



(11) PI 0905520-7 B1

República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria,  
Comércio e Serviços

(22) Data do Depósito: 16/12/2009

(45) Data de Concessão: 21/01/2025

Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(54) Título:** PROCESSO DE SÍNTESE DE ALDEÍDOS DERIVADOS DE MONOTERPENOS PARAMENTÊNICOS ATRAVÉS DA REAÇÃO DE HIDROFORMILAÇÃO, PRODUTO E USO

**(51) Int.Cl.:** C07C 45/50; B01J 31/00; B01J 31/26; B01J 31/16; C07C 47/42.

**(73) Titular(es):** FUNDAÇÃO DE AMPARO À PESQUISA DO ESTADO DE MINAS GERAIS - FAPEMIG; UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS.

**(72) Inventor(es):** EDUARDO NICOLAU DOS SANTOS; CAMILA GROSSI VIEIRA; JOSÉ GILBERTO DA SILVA; ELENA VITALIEVNA GOUSSEVSKAIA.

**(57) Resumo:** PROCESSO DE SÍNTESE DE ALDEÍDOS DERIVADOS DE MONOTERPENOS PARAMENTÊNICOS ATRAVÉS DA REAÇÃO DE HIDROFORMILAÇÃO, PRODUTO E USO. A presente invenção propõe um método de síntese de aldeídos derivados de monoterpênos paramentênicos,  $\alpha$ -terpineno, terpinoleno,  $\beta$ -terpineno, através da reação de hidroformilação, na presença de precursores catalíticos de ródio e do ligante volumoso tris-(*o*-tercbutilfenil)fosfita,  $P(O-o^tBuPh)_3$  em solventes aromáticos. O processo ora proposto permitiu excelentes rendimentos para os aldeídos derivados desses monoterpênos paramentênicos. Obteve-se a conversão completa do  $\alpha$ -terpineno em produtos hidroformilados, altas taxas de conversão e de seletividade para a hidroformilação do terpinoleno e  $\beta$ -terpineno e a síntese de um ingrediente inédito de fragrância obtido pela hidroformilação da dupla ligação de maior impedimento estérico do  $\beta$ -terpineno. Todos esses aldeídos apresentam agradáveis propriedades organolépticas e são substâncias de grande interesse para a indústria da química fina.

## **“PROCESSO DE SÍNTESE DE ALDEÍDOS DERIVADOS DE MONOTERPENOS *para*-MENTÊNICOS ATRAVÉS DA REAÇÃO DE HIDROFORMILAÇÃO, PRODUTO E USO”**

### **CAMPO DA INVENÇÃO**

5                   A presente invenção propõe um novo processo de síntese de aldeídos derivados de monoterpenos *para*-mentênicos,  $\alpha$ -terpineno, terpinoleno e  $\gamma$ -terpineno, através da reação de hidroformilação, assim como a utilização dessas substâncias como componentes de fragrâncias. O aldeído derivado do  $\gamma$ -terpineno é um componente inédito de fragrância e, as demais substâncias  
10 obtidas, já se encontram descritas na literatura.

                  O processo ora proposto é realizado mediante a hidroformilação dos monoterpenos *para*-mentênicos, olefinas estericamente impedidas, na presença de precursores catalíticos de ródio e do ligante volumoso *tris*-(*o*-tercbutilfenil)fosfito,  $P(O-o^tBuPh)_3$ , em solventes aromáticos. O aspecto  
15 inovador desse processo consiste na síntese em alto rendimento dos aldeídos derivados dos monoterpenos *para*-mentênicos,  $\alpha$ -terpineno, terpinoleno e  $\gamma$ -terpineno. Além disso, o aldeído obtido pela hidroformilação da dupla ligação de maior impedimento estérico do  $\gamma$ -terpineno é um ingrediente inédito de fragrância. Todas essas substâncias apresentam agradáveis aromas com  
20 notas amadeiradas e podem ser incorporadas em composições de fragrâncias e perfumes sintéticos.

