.

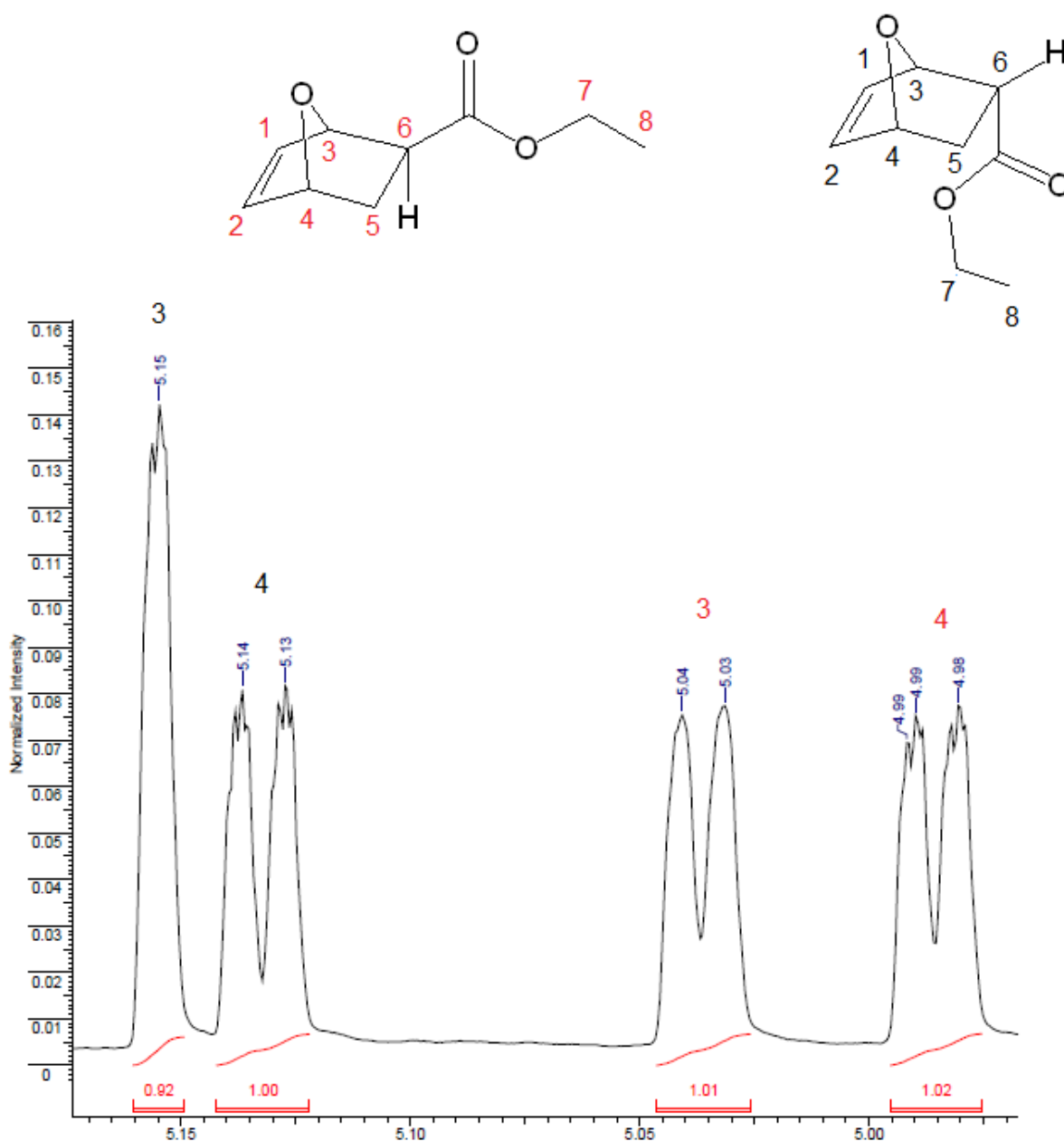
Na Figura A3 (Anexo) é apresentado o espectro de RMN de ^1H do produto etil-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-eno-2-carboxilato. Pela análise do espectro é possível notar que houve a formação do bicyclo esperado na forma de mistura dos adutos **5a** e **6a**, contudo há a presença de sinais de possíveis subprodutos. A Figura 5 mostra algumas ampliações pertinentes dos sinais na região de deslocamento químico entre 6,10 ppm e 6,50 ppm. É possível observar quatro duplos dubletos, cada um referente aos hidrogênios da dupla ligação dos bicyclos.

Figura 5. Espectro Ampliados de ^1H RMN do etil-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-eno-2-carboxilato.



A figura 6 mostra a expansão da região entre 5,00 ppm e 6,20 ppm e observa-se dois duplos dubletos e dois duplo duplo dubletos, referentes aos hidrogênios 3 e 4 dos bicyclos. As Figuras 5 e 6 também mostram, através da integral relativa dos sinais, que a proporção aproximada dos adutos *endo* e *exo* obtidos foi de 1:1.

Figura 6. Espectro Ampliados de ^1H RMN do etil-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-eno-2-carboxilato.



A proporção obtida vai de encontro com o resultado obtido anteriormente pelo grupo. A diferença entre a proporção *endo:exo* pode ser explicada pela dificuldade no ajuste fino da temperatura. Essa reação é muito sensível à temperatura e poucos desvios podem levar a diferentes proporções entre os adutos *endo* e *exo*. Apesar da diferença entre os adutos, é coerente esperar a proporção 1:1 e não uma proporção que favoreça o aduto *exo*, isso é explicado pela sobreposição dos orbitais e interações π . O aduto *endo* é menos estável que o *exo*, contudo, ainda é passível de preferência pela interação do grupo carbonila do dienófilo com a ligação π do dieno. O aduto *endo* é o produto cinético da reação e, pelo fato de não ter

ocorrido um controle tão fino da temperatura e, portanto, a diminuição da contribuição termodinâmica, o produto termodinâmico (*exo*) acabou não sendo favorecido (CLAYDEN, 2001).

A presença dos subprodutos formados é, provavelmente, decorrente da dificuldade de controle de temperatura da reação também, uma vez que elas foram realizadas a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, contudo não foi possível evitar pequenas alterações de temperatura devido ao sistema de resfriamento disponível. A adição dos reagentes foi feita em atmosfera inerte, onde o tubo selado era mantido a -78°C numa caixa de isopor. Após o término da adição dos reagentes, o tubo foi transportado da caixa para o dewar. Nesse transporte a temperatura pode ter aumentado brevemente, gerando mais subprodutos. O controle da temperatura é fundamental, pois a baixa temperatura mantida durante todo o procedimento diminui a possibilidade de reações paralelas, principalmente a polimerização do dieno

O uso do pentacloreto de nióbio (NbCl_5) como catalisador das reações de Diels-Alder é indicado pelo seu caráter oxofílico, o qual coordena com os pares de elétrons livres do átomo de oxigênio da carbonila, diminuindo a energia do orbital defronteira do dienófilo e, portanto, permitindo que a reação com o dieno seja favorecida (OLIVEIRA, 2017).

Apesar da presença de subprodutos, a mistura dos adutos obtida não foi submetida à purificação, devido à instabilidade dos adutos. Ocorre degradação dos produtos em contato com a sílica da coluna cromatográfica, tornando inviável este procedimento. Apenas foi feita uma lavagem com solução de bicarbonato de sódio diluído (NaHCO_3). O pentacloreto de nióbio (NbCl_5) é hidrolisado pelo bicarbonato de sódio e forma o $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (YAMASHITA, 2013).

