Comparação de três catalisadores comerciais de rutênio para hidrogenação seletiva de ésteres sob condições brandas.

Lucas H. R. Passos1, Victor Martínez-Agramunt1,2, Dmitry G. Gusev3, Eduardo Peris2 e Eduardo N. dos Santos\*1

1Departamento de Química. Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Avenida Antônio Carlos 6627, MG 31270-901, Belo Horizonte (Brasil). \*nicolau@ufmg.br

2Institute of Advanced Materials (INAM). Universitat Jaume I (UJI). Av. Vicente Sos Baynat s/n, CV 12071, Castellón (Espanha).

3Departament of Chemistry and Biochemistry. Wilfrid Laurier University (WLU). Waterloo, Ontario N2L 3C5 (Canada)

Resumo/Abstract

RESUMO – A redução de ésteres, ácidos carboxílicos e aldeídos a seus respectivos álcoois é uma reação importante na química industrial para a produção de uma grande variedade de produtos de química fina. Essa transformação é comumente realizada usando quantidades estequiométricas de hidretos metálicos altamente reativos (ex: LiAlH4), ou utilizando catalisadores heterogêneos em condições adversas. Neste trabalho foi realizado um estudo comparativo de três catalisadores de rutênio para a hidrogenação de ésteres. Nossos resultados mostraram que esses substratos podem ser reduzidos sobre condições brandas (tão baixas como 40°C e 5 bar de H2). Para ésteres contendo ligação C=C, foi possível realizar uma hidrogenação seletiva da função éster, mantendo a ligação dupla sem ser hidrogenada. Além disso, demonstramos que o anisol, um solvente com alto gral de sustentabilidade, é adequado para essas hidrogenações catalíticas.

*Palavras-chave: Hidrogenação, Catálise Homogênea, Organometálico, Rutênio, Catálise seletiva.*

ABSTRACT - The reduction of esters, carboxylic acid and aldehyde to alcohols is an important reaction in the chemical industry for the production of a wide range of bulk and fine chemicals. This transformation is commonly effected with a stoichiometric amount of a highly reactive metal-hydride reagent (e.g. LiAlH4), or catalysts under harsh reaction conditions. Herein we report a comparative study of three Ru-catalysts for the hydrogenation of esters. Our results show that these substrates can be reduced under mild conditions (as low as 40 ºC and 5 bar of H2). For ester containing a C=C bond, it was possible to carry out the selective hydrogenation of the ester functionality while keeping the C=C double-bond untouched. Furthermore, we demonstrated that anisole, a solvent with a high sustainability rank, is suitable for these catalytic hydrogenations.

*Keywords: Hydrogenation, Homogeneous catalysis, Organometallic, Ruthenium, Selectivity*

## Introdução

A redução de ésteres, ácidos carboxílicos e aldeídos aos seus respectivos álcoois acontece através de reações químicas envolvendo a adição de hidrogênio aos grupos ésteres, carboxila ou carbonila, respectivamente (1). Esta reação é um processo chave para a síntese de álcoois em escala industrial, que são utilizados na composição de produtos agroquímicos, farmacêuticos e cosméticos (2-4). Tipicamente, esta redução é realizada através da utilização de hidretos metálicos, tais como hidreto de alumínio e lítio (LiAlH4) ou borohidreto de sódio (NaBH4), ou pela utilização de metais alcalinos na presença de etanol (5,6). No entanto, a utilização de hidretos ou de matais alcalinos como reagentes tem como consequência a geração de uma elevada quantidade de resíduos. Outras desvantagens desses processos estão no perigo durante o manuseio dos hidretos e dos metais alcalinos, e no elevado custo do processo devido à necessidade de condições criogênicas de reação (7–9).