### **ESTADO DA TÉCNICA**

                  O sucesso da hidroformilação desses monoterpenos *para*-mentênicos pode ser atribuído às propriedades especiais do ligante  $P(O-o^tBuPh)_3$ . Esse  
25 ligante é menos básico e apresenta um grande ângulo de cone de  $175^\circ$ , o que desfavorece a coordenação de um segundo ligante ao centro metálico. Consequentemente, a desativação do catalisador é inibida, diferentemente do que acontece quando são utilizados catalisadores de complexos de ródio modificados com ligantes menos volumosos (menores ângulos de cone) e mais  
30 básicos, por exemplo, a trifenilfosfina -  $PPh_3$ .

A obtenção de derivados funcionalizados a partir de monoterpenos de origem natural é de grande relevância, com aplicabilidade em cosméticos, fármacos, perfumes, fungicidas, como aromatizantes e flavorizantes, não limitantes, em química fina. Portanto, busca-se desenvolver novas tecnologias para a valorização das matérias-primas de origem natural, empregando processos mais competitivos que os atualmente utilizados e/ou propondo novas rotas de síntese de produtos com propriedades organolépticas interessantes. Essas olefinas de origem natural são bastante abundantes em países tropicais, como o Brasil, e são substratos de baixo custo, renováveis em curto período de tempo, o que os qualifica como matéria-prima atraente tanto do ponto de vista econômico quanto do ambiental.

Em uma busca realizada nos bancos de patentes, em relação às aplicações dos monoterpenos *para*-mentênicos e seus derivados, foram encontradas algumas patentes, que são mencionadas a seguir:

a) Uso de nitrilas *para*-mentênicas em perfumes ou como ingrediente aromático de desodorantes, xampus, detergentes, cosméticos, loções corporais, dentre outros. Essas nitrilas baseiam-se no esqueleto carbônico 1-metil-4-isopropilciclohexano e podem ser preparadas pela síntese-oxo (Menthene Nitriles and Use as Perfume Chemicals, **US 4336204**, 1982).

b) Fragrância aplicada na composição de produtos desodorizantes usados para o controle do mau cheiro em cozinhas, contendo pelo menos um dos quatro componentes seguintes: decil aldeído ou decana, alil amil glicolato, *cis*-3-hexenil acetato, óxido rosa, terpinoleno, 2,4-dimetil-3-ciclohexeno-1-carbaldeído (Fragrance Compositions that Reduce or Eliminate Malodor, Related Methods and Related Cleaning Compositions, **US 0183653**, 2006).

c) Produção de fragrâncias utilizadas em cosméticos à base de compostos terpenóides (terpenos e seus derivados oxigenados) e sais de ácido malônico. As substâncias terpenóides são responsáveis por 90% em peso da referida fragrância (Terpenoid Fragrance Components Stabilized with Malonic Acid, **US 0202689**, 2004).

d) Composição de desinfetante para inibição do crescimento de microorganismos, tendo como ingredientes ativos em sua formulação um sal de haleto de cetil piridínio e compostos terpênicos (monocíclicos, bicíclicos e acíclicos), bem como seus derivados oxigenados (aldeídos, álcoois, cetonas, e outros). Essa composição desinfetante pode ser utilizada na formulação de solução anti-séptica, loção, spray, pomada, e outras formas de medicamentos e desinfetantes (Disinfecting Compositions, **US 3595975**, 1971).

e) Método de produção de fungicidas baseados em compostos di-1-*para*-mentênicos, metabissulfitos, propionatos e sorbatos (Fungicides, **US 5057326**, 1991).

f) Mistura de solventes contendo monoterpenos (componente minoritário) e diterpenos (componente majoritário), que exhibe propriedades de solventes similares às dos monoterpenos; entretanto, a mistura proposta é menos inflamável (Terpenes-Based Solvents, **US 5847247**, 1998).

g) Fragrância composta por uma mistura de monoterpenos, que apresenta atividade repelente efetiva contra insetos, mais especificamente, baratas (Insect Repellents, **US 0213822**, 2004).

h) Preparação de um agente anti-inflamatório ou anti-irritante composto por 0,01-1% de  $\gamma$ -terpineno e fração de  $\alpha$ -terpineno, usado no tratamento de distúrbios inflamatórios na composição de xampus, sabonetes líquidos, cremes, e outros (Topical Antinflammatory Preparations of  $\gamma$ -Terpinene, **US 0148907**, 2006).