A segunda reação estudada foi a reação de Diels-Alder entre o furano (**1a**) e o acrilato de metila (**2**) (esquema 6). A reação foi realizada seguindo o mesmo procedimento e foi obtido o produto biciclo com 54% de rendimento, como uma mistura dos adutos *endo* e *exo* na proporção próxima de 1:1.

A Figura A4 (Anexo) apresenta o espectro de RMN de ^1H do metil-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-eno-2-carboxilato. Pela análise do espectro é possível observar que houve a formação do biciclo (mistura de **3a** e **4a**), contudo, novamente houve a formação de subprodutos bem como a proporção *endo:exo* foi bem próxima de 1:1. As Figuras 7 e 8 mostram regiões ampliadas do espectro de RMN de ^1H que confirmam a obtenção dos adutos **3a** e **4a**. O resultado diferente com relação à proporção dos adutos obtida pelo grupo anteriormente pode ser explicado também pela dificuldade do controle da temperatura. Neste

caso, a elevação mínima de temperatura durante o experimento pode ter favorecido a formação do produto *exo* (produto termodinâmico) e, conseqüentemente, alterado a proporção de 4:1 (*endo:exo*) no resultado anterior do grupo, para a proporção 1:1.

Figura 7. Espectro Ampliado de ^1H RMN do metil-7-oxabicyclo[2.2.1.]hept-5-eno-2-carboxilato.

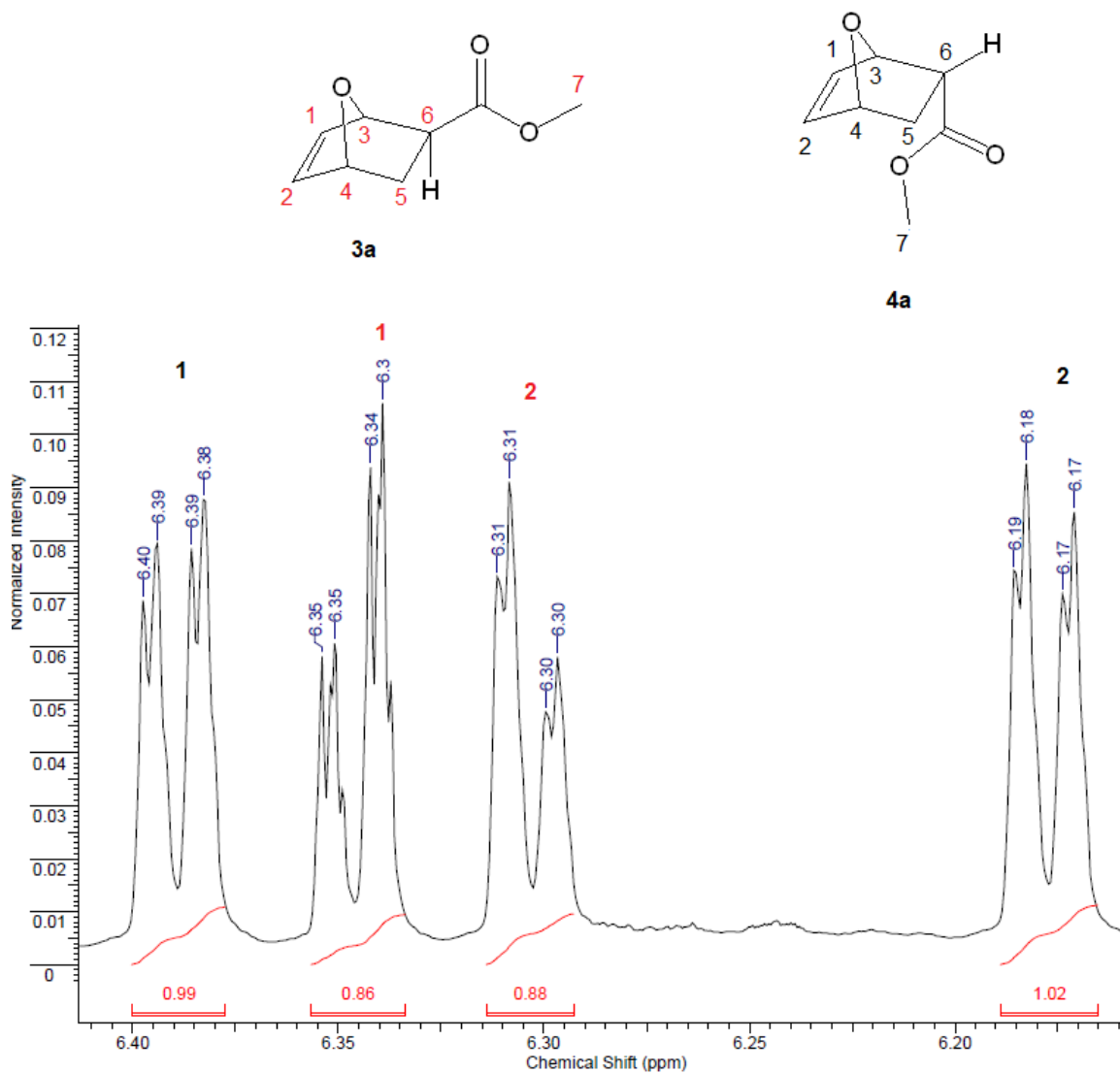
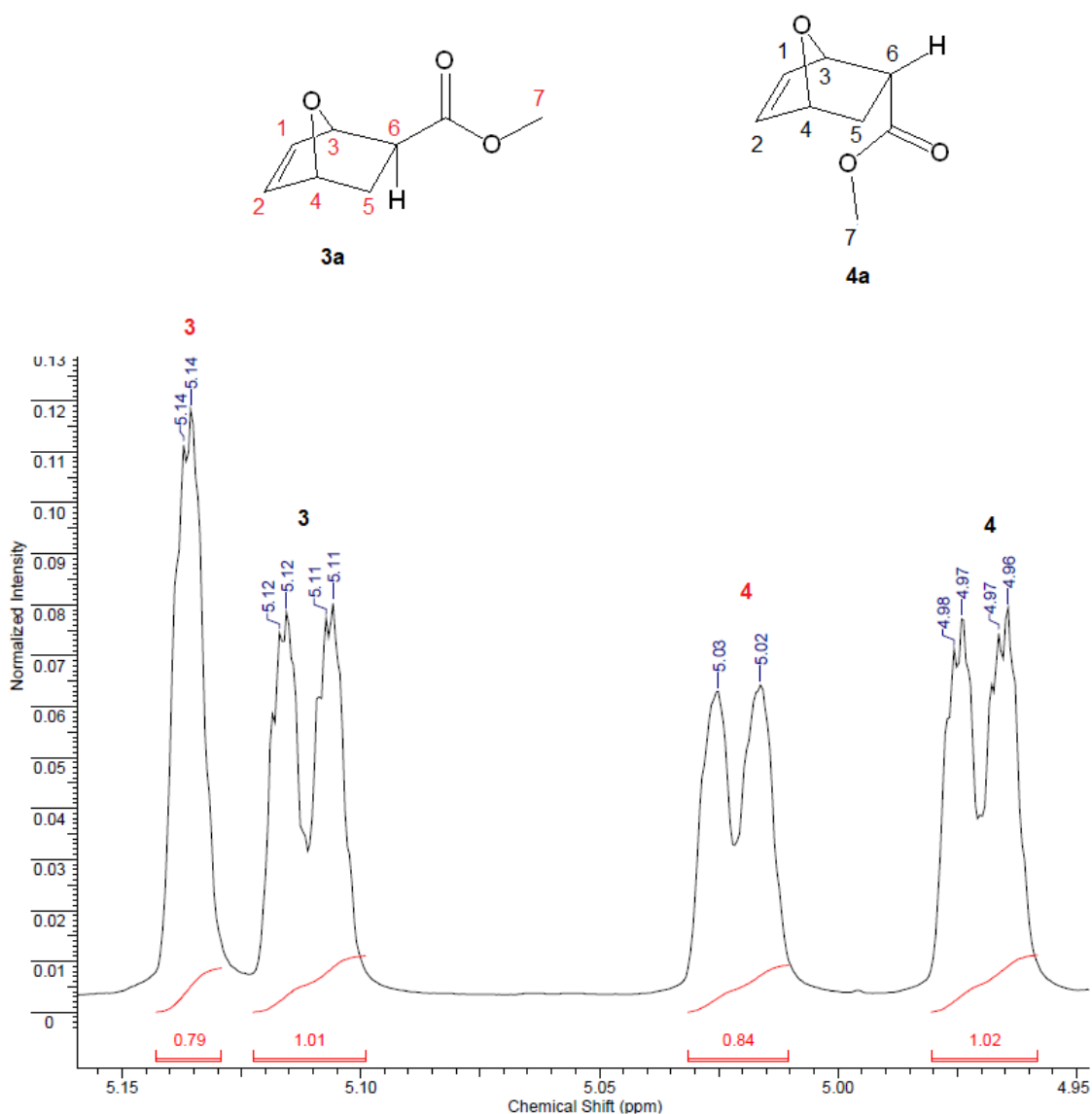