Na prática industrial corrente, as hidrogenações de ésteres a álcoois são realizadas utilizando a catalise heterogênea, sendo o principal catalisador o cromito de cobre (Cu2Cr2O5). Entretanto as condições reacionais empregadas são adversas (normalmente T>200°C e PH2 >200 bar), podendo diminuir a seletividade do processo (10-16). Isso traz uma grande oportunidade para a catálise homogênea, que pode trabalhar sob condições brandas (em temperaturas tão baixas como 60 °C), com baixa carga catalítica e menor problema de segurança, como foi relatado pelos grupos de Beller (8,17), Milstein (18,19) Gusev (6,20,21), Teunissen (22,23), Clarke (9,24), Ikariya (25,26), Kuriama (27,28), Zhou (29), Zhang (30), e Chianese (31-35). Muito dos estudos reportados empregam catalisadores de rutênio, Irídio e ósmio contendo ligantes do tipo pinça que proporciona uma boa atividade a esses catalisadores (36). Alguns estudos recentes testaram complexos de metais de menor custo (37) (por exemplo, Fe (38), Co (2,11,18,19), Mn (39-41)). No entanto esses catalisadores apresentam uma eficiência muito menor do que os relatados com metais mais nobres como Ru, Ir e Os (20,42).

Com relação aos substratos, muitos catalisadores homogêneos mostraram alta atividade na hidrogenação de derivados carbonílicos, tais como aldeídos, cetonas e iminas. No entanto, a redução de derivados de ácido carboxílicos como ésteres ou lactonas é tipicamente mais desafiador de ser realizada. Dentre os ésteres existentes, podemos afirmar que os alifáticos são relativamente mais difíceis para serem hidrogenados do que os ésteres aromáticos. Isso acontece por causa da maior eletrofilicidade do átomo do carbono da carbonila dos ésteres aromáticos, tornando mais fácil a transferência de hidreto para esse grupo funcional (43). Neste trabalho, foi realizado o estudo de alguns parâmetros reacionais como pressão, temperatura, base, quantidade de base, solvente e carga catalítica para a hidrogenação de ésteres alifáticos, utilizando três catalisadores de rutênio disponíveis comercialmente (Figura 1). O primeiro catalisador, **Ru-1**, foi desenvolvido pela empresa Firmenich e relatado por Saudan e colaboradores (44). Ele é baseado em um ligante bidentado do tipo P-N. Já os outros dois catalisadores, **Ru-2** e **Ru-3**, foram relatados por Gusev e colaboradores (20,21). Ambos catalisadores apresentam ligantes do tipo pinça (PNN e SNS, respectivamente). Através desse estudo, tivemos como principal objetivo encontrar solventes verdes e condições de reações bem brandas que viabilizem o processo (45).



Figura 1 - Complexo Ru-1 (PNNP), Ru-2 (PNN) e Ru-3 (SNS).

## Experimental

*Reação de Hidrogenação.*

Em um frasco de 4 mL, contendo uma barra de agitação magnética, foram adicionados o substrato, o catalisador, a base, o solvente e o padrão interno (undecano). Em seguida, o frasco foi fechado com uma tampa contendo um septo e retirado da caixa seca (*glove box*). Na linha de schlenk (sob atmosfera de argônio) o frasco foi perfurado com uma agulha hipodérmica 13x0,45 mm. Assim, o frasco foi colocado dentro de uma autoclave de aço inoxidável que foi posteriormente fechada. A autoclave foi pressurizada com hidrogênio, após três ciclos de purga realizadas com H2, e colocada em uma chapa de aquecimento sob agitação. Após o término da reação, o meio reacional foi neutralizado com ácido trifluoracético para protonar os alcóxidos e neutralizar o excesso de base. Por fim, a reação foi analisada por Cromatografia Gasosa (CG).

## Resultados e Discussão

Nossa investigação teve início com a otimização de alguns parâmetros reacionais para a hidrogenação do octanoato de metila. Este éster foi escolhido como molécula modelo, pois ele não possui outro grupo funcional que possa ser reduzido simultaneamente com o grupo éster. Na redução do octanoato de metila (**1**), o único produto paralelo possível de ser formado é o octanoato de octila (**3**) que pode ser obtido pela reação de transesterificação entre o octanol (**2**) (produto da hidrogenação) com o octanoato de metila (substrato), conforme mostrado na Figura 2. No entanto, como o octanoato de octila é um intermediário que, ao ser hidrogenado, tem como resultado a formação do octanol, sua formação não apresenta um grande problema.



**Figura 2** – Hidrogenação do octanoato de metila (**1**) para octanol (**2**), tendo octanoato de octila (**3**) como intermediário.