Ainda, no estado da técnica, são encontrados alguns processos para a transformação dos monoterpenos *para*-mentênicos em seus respectivos aldeídos e métodos de hidroformilação de olefinas similares àsquelas presentes no processo ora proposto, relatados a seguir:

i) Síntese da mistura contendo dois aldeídos derivados do  $\alpha$ -terpineno, através da reação desse substrato e do gás de síntese (CO e H<sub>2</sub>), na presença de complexos de ródio modificados com fosfinas terciárias, usados como catalisadores, temperatura entre 70 e 160°C e pressão entre 100 a 400 bar. A mistura aldeídica pode ser utilizada diretamente na composição de

perfumes (Mixture of Aldehydes Resulting from Hydroformylation of  $\alpha$ -Terpinene, **US 4283561**, 1981).

j) Processo de preparação de aldeídos derivados de compostos monoterpênicos, monocíclicos ou bicíclicos, com pelo menos uma dupla  
5 ligação, tais como limoneno, canfeno,  $\beta$ -pineno,  $\alpha$ -terpineno, e outros, através da reação de hidroformilação, na presença de catalisadores de complexos de ródio e fosfinas terciárias, temperatura entre 70 e 160°C e pressão entre 100 a 400 bar. A mistura pode ser utilizada como fragrância (Production of Aldehydes, **US 4334100**, 1982).

10 k) Método de produção do aldeído derivado do terpinoleno na presença de complexos de ródio modificados por ligantes organofosforados, gás de síntese (CO e H<sub>2</sub>), solvente orgânico, temperatura entre 100 a 180°C e pressão entre 15 a 35 MPa. Essa mesma patente descreve um segundo método de síntese do aldeído derivado do terpinoleno, mas empregando como  
15 substrato de partida o limoneno. Nesse segundo método, a hidroformilação é realizada na temperatura entre 80 a 140°C, pressão entre 1 a 4 MPa, na presença de um sistema heterogêneo, usando uma solução aquosa com complexos de metais de transição do grupo VIII e ligantes fosforados, seguido pela separação da fase orgânica. O aldeído produzido pode ser utilizado como  
20 fragrância e em perfumes (Production of Terpinolene Aldehyde for Use in Perfumes and Flavours Involves Reacting Terpinolene with Synthesis Gas at Elevated Temperature and Pressure in Presence of a Rhodium-Organophosphorus Complex, **PL 150119**, 1990).

l) Processo de preparação de aldeídos derivados de olefinas com  
25 2 a 20 átomos de carbono (tais como, buteno, dicitlopentadieno, limoneno, terpineno, ácido oléico, dentre outros) com gás de síntese (CO e H<sub>2</sub>), em sistema bifásico, com temperatura entre 20 e 160°C e pressão entre 0,1 e 10 MPa. A fase aquosa contém catalisadores de complexos de ródio modificados com fosfinas carboxiladas ou sulfonadas. O ultrassom é usado para a separação  
30 das fases (Process for the Production of Aldehydes, **US 4616096**, 1986).

m) Síntese de aldeídos com alto rendimento a partir de olefinas internas, na presença de gás de síntese (CO e H<sub>2</sub>), catalisadores de ródio

modificados por tricicloalquil fosfinas, ligantes altamente impedidos estericamente, sob condições brandas de reação (Rhodium Catalized Hydroformylation of Internal Olefins, **US 4625068**, 1986).

- 5 n) Método de preparação de aldeídos não lineares derivados de olefinas internas, em condições usuais de hidroformilação, utilizando catalisadores de complexos de ródio modificados com ligantes fosfitos monocíclicos (Hydroformylation Process, **US 4482749**, 1984).

10 No estado da arte são encontrados alguns métodos para a transformação de monoterpenos *para*-mentênicos em produtos de interesse da química fina e outros terpenos com estruturas semelhantes àquelas do processo ora proposto, citados a seguir. Entretanto, a maioria desses trabalhos não descreve a síntese dos aldeídos desejados com alto rendimento, não sendo, portanto, comparáveis com o método descrito na invenção ora proposta.