Figura 8. Espectro Ampliados de ^1H RMN do metil-7-oxabicyclo[2.2.1.]hept-5-eno-2-carboxilato.



A terceira reação estudada foi a reação de Diels-Alder usando o furfural (**1**) previamente destilado como dieno e o acrilato de etila (**2a**) como dienófilo (Esquema 6). O procedimento da reação foi mantido o mesmo das reações com o furano. O espectro de RMN de ^1H do produto obtido mostrou sinais dos hidrogênios bem evidentes do grupo aldeído proveniente do furfural (**1**), bem como do anel furânico. Além disso, foi possível observar sinais referentes ao acrilato de etila (**2a**). O espectro completo pode ser visualizado na Figura A5 (Anexo).

A análise de CCD da reação mostrou a presença dos materiais de partida, ou seja, não se percebeu sinal de formação de produtos. O espectro de RMN corrobora com o indício que,

sob as condições testadas, a reação de Diels-Alder entre o furfural (**1**) e o acrilato de etila (**2a**) não ocorreu.

De acordo com a teoria do orbital molecular de fronteira, ligações C-C formadas pelas reações de Diels-Alder estão relacionadas com a sobreposição do orbital HOMO que contém 4 elétrons π com o orbital LUMO que contém 2 elétrons π . Num esquema de demanda geral, se o dienófilo possuir algum grupo retirador de elétrons (*Electron-Withdrawing Group*) capaz de diminuir o nível de energia do LUMO, irá facilitar a movimentação do elétron do HOMO do dieno para o LUMO do dienófilo, formando uma ligação por reduzir a diferença entre os orbitais HOMO-LUMO. Da mesma maneira, se o dieno tem algum grupo doador de elétron (*Electron Donating Group*), a energia do HOMO do dieno irá aumentar, levando para uma diminuição no *gap* energético entre o HOMO e o LUMO. Agora se um grupo retirador de elétrons está ligado ao dieno e um grupo doador de elétrons ao dienófilo, pode-se facilitar a movimentação entre o HOMO do dienófilo para o LUMO do dieno, tal situação é conhecida como demanda inversa. Ambas estratégias reduzem o *gap* energético entre o LUMO e o HOMO.

O furfural (**1**), que possui um grupo retirador de elétrons, atua como um dieno menos reativo que o furano (**1a**), e menos reativo num esquema de demanda normal. Desta forma, é coerente que o furfural (**1**) não tenha sido reativo o suficiente para promover a reação com o acrilato de etila (**2a**), até mesmo fazendo-se o uso do ácido de Lewis efetivo para esta reação, o pentacloroeto de nióbio (CLAYDEN, 2001).

A quarta reação estudada foi análoga à anterior e, novamente, não foi possível observar a formação de produto durante a análise de CCD. O espectro de RMN de ^1H do produto obtido (Figura A6 – Anexo) evidencia sinais referentes aos hidrogênios do furfural (**1**), principalmente o hidrogênio referente à função aldeído, bem como sinais do reagente acrilato de metila (**2**).

A quinta reação estudada foi a reação de Diels-Alder usando o álcool furfúrfico (**1c**) como dieno e o acrilato de etila (**2a**) como dienófilo (Esquema 6). O procedimento da reação foi mantido o mesmo para todas as reações de Diels-Alder. O espectro de RMN de ^1H do produto não foi conclusivo, no entanto, o álcool furfúrfico (**1c**) foi consumido, pois o sinal dos hidrogênios do CH_2 não foi observado no deslocamento químico esperado (4,41 ppm). Além disso, era esperado sinais na região entre de 2,00 e 3,00 ppm que não foram observados. Em 2,00 ppm observou-se um sinal como singlete característico do acetato de etila, solvente utilizado na extração. A análise de CCD também revelou a ocorrência parcial de alguma

reação, pois foi possível observar uma mancha correspondente ao reagente acrilato de etila (**2a**) que não reagiu completamente juntamente com pequenas manchas de novos compostos.

No estudo desenvolvido, não foi possível ser contundente em afirmar que o biclico foi, de fato, obtido. Entretanto, pode-se afirmar que há indícios de que alguma reação ocorreu. Trabalhos recentes da literatura (PEHERE *et al.*, 2016; FOSU *et al.*, 2018) descrevem estudos envolvendo reações de Diels-Alder empregando o álcool furfurílico como dieno e anidrido itacônico como dienófilo, possibilitando a formação de produtos provenientes de uma reação de cicloadição seguida de lactonização. Neste contexto, o estudo das reações de Diels-Alder com o álcool furfurílico (**1c**) poderão ser continuados no sentido de obter resultados satisfatórios.