O primeiro passo durante o desenvolvimento do trabalho foi encontrar a melhor condição reacional para hidrogenação do octanoato de metila, usando o catalisador **Ru-1**. Para isso foi feito a variação da pressão, da carga catalítica, da quantidade de base e da temperatura (Tabela 1). Primeiramente, variou-se a carga catalítica em três pressões diferentes (30 bar, 50 bar e 80 bar) (Tabela 1, Entradas 1-9). Pode-se observar que, utilizando-se uma mesma quantidade de catalisador, à medida que a pressão aumenta, a conversão também é elevada. No entanto, quando a carga catalítica foi de 0,05 mol %, o resultado entre as pressões de 50 bar e 80 bar foram bem semelhantes (com conversão e rendimento próximos de 100%) (Tabela 1, Entrada 6 e 9).

Em processos industriais a pressão e a temperatura são parâmetros relevantes que devem ser considerados para viabilizar o processo. Quando temos processos ocorrendo em elevadas pressões e temperaturas, o custo operacional acaba aumentando. Este fato nos motivou a escolher a pressão e carga catalítica da entrada 6 para dar continuidade na otimização das condições reacionais. O próximo passo foi variar a quantidade de NaOMe. É necessário a adição de uma para ativar o catalisador (46) e, neste estudo inicial, o metóxido de sódio (NaOMe) foi testado em várias concentrações. Comparando as quantidades de NaOMe de 1 mol%, 5 mol% e 10 mol % (Tabela 1, entradas 10, 6 e 11, respectivamente), o melhor resultado obtido foi utilizando 5 mol%, quantidade que foi utilizado nos próximos testes.

Por fim, a temperatura reacional foi variada entre 30 a 100 (Tabela 1, Entradas 6, 12-14). Apesar da conversão ter sido maior em 100 °C, obtivemos um excelente resultado quando a temperatura estava em 70 °C. Na literatura, temperaturas tão altas quanto 100 °C são comumente usadas na redução catalítica de ésteres (14-16, 36,43).

Assim, selecionou-se as melhores condições reacionais para a hidrogenação de **1**, que se encontra na entrada 14 (carga catalítica de 0,05 mol% com 5 mol% de base a 70 °C e 50 bar de H2), para poder realizar uma comparação entre os catalisadores **Ru-1**, **Ru-2** e **Ru-3**.

**Tabela 1 –** Variação das condições reacionais para a hidrogenação de **1** utilizando o catalisador **Ru-1**[a]

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Entrada | Cat.[mol%] | T[°C] | p(H2)[bar] | Conversão[%][b] | Distribuição de produtos[%][b, c] |
| **2** | **3** |
| 1 | 0,005 | 100 | 30 |  7 | 4 | 96 |
| 2 | 0,01 | 100 | 30 |  34 | 23 | 77 |
| 3 | 0,05 | 100 | 30 |  78 | 69 | 31 |
| 4 | 0,005 | 100 | 50 |  5 | 3 | 97 |
| 5 | 0,01 | 100 | 50 |  42 | 29 | 71 |
| 6 | 0,05 | 100 | 50 |  98 | 97 | 3 |
| 7 | 0,005 | 100 | 80 |  24 | 12 | 88 |
| 8 | 0,01 | 100 | 80 |  79 | 69 | 31 |
| 9 | 0,05 | 100 | 80 | > 99 | 100 | 0 |
| 10[d] | 0,05 | 100 | 50 |  61 | 44 | 56 |
| 11[e] | 0,05 | 100 | 50 |  96 | 93 | 7 |
| 12 | 0,05 | 30 | 50 |  59 | 38 | 62 |
| 13 | 0,05 | 50 | 50 |  84 | 74 | 26 |
| 14 | 0,05 | 70 | 50 |  95 | 93 | 7 |

[a]Condições: **1** (4,0 mmol); THF (2,0 mL); **Ru-1**; NaOMe (0,2 mmol; 5 mol %); 4 h. [b]Conversão e distribuição de produtos obtido por CG, usando undecado (1,9 mmol) como padrão interno. [c]Baseado em um mol de **1** incorporado no produto. [d] NaOMe (0,04 mmol; 1 mol %). [e] NaOMe (0,4 mmol; 10 mol %).