- 15 a) Hidroformilação do  $\alpha$ -terpineno, sob condições brandas de reação, na presença de grande excesso de  $\text{PPh}_3$  e complexos de ródio, com alta seletividade combinada para os dois aldeídos principais e estagnação da reação em 80% de conversão. Foi observada uma baixa reatividade do terpinoleno e  $\gamma$ -terpineno, em condições usuais de hidroformilação, utilizando catalisadores de complexos de ródio modificados com  $\text{PPh}_3$ , (Barros, H.V.J.; da  
20 Silva, J.G.; Guimarães, C.C.; dos Santos, E.N.; Gusevskaya, E.V.; *Organometallics*, **2008**, 27, 4523-4531).

- 25 b) Obtenção do aldeído derivado do terpinoleno, com baixo rendimento, na presença de complexos de ródio modificados com  $\text{PPh}_3$ , gás de síntese ( $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ ) na proporção equimolar, e benzeno como solvente (Chalchat, J.C.; Garry, R.Ph.; Lecomte, E.; Michet, A.; *Flavour and Fragrance Journal*, **1991**, 6, 179-182).

- 30 c) Hidroformilação de olefinas estericamente impedidas, tais como 2-careno, 3-careno e  $\alpha$ -pineno, com boa quimio e regioseletividade para o aldeído principal, sob condições relativamente brandas de reação, usando como catalisador complexos de ródio modificados com o ligante volumoso  $\text{P}(\text{O}-o\text{-}^t\text{-BuPh})_3$  (da Silva, J.G.; Barros, H.V.J.; Balanta, A.; Bolaños, A.; Novoa, M.L.;

Reyes, M.; Contreras, R.; Bayón, J.C.; Gusevskaya, E.V.; dos Santos, E.N.; *Applied Catalysis A: General*, **2007**, 326, 219-226).

- 5 d) Hidroformilação de olefinas pouco reativas em condições brandas de reação e na presença de catalisadores de ródio modificados com os fosfitos volumosos *tris*-(*o*-tercbutilfenil)fosfito e *tris*-(hexafluorisopropil)fosfito (Van Leeuwen, P.W.N.M.; Roobeek, C.F.; *Journal of Organometallics Chemistry*, **1983**, 258, 343-350).

## PROBLEMAS DO ESTADO DA TÉCNICA

- 10 Ressalta-se que, em ambos os estados da técnica e da arte, não existem descrições sobre a obtenção dos aldeídos derivados dos monoterpenos *para*-mentênicos catalisada por complexos de ródio modificados por ligantes fosfitos. Também não há descrição da síntese do aldeído derivado da funcionalização da dupla ligação estericamente mais impedida do  $\gamma$ -terpineno (Estrutura 9 da **Figura 4**), obtido pelo método ora proposto. O ligante
- 15  $\text{PPh}_3$  é mais comumente empregado como ligante modificador de catalisadores de ródio, em reações de hidroformilação, por ser mais barato. Entretanto, apenas o  $\alpha$ -terpineno, um monoterpeno com duplas ligações endocíclicas conjugadas, foi efetivamente hidroformilado pelo sistema catalítico  $\text{Rh}/\text{PPh}_3$ , em condições brandas de reação, mas sem atingir uma conversão completa da
- 20 reação. Já o terpinoleno e o  $\gamma$ -terpineno, monoterpenos que apresentam uma dupla ligação endocíclica, apresentaram baixa reatividade na presença dos catalisadores de ródio modificados com  $\text{PPh}_3$  e nas mesmas condições reacionais.