6. CONCLUSÕES

As reações de Diels-Alder (DA) ainda são objetos de estudos nos dias atuais. As reações de DA envolvendo diferentes furanos podem ser mais exploradas, buscando encontrar as condições reacionais apropriadas para a preparação dos adutos esperados. As reações de DA entre o furano e os acrilatos propostos forneceram os adutos em proporções próximas à 1:1. As reações de DA entre o álcool furfurílico e os acrilatos apresentaram o consumo parcial dos reagentes, no entanto, não foi possível identificar os possíveis produtos formados. O furfural não sofreu reação de DA, fato que se justifica pela sua baixa reatividade como dieno.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BATISTA, P.S.; **Estudo da formação e das propriedades ópticas dos oligômeros do álcool furfurílico em sistemas capilares**. Dissertação de Mestrado (Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade de São Paulo, 1999.
- BROCKSOM, T.J.; DONATONI, M.C.; ULIANA, M.C.; VIEIRA, Y.W.; A reação de Diels-Alder no início do século vinte um. **Química Nova**, v. 33, n. 10, p.2211-2218, 2010.
- BHOGESWARARAO, S.; SRINIVAS, D. Catalytic conversion of furfural to industrial chemicals over supported Pt and Pd catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 327, p. 65-77, 2015.
- CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S.; WOTHERS, P.; **Organic Chemistry** (1st ed). Oxford University Press, 2001.
- CHOUDHARY, V.; SANDLER, S. I.; VLACHOS, D. G. Conversion of Xylose to Furfural Using Lewis and Bronsted Acid Catalysts in Aqueous Media. **ACS Catalysis**, n. 2, p. 2022-2028, 2012.
- DONATE, P.M. Síntese Ambientalmente Correta a partir de Biomassa. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 6, n. 2, 2014.
- FOSU, E.; BOTCHWAY, C.F.; TIA, R.; ADEI, E.; Diels-Alder Cycloaddition versus Ring-Opening Esterification: A Computational Study of the Mechanism of Formation of Oxanorbone Lactones from the Reaction of Furfuryl Alcohol and Itaconic Anhydride. **Computational & Theoretical Chemistry**, v. 1138, p. 7-14, 2018.
- LI, X.; JIA, P.; WANG, T. Furfural: A Promising Platform Compounds for Sustainable Production of C₄ and C₅ Chemicals. **ACS Catalysis**, v. 6, p. 7621-7640, 2016.
- MARISCAL, R. et al. Furfural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels. **Energy Environ. Sci.**, v. 9, n. 4, 2016.
- MENEZES, R.B. **Estudo de catalisadores sólidos ácidos contendo nióbio na reação de desidratação de xilose a furfural**. Dissertação de Mestrado (Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos - Escola de Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.
- OLIVEIRA, C.S. **Aplicação de Compostos de Nióbio para a Síntese de Moléculas Bioativas**. Tese de Doutorado (Ciência e Tecnologia/Química). Universidade Federal do ABC, 2017.
- PEHERE, A.D.; XU, S.; THOMPSON, S.K.; HILLMYER, M.A.; HOYE, T.R.; Diels-Alder Reactions of Furans with Itaconic Anhydride: Overcoming Unfavorable Thermodynamics. **Organic Letters**, v. 18, n.11, p. 2584-2587. 2016.
- SETTLE, A.E.; BERSTIS, L.; RORRER, N.A.; ROMAN-LESHKÓV, Y.; BECKHAM, G.T.; RICHARDS, R.M.; VARDON, D.R.; Heterogeneous Diels-Alder catalysis for biomass-derived aromatic compounds. **Green Chemistry**, v. 19, n. 15, p. 3468-3492, 2017

YAN, K.; WU, G.; LAFLEUR, T.; JARVIS, C.; Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 663-676, 2014.

YAMASHITA, Y.; HANAYA, K.; SUGAI, T.; MIZUSHIMA, T.; SHOJI, M.; Chemo-enzymatic enantioconvergent approach toward ethyl shikimate from ethyl 5-hydroxy-3,4-isopropylidenedioxycyclohex-1-enecarboxylate. **Tetrahedron**, v.69, n.31, p.6527-6532, 2013.

WIN, D.T.; Furfural – Gold from Garbage. **AU Journal of Technology**, v.5, p.185-190, 2005.

ANEXOS

Figura A1. Espectro de RMN de ^1H do furfural (1).

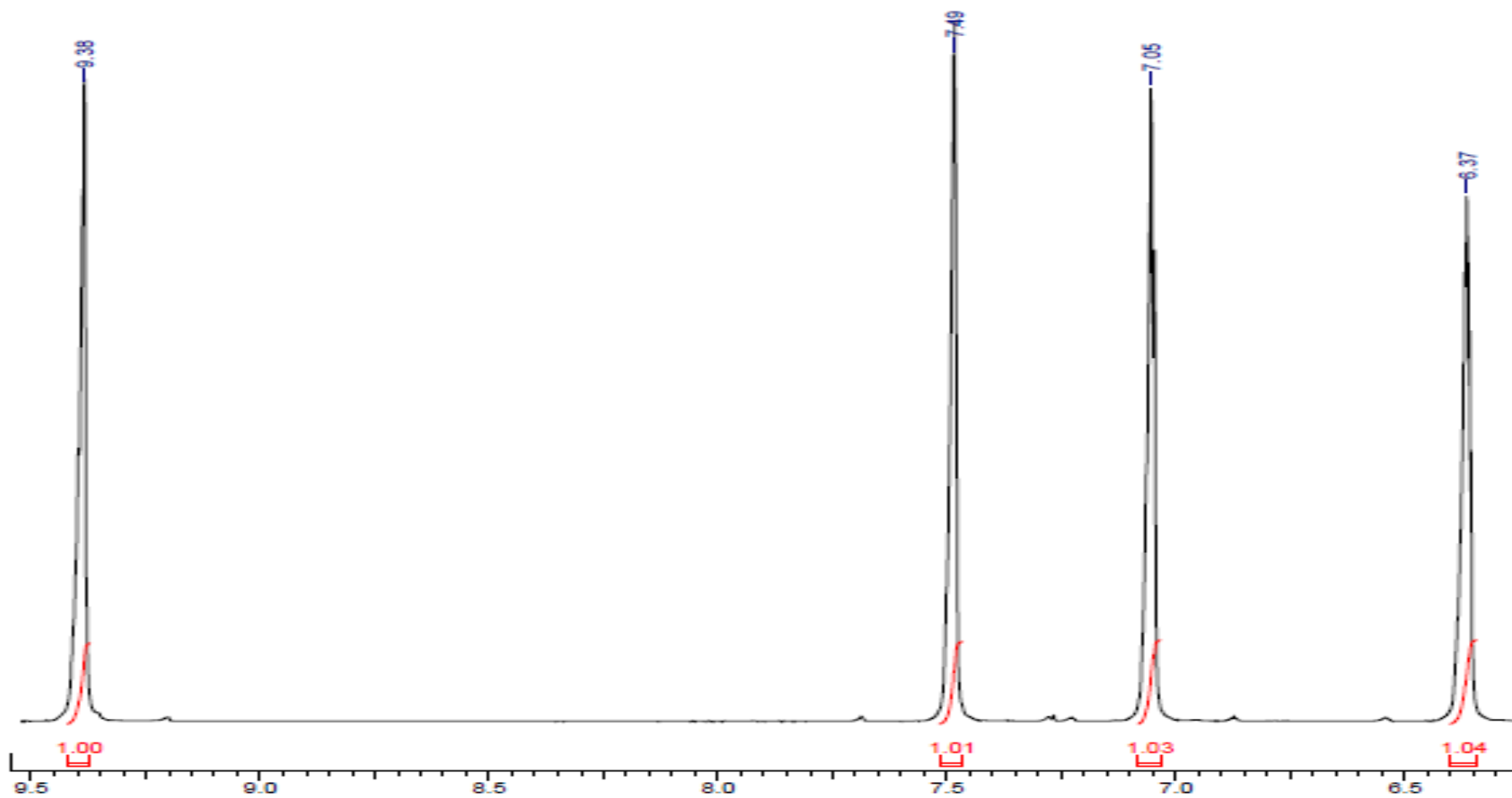


Figura A1-b. Estrutura do Furfural.

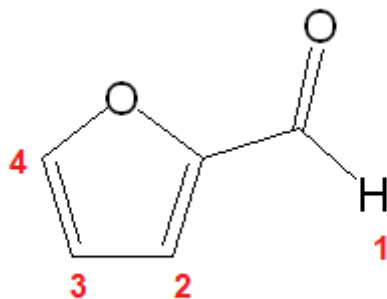


Tabela A1. Dados espectroscópicos do RMN de ¹H do furfural (1).

| $\delta\text{H}(\text{ppm})$ | Atribuição | Multiplicidade | Constante de Acoplamento (Hz) |
|------------------------------|----------------|----------------|--------------------------------|
| 9.38 | H ₁ | s | - |
| 7.49 | H ₂ | d | $J_{2,3} = 3.6$ |
| 7.05 | H ₃ | dd | $J_{3,2} = 3.6; J_{3,4} = 1.7$ |
| 6.37 | H ₄ | d | $J_{4,3} = 1.7$ |

Figura A2. Espectro de RMN de ^1H do álcool furfurílico (**1c**).