Antes de continuar os estudos, foi feito uma comparação entre os três catalisadores de Rutênio, mantendo as condições reacionais otimizadas com o catalisador **Ru-1.**

**Figura 3** – Distribuição molar baseada na quantidade inicial de **1** em função do tempo de reação. (a) Conversão; (b) Seletividade. Condição reacional: **1** (12 mmol), NaOMe (6x10-1 mmol, 5 mol%), THF (6 mL), Ru (6x10-3 mmol, 0,05mol%), 70 °C, 50 bar de H2.

Analisando-se a Figura 3, observa-se que dentre os três catalisadores testados, o **Ru-2** mostrou ser o mais eficiente. Em apenas 1 hora de reação foi possível obter 88% de conversão com uma seletividade de 77 %. Com este catalisador, a reação foi completada após 3 horas (Figura 3). Já o **Ru-1** foi o catalisador menos eficiente dos três, apesar de ter sido mais ativo do que o **Ru-3** na primeira hora de reação, quando as conversões atingiram 70 e 30% respectivamente.

Como o **Ru-2** apresentou melhores resultados do que os outros catalisadores (Figura 3), decidimos explora-lo em condições de pressão e temperaturas mais brandas, utilizando um solvente mais verde (Tabela 2). Em nossa busca por processos mais sustentáveis, motivado pela tendência mundial da química verde, decidimos testar o anisol, um dos solventes mais verdes segundo a guia GSK (42), para substituir o THF e o Tolueno que são solventes classificados com menor grau de sustentabilidade segundo o mesmo guia e são comumentes utilizados na hidrogenação (15,16,35,36). Além disso, foram testados outros solventes próticos como o metanol, o etanol e o álcool isopropílico (Tabela 2, Entrada 1-6). Dentre os solventes testados, os éteres foram os que apresentaram melhores conversão. Em contrapartida, observou-se que a reação quase não aconteceu em metanol. Além disso, o rendimento nos outros solventes próticos como EtOH e iPrOH também foram baixo. Nesse viés, escolhemos o anisol para dar continuidade ao próximo passo do trabalho. Além dos solventes, o tipo de base também foi estudado com a finalidade de evitar reações de transesterificações. O uso de uma base é necessário para poder retirar o cloro da esfera de coordenação do catalisador, permitindo a sua ativação (46). Assim, além do NaOMe, outras bases como o *terc*-butóxido de potássio e o carbonato de sódio também foram testados. Nossos estudos mostraram que o NaOMe foi o mais eficiente na hidrogenação, utilizando como catalisador o **Ru-2**. (Tabela 2, Entradas 2,7 e 8)

**Tabela 2** – Varredura de solventes e de base[a]

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Entrada | Solvente | Conversão, %[b] | Distribuição de produtos |
| **2** | **3** |
| 1 | Anisol | 83 | 72 | 28 |
| 2 | THF | 91 | 85 | 15 |
| 3 | Tolueno | 80 | 65 | 35 |
| 4 | MeOH | 8 | 68 | 32 |
| 5 | EtOH | 41 | 88 | 12 |
| 6 | iPrOH | 40 | 88 | 12 |
| 7[c] | THF | 77 | 64 | 36 |
| 8[d] | THF | 50 | 0 | 0 |

[a]Condições reacionais: **1** (1 mmol); Solvente (0,5 mL), **Ru-2** (0,05 mol%), NaOMe (5 mol %); T = 70°C; P(H2) 50 bar; t = 1 h; [b] Conversão e rendimento obtido por CG usando undecano (0,48 mmol) como padrão interno. [c] KO*t*-Bu. [d] K2CO3