## VANTAGENS DA TECNOLOGIA

- 25 Assim, os aspectos inovadores da presente invenção são:

(i) processo de obtenção de ingredientes de fragrâncias derivados dos monoterpenos *para*-mentênicos, mais especificamente,  $\alpha$ -terpineno, terpinoleno e  $\gamma$ -terpineno, catalisado por complexos de ródio modificados pelo ligante volumoso,  $\text{P}(\text{O}-\text{o}^t\text{BuPh})_3$ ;

(ii) síntese de um componente de fragrância inédito, aldeído de maior impedimento estérico derivado do  $\gamma$ -terpineno (Estrutura 9 da Figura 4);

(iii) utilização da catálise organometálica. Portanto, a síntese não envolve o emprego de reagentes em elevadas quantidades em relação ao substrato e não implica em custos elevados;

(iv) alta seletividade e alto rendimento do método;

(v) vantagem, em relação ao uso do ligante  $\text{PPh}_3$ , em condições brandas, em que se obtém um melhor rendimento e seletividade dos produtos desejados em um menor intervalo de tempo de reação;

(vi) matéria-prima de origem natural abundante, renovável e de baixo custo.

## LISTA DAS FIGURAS

A Figura 1 mostra as estruturas dos monoterpenos *para*-mentênicos:  $\alpha$ -terpineno (1), terpinoleno (2) e  $\gamma$ -terpineno (3).

A Figura 2 mostra as transformações do  $\alpha$ -terpineno (1) na reação de hidroformilação.

A Figura 3 mostra as transformações do terpinoleno (2) na reação de hidroformilação.

A Figura 4 mostra as transformações do  $\gamma$ -terpineno (3) na reação de hidroformilação.

## DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

O elevado valor agregado dos derivados funcionalizados dos monoterpenos mostra o importante papel dos mesmos no setor da química fina. Alguns desses compostos não existem em quantidades significativas na natureza, sendo, assim, necessária a sua preparação por processos industriais. Dessa maneira, avanços nesse setor são de grande relevância prática.

A invenção ora descrita propõe um novo processo de síntese de aldeídos derivados dos monoterpenos *para*-mentênicos,  $\alpha$ -terpineno, terpinoleno e  $\gamma$ -terpineno, e um ingrediente inédito de fragrância derivado do  $\gamma$ -terpineno (Estrutura 9 da Figura 4). As demais substâncias obtidas já se

encontram descritas na literatura. Os aromas agradáveis desses ingredientes os tornam potencialmente importantes para serem aplicados nas indústrias de fragrâncias, de perfumes e de cosméticos.

5 Dessa forma, foi desenvolvido um eficiente processo de síntese de aldeídos derivados dos monoterpenos *para*-mentênicos,  $\alpha$ -terpineno, terpinoleno e  $\gamma$ -terpineno, e um novo ingrediente de fragrância derivado do  $\gamma$ -terpineno (Estrutura 9 da Figura 4).

10 Assim, os aldeídos derivados de monoterpenos *para*-mentênicos foram obtidos através da reação de hidroformilação, na presença de catalisadores de complexos de ródio modificados com o ligante volumoso, *tris*-(*o*-*terc*butilfenil)fosfito,  $P(O\text{-}o\text{-}^t\text{BuPh})_3$ , solvente orgânico e condições brandas de reação, com altos rendimentos.

O processo ora proposto pode ser melhor compreendido com os exemplos a seguir, não limitantes:

#### 15 Exemplo 1

Em uma autoclave de aço inoxidável de 100 mL, com amostrador para acompanhamento periódico da reação e agitação magnética constante, sob atmosfera inerte de argônio ou nitrogênio, foi preparada uma solução contendo tolueno (15,0 mL),  $\alpha$ -terpineno (3,0 mmol),  $[Rh(COD)(OAc)]_2$  ( $7,5 \times 10^{-6}$  a  $3,0 \times 10^{-6}$  mol),  $P(O\text{-}o\text{-}^t\text{BuPh})_3$  ( $7,5 \times 10^{-5}$  a  $1,8 \times 10^{-4}$  mol), com pressão  
20 total de 80 atm ( $CO/H_2=1/1$ ;  $1/2$ ;  $1/3$ ;  $3/1$ ;  $2/1$ ;  $3/2$  ou  $2/3$ ) e a 80°C. Após o término da reação, a autoclave foi resfriada à temperatura ambiente e, posteriormente, despressurizada lentamente em capela com exaustor, para a retirada do  $CO/H_2$ . A conversão do  $\alpha$ -terpineno foi de 96%, em 7 horas de  
25 reação, com seletividade combinada de 89% para os dois aldeídos formados (Estruturas 4 e 5 da Figura 2).