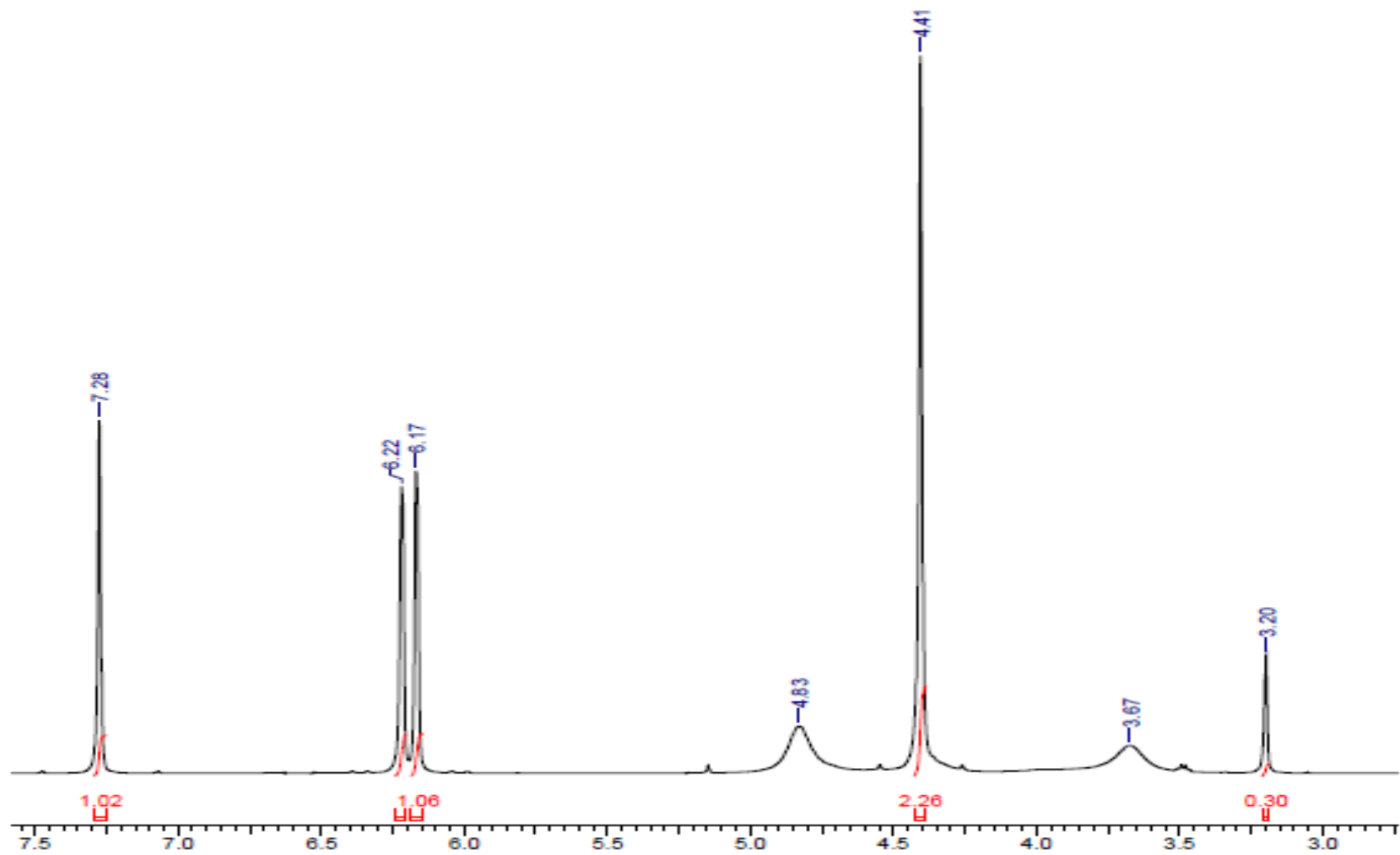


Figura A2-b. Estrutura do Álcool Furfurílico.

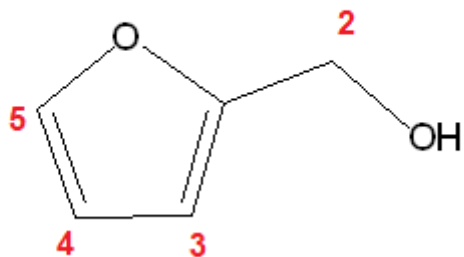


Tabela A2. Dados espectroscópicos do RMN de ¹H do álcool furfurílico (1c).

| δ H(ppm) | Atribuição | Multiplicidade | Constante de Acoplamento (Hz) |
|-----------------|----------------|----------------|--|
| 3.20 | H ₁ | s | - |
| 4.41 | H ₂ | s | - |
| 6.17 | H ₃ | d | J _{3,4} = 3.2 |
| 6.22 | H ₄ | dd | J _{4,5} = 1.8; J _{4,3} = 3.2 |
| 7.28 | H ₅ | d | J _{5,4} = 1.8 |

Figura A3. Espectro de RMN de ^1H do etil-7-oxabicyclo[2.2.1.]hept-5-eno-2- carboxilato.