Baixas pressões de hidrogênio raramente são usadas para a hidrogenação de ésteres. Ainda mais raro são os exemplos em que baixas pressões são combinadas com baixas temperaturas. Para pressões próximas de 10 bar, normalmente se utiliza temperaturas acima de 100 °C (14,38) e para temperaturas mais brandas, normalmente pressões acima de 50 bar são utilizadas (14-16,35,36). Até onde sabemos, o uso de pressões abaixo de 10 bar, combinado com temperaturas abaixo de 80 °C não foi relatado antes. Assim, realizamos estudos catalíticos usando pressões de hidrogênio que variou entre 5 e 20 bar a uma temperatura fixa de 70 °C para hidrogenação de **1** a **2**. Após 24 horas, com uma carga catalítica de 0,05 mol%, um bom rendimento para **2** (86%) foi obtido sob 20 bar de H2 (Tabela 3, Entrada 1). Diminuir a pressão para 10 bar, reduziu o rendimento do produto para 68 % (Tabela 3, Entrada 2). Para reações realizadas a 5 bar, o rendimento caiu para 35%. (Tabela 3, Entrada 3). No entanto, quando a carga catalítica é aumentada em 5 vezes (0,25 mol %), o rendimento de **2** passa de 35 % para 81 %, mantendo a pressão em 5 bar (Tabela 3, Entrada 5).

**Tabela 3** – Variação das condições reacionais para hidrogenação de **1** utilizando **Ru-2**[a]

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Entrada | Cat.[mol%] | p(H2)[bar] | Conversão[%][b] | Distribuição de produtos[%][b,c] |
| **2** | **3** |
| 1 | 0,05 | 20 | 90 | 86 | 14 |
| 2 | 0,05 | 10 | 78 | 68 | 32 |
| 3 | 0,05 | 5 | 53 | 35 | 65 |
| 4 | 0,10 | 5 | 53 | 40 | 60 |
| 5 | 0,25 | 5 | 98 | 81 | 19 |

[a]Condições: **1** (4,0 mmol); Anisol (2,0 mL), **Ru-2**, NaOMe (0,05 mmol; 5 mol %); 70°C; t = 24 h. [b]Conversão e distribuição de produtos obtido por CG, usando undecado (1,9 mmol) como padrão interno. [c]Baseado em um mol de **1** incorporado no produto.[d] 48 h

Com o objetivo de realizar um estudo mais aprofundado do comportamento de **Ru-2** em baixas pressões, foi feito uma curva cinética que nos permitiu acompanhar a distribuição dos produtos ao longo do tempo mantendo a pressão em 30 bar.

**Figura 4** – Distribuição molar de **1**, **2**, e **3** em diferentes tempos. Condições reacionais: T = 70°C; 5 mol% of NaOMe,; P(H2) = 30 bar and 0,05 mol% **Ru-2**.

Podemos observar que mesmo em pressões tão baixas como 30 bar o catalisador **Ru-2** apresentou um bom desempenho para hidrogenar o octanoato de metila. Em 3 horas de reação a conversão já estava maior do que 90 %. Com isso o próximo passo foi fazer um estudo da quimiosseletividade dos catalisadores para hidrogenação de um éster na presença de uma olefina terminal em diferentes condições reacionais. Para tal, escolhemos um éster insaturado (10-undecenoato de metila). Este éster possuí duas regiões que podem ser potencialmente reduzidas por hidrogenação catalítica: a porção carboxílica e a ligação terminal C=C. Vale a pena notar que as ligações terminais C=C são mais propícias à redução do que ligação interna C=C e, além disso, essas insaturações podem sofrer isomerizações resultando em produtos secundários indesejados.

##

Figura 5- Hidrogenação do 10-undecenoato de metila (4) em 10 undecenol.

Além da hidrogenação do 10-undecenoato de metila (**4**) para 10-undecen-1-ol (**5**), o undecanoato de metila pode ser formado se a hidrogenação da ligação dupla de **4** ocorrer antes da hidrogenação do éster. Ambos, **5** e **6** podem ser hidrogenados para formar undecanol (**6**). A transesterificação entre ésteres C11 com álcoois C11 leva a formação de ésteres C22 que também podem ser reduzidos a álcoois C11 (Figura 4).