#### Exemplo 2

Em uma autoclave de aço inoxidável de 100 mL, com amostrador para acompanhamento periódico da reação e agitação magnética constante,  
30 sob atmosfera inerte de argônio ou nitrogênio, foi preparada uma solução contendo tolueno (15,0 mL), terpinoleno (3,0 mmol),  $[Rh(COD)(OMe)]_2$  ( $7,5 \times$

10<sup>-6</sup> a 3,0 x 10<sup>-6</sup> mol), P(O-*o*-<sup>t</sup>BuPh)<sub>3</sub> (7,5 x 10<sup>-5</sup> a 1,8 x 10<sup>-4</sup> mol), com pressão total de 60 atm (CO/H<sub>2</sub>=1/1; 1/2; 1/3; 3/1; 2/1; 3/2 ou 2/3) e a 80°C. Após o término da reação, a autoclave foi resfriada à temperatura ambiente e, posteriormente, despressurizada lentamente em capela com exaustor, para a retirada do CO/H<sub>2</sub>. A conversão do terpinoleno foi de 95% em 18 horas de reação, com seletividade combinada de 90% para os produtos principais. O aldeído formado pela hidroformilação direta da dupla ligação do terpinoleno corresponde a 56% do balanço de massa e carga (Estrutura 6 da Figura 3). Os outros aldeídos formados são derivados da isomerização do terpinoleno em limoneno, α-terpineno e γ-terpineno, respectivamente (Estruturas 7a, 7b, 4 e 8 da Figura 3).

### Exemplo 3

Em uma autoclave de aço inoxidável de 100 mL, com amostrador para acompanhamento periódico da reação e agitação magnética constante, sob atmosfera inerte de argônio ou nitrogênio, foi preparada uma solução contendo tolueno (15,0 mL), γ-terpineno (3,0 mmol), [Rh(COD)(OMe)]<sub>2</sub> (7,5 x 10<sup>-6</sup> a 3,0 x 10<sup>-6</sup> mol), P(O-*o*-<sup>t</sup>BuPh)<sub>3</sub> (7,5 x 10<sup>-5</sup> a 1,8 x 10<sup>-4</sup> mol), com pressão total de 80 atm (CO/H<sub>2</sub>=1/1; 1/2; 1/3; 3/1; 2/1; 3/2 ou 2/3) a 80°C. Após o término da reação, a autoclave foi resfriada à temperatura ambiente e, posteriormente, despressurizada lentamente em capela, com exaustor, para a retirada do CO/H<sub>2</sub>. A conversão do γ-terpineno foi de 93% em 32 horas de reação, com seletividade combinada de 76% para os produtos principais, sendo dois deles os aldeídos formados pela hidroformilação direta da dupla ligação de maior e menor impedimento estérico do γ-terpineno e o outro aldeído derivado da isomerização do γ-terpineno em α-terpineno (Estruturas 8, 9 e 4 da Figura 4, respectivamente). O aldeído formado pela hidroformilação da dupla ligação, estericamente mais impedida, do γ-terpineno é um produto inédito de fragrância (Estrutura 9 da Figura 4). Os dados de CG-EM deste aldeído são:

**6-isopropil-3-metilciclohex-3-eno-1-carbaldeído** (óleo amarelo): EM (*m/z*/rel.int.): 166/8 (M<sup>+</sup>); 137/34 (M<sup>+</sup> -CHO); 135/53; 107/71; 105/24; 95/48; 93/100; 91/45; 81/55; 79/27; 77/30; 67/37; 55/19.

Até o presente momento, os resultados obtidos através do método de síntese ora proposto são os melhores da hidroformilação dos monoterpenos *para*-mentênicos,  $\alpha$ -terpineno, terpinoleno e  $\gamma$ -terpineno. É a primeira vez que se obtém a conversão completa do  $\alpha$ -terpineno em seus produtos

5 hidroformilados, uma alta taxa de conversão e seletividade dos produtos desejados do terpinoleno e  $\gamma$ -terpineno e a síntese do novo componente de fragrância derivado da hidroformilação direta da dupla ligação estericamente mais impedida do  $\gamma$ -terpineno (Estrutura 9 da **Figura 4**). Todos esses aldeídos

10 obtidos pelo processo de produção, ora descrito, apresentam aromas agradáveis e são substâncias de grande interesse da indústria da química fina.