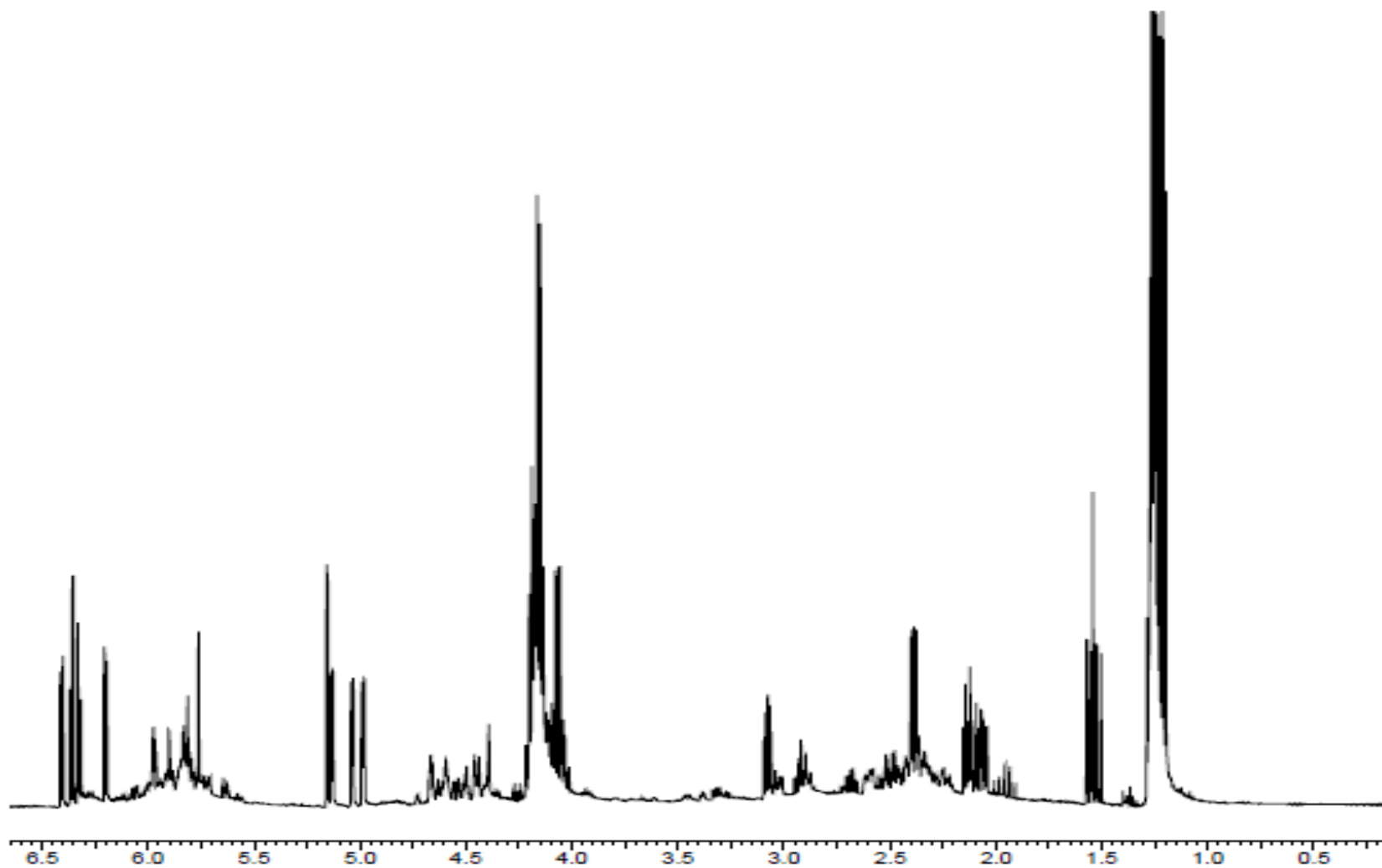


Tabela A3. Dados espectroscópicos do RMN de ^1H do etil-7-oxabicyclo[2.2.1.]hept-5-eno-2-carboxilato.

| $\delta\text{H}(\text{ppm})$ | Atribuição | Multiplicidade | Constante de Acoplamento (Hz) |
|------------------------------|--------------------------------|----------------|--|
| 6.41 | $\text{H}_{1\text{ ENDO}}$ | dd | $J_{1,2} = 5.8; J_{1,3} = 1.6$ |
| 6.36 | $\text{H}_{1\text{ EXO}}$ | dd | $J_{1,2} = 5.8; J_{1,3} = 1.6$ |
| 6.32 | $\text{H}_{2\text{ ENDO}}$ | dd | $J_{2,1} = 5.8; J_{2,4} = 1.5$ |
| 6.2 | $\text{H}_{2\text{ EXO}}$ | dd | $J_{2,1} = 5.8; J_{2,4} = 1.5$ |
| 5.16 | $\text{H}_{3\text{ ENDO}}$ | dd | $J_{3,6} = 3.6; J_{3,1} = 1.6$ |
| 5.13 | $\text{H}_{4\text{ ENDO}}$ | ddd | $J_{4,5'} = 4.6; J_{4,2} = 1.5; J_{4,5} = 0.7$ |
| 5.04 | $\text{H}_{3\text{ EXO}}$ | dd | $J_{3,6} = 4.6; J_{3,1} = 1.6$ |
| 4.99 | $\text{H}_{4\text{ EXO}}$ | ddd | $J_{4,5'} = 4.6; J_{4,2} = 1.5; J_{4,5} = 0.7$ |
| 4.17 | $\text{H}_{7\text{ ENDO/EXO}}$ | m | - |
| 3.08 | $\text{H}_{6\text{ EXO}}$ | ddd | $J_{6,5'} = 9; J_{6,3} = 4.6; J_{6,5} = 4.4$ |
| 2.39 | $\text{H}_{6\text{ ENDO}}$ | dd | $J_{6,5} = 8.5; J_{6,3} = 3.6$ |
| 2.13 | $\text{H}_{5\text{ ENDO}}$ | m | - |
| 2.07 | $\text{H}_{5\text{ EXO}}$ | m | - |
| 1.54 | $\text{H}_{5'}\text{ EXO}$ | m | - |
| 1.52 | $\text{H}_{5'}\text{ ENDO}$ | m | - |
| 1.25 | $\text{H}_{8\text{ ENDO/EXO}}$ | m | - |

Figura A4. Espectro de RMN de ^1H do metil-7-oxabicyclo[2.2.1.]hept-5-eno-2-carboxilato.

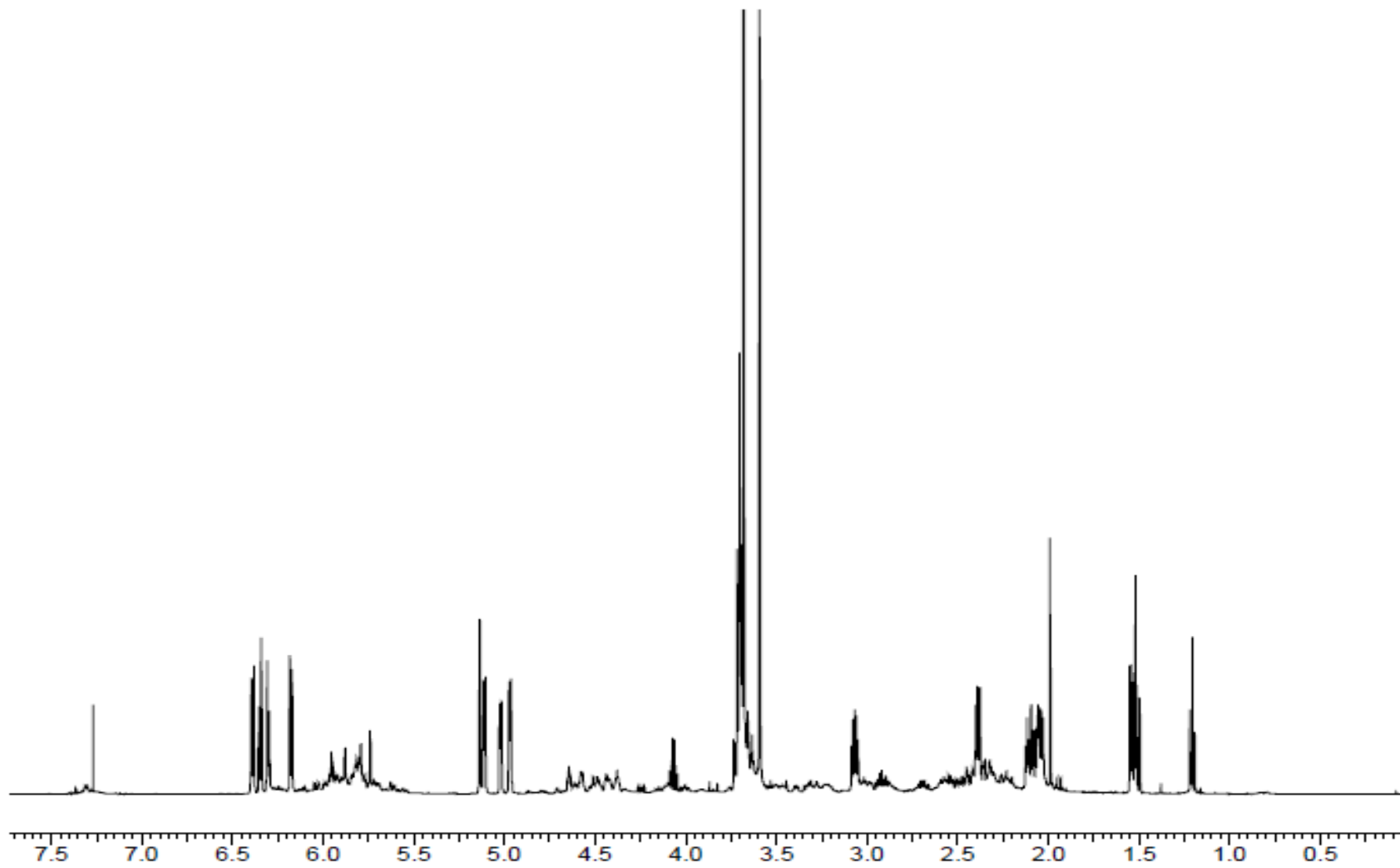


Tabela A4. Dados espectroscópicos de RMN de ^1H do metil-7-oxabicyclo[2.2.1.]hept-5-eno-2-carboxilato.