**Tabela 4** – Estudo comparativo entre **Ru-1**, **Ru-2** e **Ru-3** para hidrogenação do 10-undecenoato de metila.[a]

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Entrada | Cat. | *p(H2)*[bar] | t[h] | Conversão[%][b] | Distribuição de produtos[%][b,c] |
| **5** | **6** | **C11** | **Outros** |
| 1 | **Ru-2** | 5 | 24 |  99 |  1 | 11 | 20 | 68 |
| 2 | **Ru-2** | 5 | 48 | >99 |  2 | 18 | 70 | 11 |
| 3 | **Ru-1** | 20 | 24 |  97 |  2 | 18 | 8 | 72 |
| 4 | **Ru-2** | 20 | 24 | >99 |  2 | 44 | 53 | 1 |
| 5 | **Ru-3** | 20 | 24 |  99 |  2 | 11 | 43 | 44 |
| 6 | **Ru-1** | 50 | 3 | >99 | <1 | 13 | 85 | 1 |
| 7 | **Ru-2** | 50 | 3 | >99 |  1 | 61 | 37 | 1 |
| 8 | **Ru-3** | 50 | 3 | >99 |  1 | 59 | 39 | 0 |
| 9[d] | **Ru-1** | 5 | 72 |  82 |  24 | 9 | 12 | 55 |
| 10[d] | **Ru-2** | 5 | 72 | >99 |  2 | 49 | 47 | 1 |
| 11[d] | **Ru-3** | 5 | 72 | >99 |  81 | 5 | 13 | 1 |

[a]Condiçõesreacionais: **4** (2 mmol); anisole (1 mL), carga catalítica (0,1 mol%), NaOMe (0,1 mmol; 5 mol %); 100°C. [b]Conversão e rendimento foram obtidos por CG usando undecano (0,95 mmol) como padrão interno. [c]Baseado em 1 mol de **4** incorporado no produto. [d]40 °C

Foi realizado um estudo da hidrogenação seletiva de **4** (p(H2) = 5-50 bar, T = 40 e 100°C, 3-72 h) com catalisadores **Ru-1**, **Ru-2** e **Ru-3** e os resultados estão apresentados na Tabela 4. Mais uma vez, observou-se que o catalisador **Ru-2** foi o mais ativo nessas condições de reação. No entanto, a reação com **Ru-2**, apesar de ter convertido 99% de **4**, sob 5 bar de H2 e 100 °C, resultou em apenas 1% de **5**, após 24 h de reação (Tabela 4, Entrada 1). Isso se deve à formação de produtos secundários representados no Figura 4. A perda de seletividade parece correlacionar-se com a isomerização da ligação C=C simultânea tanto para os reagentes como para os produtos. Após 48 h, (Entrada 2), os ésteres C22 são convertidos em álcoois insaturados, mas a quantidade de álcoois saturados não aumenta na mesma proporção. Quando a reação foi realizada a 20 bar de H2 quase todos os ésteres C22 foram convertidos em álcoois C11.

A comparação dos três catalisadores também foi realizada sob p(H2) = 50 bar (Entradas 6-8). Sob essas condições mais severas, até o **Ru-1** foi capaz de reduzir os ésteres C22 a álcoois C11 em 3 h. **Ru-2** e **Ru-3** produziram quantidades significativas de álcool totalmente hidrogenado (**7)** nessas condições. Na tentativa de aumentar a seletividade, foi feito a redução da temperatura e da pressão, aumentando o tempo de reação (72 h), conforme as entradas 9-11. Então, o **Ru-1** atingiu 82% de conversão, no entanto, a maior parte do produto era uma mistura de ésteres C22, o que é consistente com a reatividade relativamente baixa desse catalisador. O **Ru-2** apresentou boa atividade para redução do éster, mas a isomerização da ligação C=C foi altamente competitiva. Além disso, formou-se uma boa quantidade de **6** (49%). **Ru-3** exibiu um rendimento muito melhor para **5** (81%) nessas condições, sugerindo uma boa atividade para a hidrogenação do éster e uma menor atividade para a isomerização da ligação C=C.