## REIVINDICAÇÕES

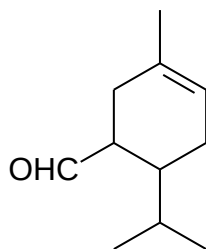
**1. Processo de síntese de aldeídos derivados de monoterpenos através da reação de hidroformilação** caracterizado pela hidroformilação dos monoterpenos *para*-mentênicos,  $\alpha$ -terpineno, terpinoleno e  $\gamma$ -terpineno, na presença de catalisadores de complexos de ródio  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OMe})]_2$  ou  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OAc})]_2$  modificados com o ligante volumoso *tris*-(*o*-tercbutilfenil)fosfito,  $\text{P}(\text{O}-o\text{-}^t\text{BuPh})_3$ , solvente orgânico e condições brandas de reação, com a razão  $[\text{substrato}]/[\text{Rh}]$  entre 200 e 500, pressão total entre 40 e 100 atm, razão molar  $\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1; 1/2; 1/3; 3/1; 2/1; 3/2$  ou  $2/3$  e temperatura entre 60 e 100°C.

**2. Processo de síntese de aldeídos derivados de monoterpenos através da reação de hidroformilação**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela concentração dos monoterpenos *para*-mentênicos estar entre 0,1 e 0,5 mol/L.

**3. Processo de síntese de aldeídos derivados de monoterpenos através da reação de hidroformilação**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela utilização do ligante volumoso *tris*-(*o*-tercbutilfenil)fosfito,  $\text{P}(\text{O}-o\text{-}^t\text{BuPh})_3$ , compreender a razão  $[\text{fosfito}]/[\text{Rh}]$  entre 10 e 60.

**4. Processo de síntese de aldeídos derivados de monoterpenos através da reação de hidroformilação**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela utilização de solventes aromáticos, selecionados do grupo compreendendo tolueno, benzeno.

**5. Aldeído derivado de hidroformilação de monoterpeno *para*-mentênico obtido conforme processo definido na reivindicação 1**, caracterizado por apresentar a seguinte fórmula estrutural:



**6. Uso dos aldeídos derivados de hidroformilação de monoterpenos *para*-mentênicos, obtidos conforme processo definido na reivindicação 1, caracterizado por** ser em formulações de fragrâncias, perfumes sintéticos, cosméticos, produtos de higiene pessoal, desodorizador de ar.