| $\delta\text{H}(\text{ppm})$ | Atribuição | Multiplicidade | Constante de Acoplamento (Hz) |
|------------------------------|-----------------------------|----------------|--|
| 6.39 | $\text{H}_{1\text{ ENDO}}$ | dd | $J_{1,2} = 5.7; J_{1,3} = 1.4$ |
| 6.35 | $\text{H}_{1\text{ EXO}}$ | dd | $J_{1,2} = 5.7; J_{1,3} = 1.4$ |
| 6.30 | $\text{H}_{2\text{ EXO}}$ | dd | $J_{2,1} = 5.7; J_{2,4} = 1.6$ |
| 6.18 | $\text{H}_{2\text{ ENDO}}$ | dd | $J_{2,1} = 5.7; J_{2,4} = 1.6$ |
| 5.14 | $\text{H}_{3\text{ EXO}}$ | dd | $J_{3,6} = 4.0; J_{3,1} = 1.4$ |
| 5.11 | $\text{H}_{4\text{ ENDO}}$ | ddd | $J_{4,5'} = 4.8; J_{4,2} = 1.6; J_{4,5} = 0.6$ |
| 5.02 | $\text{H}_{4\text{ EXO}}$ | dd | $J_{4,5'} = 4.8; J_{4,2} = 1.6; J_{4,5} = 0.6$ |
| 4.97 | $\text{H}_{3\text{ ENDO}}$ | dd | $J_{3,6} = 4.5; J_{3,1} = 1.4;$ |
| 3.68 | $\text{H}_{7\text{ EXO}}$ | s | - |
| 3.59 | $\text{H}_{7\text{ ENDO}}$ | s | - |
| 3.07 | $\text{H}_{6\text{ EXO}}$ | ddd | $J_{6,5'} = 9; J_{6,3} = 5.0; J_{6,5} = 4.0$ |
| 2.39 | $\text{H}_{6\text{ ENDO}}$ | ddd | $J_{6,5} = 8.0; J_{6,3} = 4.0$ |
| 2.11 | $\text{H}_{5\text{ ENDO}}$ | m | - |
| 2.07 | $\text{H}_{5\text{ EXO}}$ | m | - |
| 1.54 | $\text{H}_{5'}\text{ EXO}$ | m | - |
| 1.52 | $\text{H}_{5'}\text{ ENDO}$ | m | - |

Figura A5. Espectro de RMN de ^1H da tentativa de síntese furfural + acrilato de etila.

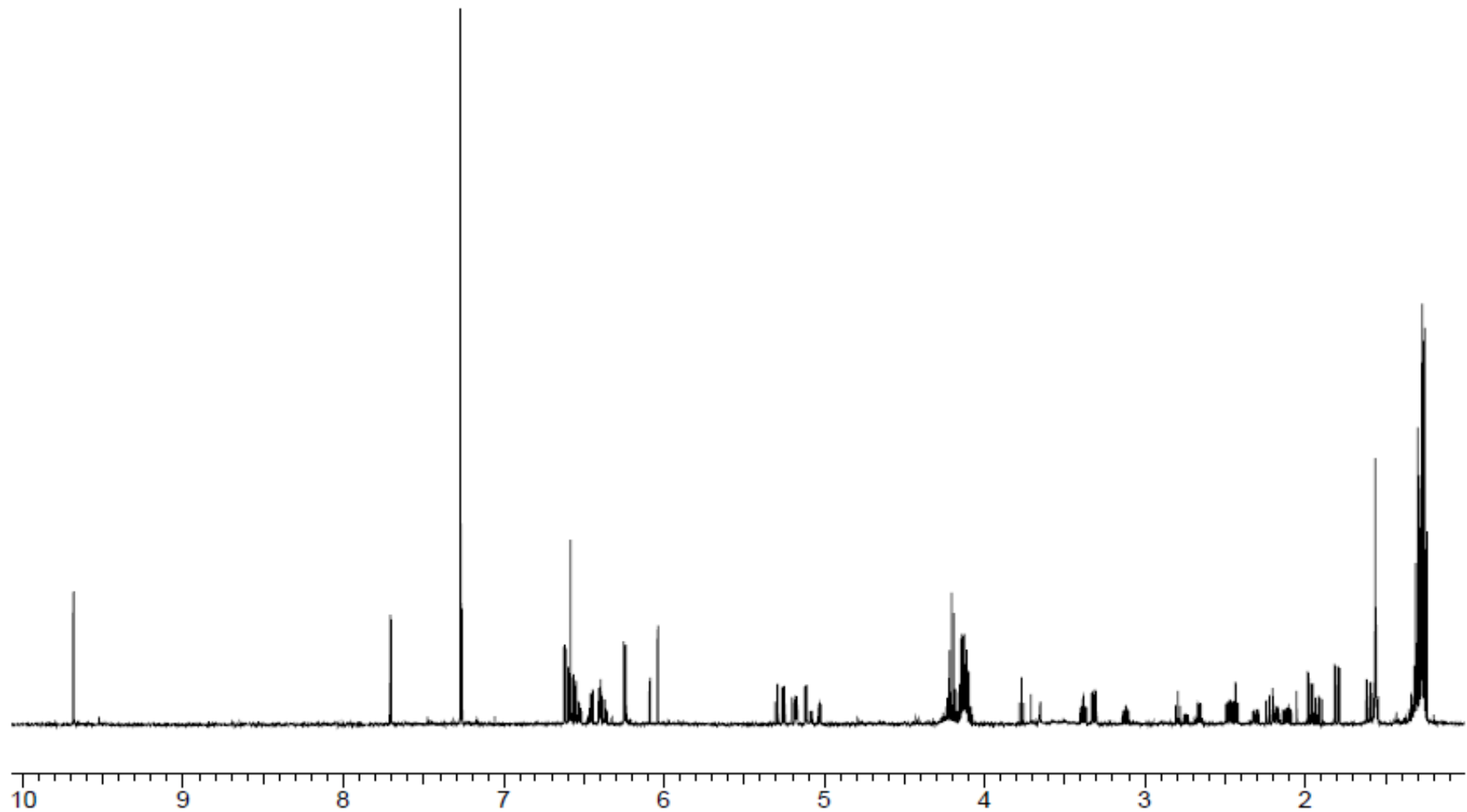


Figura A6. Espectro de RMN de ^1H da tentativa de síntese furfural + acrilato de metila.