## Conclusões

Neste estudo, três catalisadores de rutênio comercialmente disponíveis (**Ru-1**, **Ru-2** e **Ru-3**, Figura 1) foram usados para a hidrogenação seletiva de ésteres saturados e insaturados a álcoois. Para a redução do octanoato de metila, a ordem de atividade catalítica foi **Ru-2** > **Ru-3** > **Ru-1**. Para a redução seletiva do 10-undecenoato de metila ao correspondente álcool ω-insaturado, o **Ru-3** apresentou excelente seletividade e boa atividade em condições reacionais brandas (10 bar de hidrogênio e 40 °C). **Ru-2**, embora mais ativo, levou a uma isomerização de ligação C=C concorrente, que reduziu drasticamente a seletividade para o álcool ω-insaturado (**5**). Este trabalho abre caminho para um grande número de novas transformações seletivas de ésteres e aldeídos insaturados. Vale ressaltar que tais transformações podem ser realizadas em condições ecologicamente corretas, empregando pressões de hidrogênio tão baixas quanto 5 bar e temperaturas tão baixas quanto 40 °C, em anisol como solvente.

## Agradecimentos

Gostaríamos de agradecer ao CNPQ do Brasil, European Union (NextGenerationEU), à univerdidade Jaume I e à Fapemig pelo apoio financeiro. Gostaríamos de agradecer também à UFMG e ao departamento de química pelo acesso às instalações.

## Referências

1. D. F. Shriver; P. W. Atkins, *Químics Inorgânica*, Bookman, 3° ed, São paulo, **2003**, Vol 1, 619-649.

2. D. Srimani; A. Mukherjee; A. F. G. Goldberg; G. Leitus; Y. Diskin-Posner; L. J. W. Shimon; Y. B. David; D. Milstein, *Angew. Chemie Int. Ed. Engl.*, **2015**, 54, 12357–12360.

3. P. G. Andersson; I. J. Munslow, *Modern reduction methods*, John Wiley & Sons, **2008**.

4. P. N. Rylander and R. Paul, *Catalytic hydrogenation in organic syntheses*, Academic Press, **1979**.

5. P. A. Dub; T. Ikariya, *ACS Catal.* **2012**, 2, 1718–1741.

6. D. Spasyuk; S. Smith; D. G Gusev, *Angew. Chemie - Int. Ed.* *Engl.*,**2013**, 52, 2538–2542.

7. A. Dubey; E. Khaskin, *ACS Catal.* **2016**, 6, 3998–4002.

8. S. Werkmeister; K. Junge; M. Beller, *Org. Process Res. Dev.*, **2014**, 18, 289–302.

9. M. L. Clarke, *Catal. Sci. Technol.,* **2012**, 2, 2418–2423.

10. A. Zanotti-Gerosa; D. Grainger; L. Todd; G. Grasa; L. Milner; E. Boddie; L. Browne; I. Egerton; L. Wong, *Catalysis & Biocatalysis*, **2019**, 37, 8–11.

11. J. Yuwen; S. Chakraborty; W. W. Brennessel; W.D. Jones, *ACS Catal.*, **2017**, 7, 3735–3740.

12. R. A. Grey; G. P. Pez; A. Wallo; J. Corsi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1980**, 448, 783–784.

13. J. Pritchard; G. A. Filonenko; R. Van Putten; E. J. Hensen and E. A. Pidko, *Chemical Society Reviews*, **2015**, 44, 3808-3833.

14. R. von Fettsäureestern, *Catal. Today*, **2000**, 63, 87-100.

15. H. Adkins, *Organic reactions*, **1954**, 8, 1-27.

16. R. D. Rieke; D. S. Thakur; B. D. Roberts; G. T. White, *JAOCS*, **1997**, 74, 333-339.

17. S. Werkmeister; K. Junge, B. Wendt; E. Alberico, H. J. Jiao; W. Baumann; H. Junge; F. Gallou; M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 8722-8726.

18. D. Srimani; A. Mukherjee; A. F. Goldberg; G. Leitus; Y. D.‐Posner; L. J. Shimon; Y. B. David; D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 12357-12360.

19. C. Gunanathan; D. Milstein, *Accounts of Chemical Research*, **2011**, 44, 588-602.

20. D. Spasyuk; S. Smith; D. G. Gusev, *Angewandte Chemie-International Edition*, **2012**, 51, 2772-2775.

21. D. Spasyuk; C. Vicent; D. G. Gusev, *Journal of the American Chemical Society*, **2015**, 137, 3743-3746.

22. H. T. Teunissen; C. J. Elsevier, *Chem. Commun*, **1997**, 7, 667-668.

23. H. Teunissen, *Chem. Commun.*, **1998**, 13, 1367-1368.

24. M. L. Clarke; M. B. Díaz-Valenzuela; A. M. Slawin, *Organometallics*, **2007**, 26, 16-19.

25. M. Ito; T. Ikariya, *Journal of Synthetic Organic Chemistry, Japan*, **2008**, 66, 1042-1048.

26. T. Otsuka; A. Ishii; P. A. Dub; T. Ikariya, *Journal of the American Chemical Society*, **2013**, 135, 9600-9603.

27. W. Kuriyama; Y. Ino; O. Ogata; N. Sayo; T. Saito, *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2010**, 352, 92-96.

28. W. Kuriyama; T. Matsumoto; O. Ogata; Y. Ino; K. Aoki; S. Tanaka; K. Ishida; T. Kobayashi; N. Sayo; T. Saito, *Org. Process Res. & Dev.*, **2012**, 16, 166-171.

29. W. Li; J.-H. Xie; M.-L. Yuan; Q.-L. Zhou, *Green Chemistry*, **2014**, 16, 4081-4085.

30. F. Wang; X. Tan; H. Lv; X. Zhang, *Chemistry–An Asian Journal*, **2016**, 11, 2103-2106.

31. T. He; J. C. Buttner; E. F. Reynolds; J. Pham; J. C. Malek; J. M. Keith; A. R. Chianese, *Journal of the American Chemical Society*, **2019**, 141, 17404-17413.

32. D. Kim; L. Le; M. J. Drance; K. H. Jensen; K. Bogdanovski; T. N. Cervarich; M. G. Barnard; N. J. Pudalov; S. M. M. Knapp; A. R. Chianese, *Organometallics*, **2016**, 35, 982-989.

33. L. Le; J. Liu; T. He; D. Kim; E. J. Lindley; T. N. Cervarich; J. C. Malek; J. Pham; M. R. Buck; A. R. Chianese, *Organometallics*, **2018**, 37, 3286-3297.

34. L. Le; J. Liu; T. He; J. C. Malek; T. N. Cervarich; J. C. Buttner; J. Pham; J. M. Keith; A. R. Chianese, *Organometallics*, **2019**, 38, 3311-3321.

35. J. Pham; C. E. Jarczyk; E. F. Reynolds; S. E. Kelly; T. Kim; T. He; J. M. Keith; A. R. Chianese, *Chemical science*, **2021**, 12, 8477-8492.

36. T. Zell; Y. Ben-David; D. Milstein, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2014**, 53, 4685–4689.

37. R. M. Bullock, *Catalysis without precious metals*, John Wiley & Sons, 2011.

38. S. Chakraborty; H. Dai; P. Bhattacharya; N. T. Fairweather; M. S. Gibson; J. A. Krause; H. Guan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 7869-7872.

39. A. Mukherjee; A. Nerush; G. Leitus; L. J. W. Shimon; Y. Ben David; N. A. Espinosa Jalapa; D. Milstein, , *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 4298-4301.

40. S. Elangovan; C. Topf; S. Fischer; H. Jiao; A. Spannenberg; W. Baumann; R. Ludwig, K. Junge; M. Beller, , *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 8809-8814.

41. D. A. Valyaev; G. Lavigne; N. Lugan, *Coordination Chemistry Reviews*, **2016**, 308, 191-235.

42. A. Acosta-Ramirez; M. Bertoli; D. G. Gusev; M. Schlaf, *Green chemistry*, **2012**, 14, 1178-1188.

43. R. C. Rowe; P. J. Sheskey; S. C. Owen, **2006,** *AusIMM Bulletin*.

44. L. A. Saudan; C. M. Saudan; C. Debieux; P. Wyss, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 7473-7476.

45. C. M. Alder; J. D. Hayler; R. K. Henderson; A. M. Redman; L. Shukla; L. E. Shuster; H. F. Sneddon, *Green Chemistry*, **2016**, 18, 3879-3890.

46. C. Liu; R. van Putten; P. O. Kulyaev; G. A. Filonenko; E. A. Pidko, *Journal of Catalysis*, **2018**, 363, 136-143