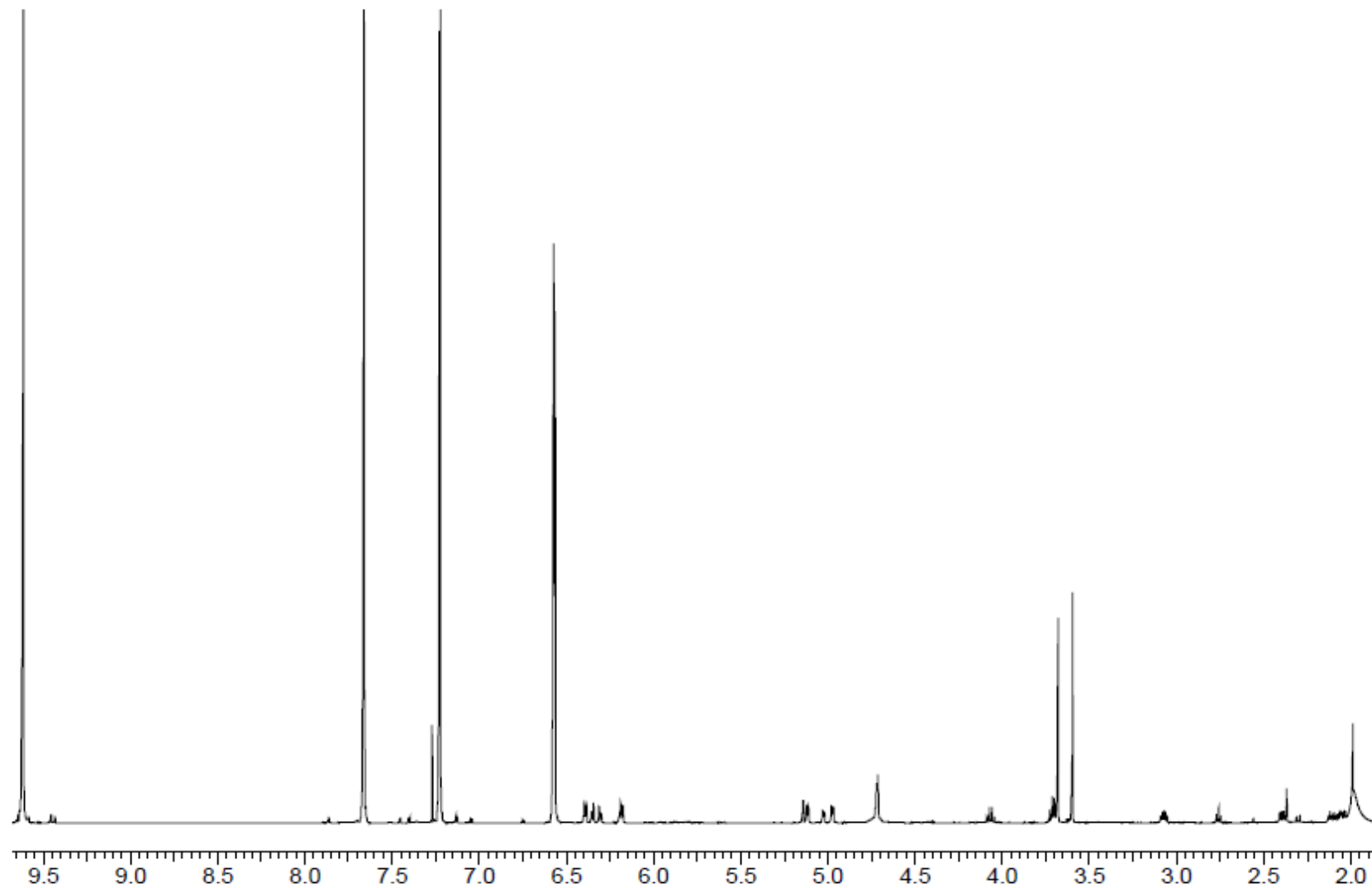


Figura A7. Espectro de RMN de ^1H da tentativa de síntese álcool furfurílico + acrilato de etila.

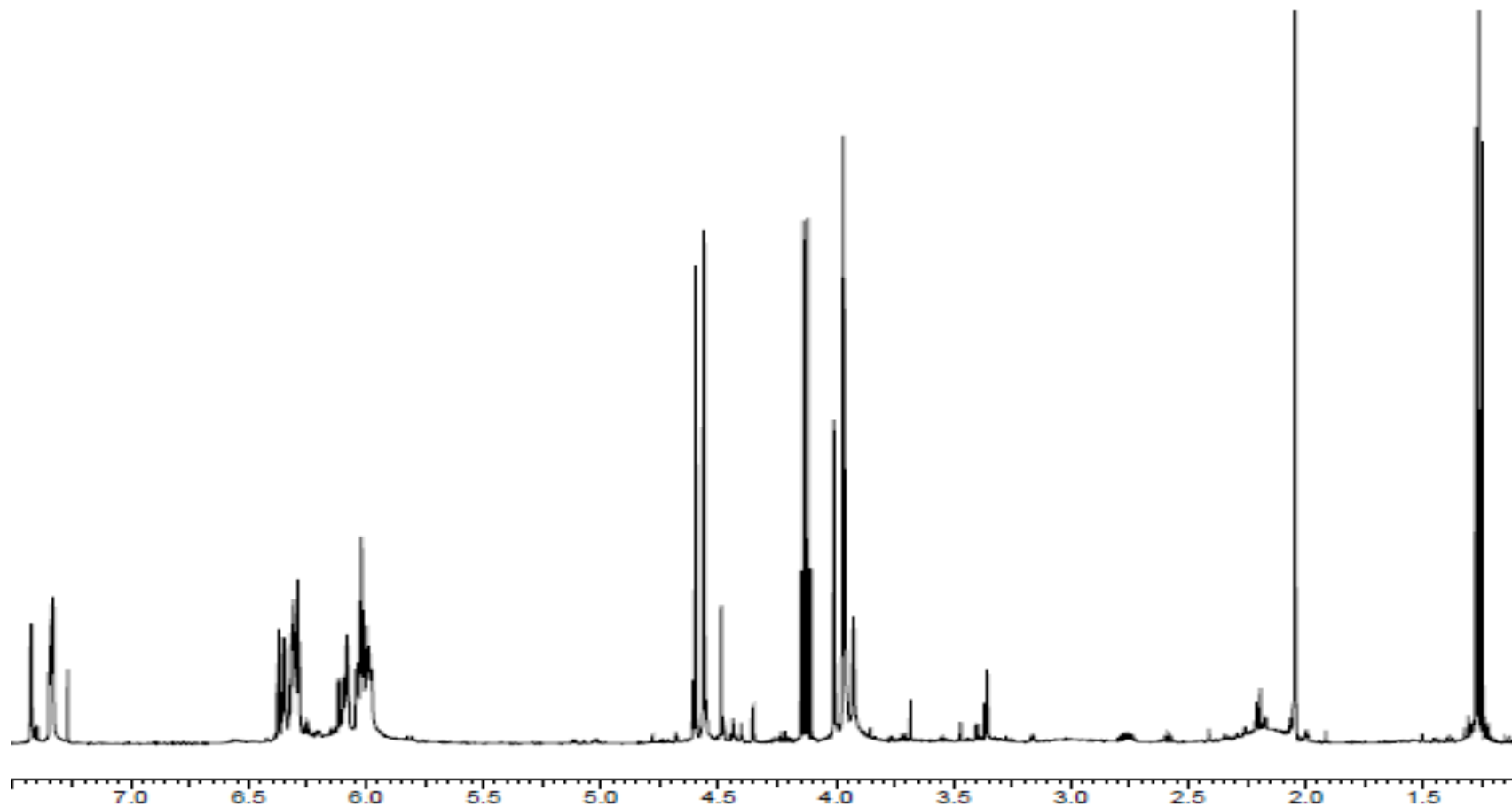


Figura A8. Espectro de RMN de ^1H da tentativa de síntese álcool furfurfílico + acrilato de metila.