**7. Uso, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por** ser como flavorizante e aromatizante de alimentos.

## FIGURAS

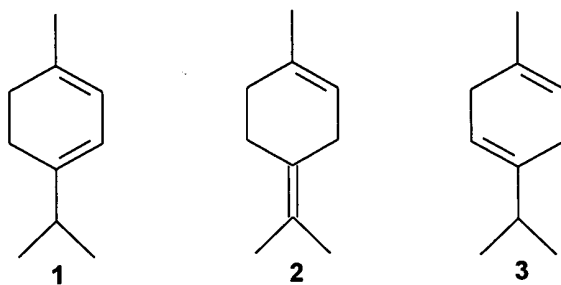


Figura 1

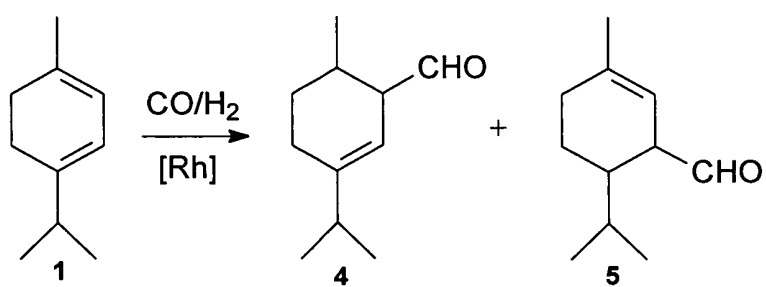


Figura 2

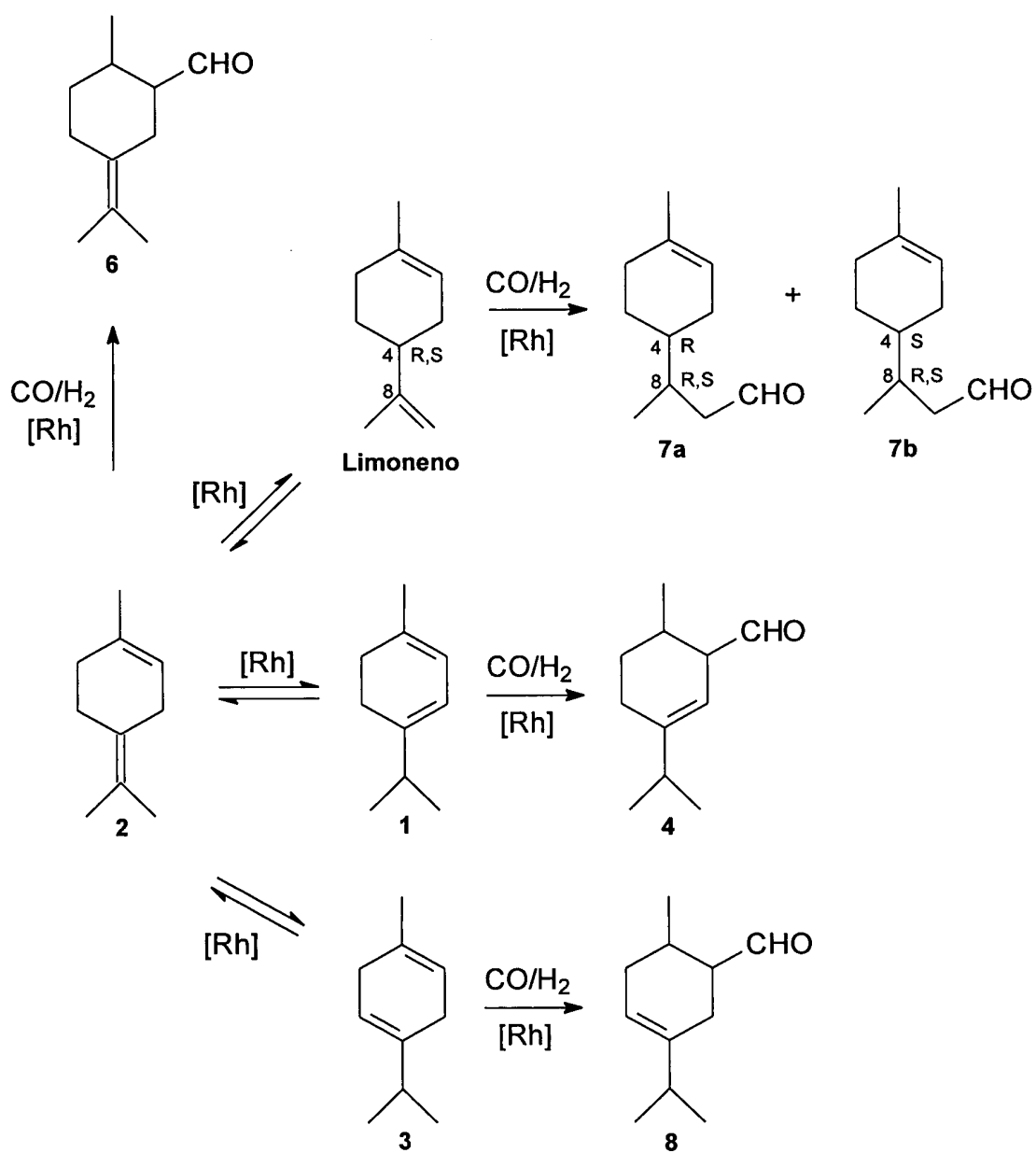


Figura 3

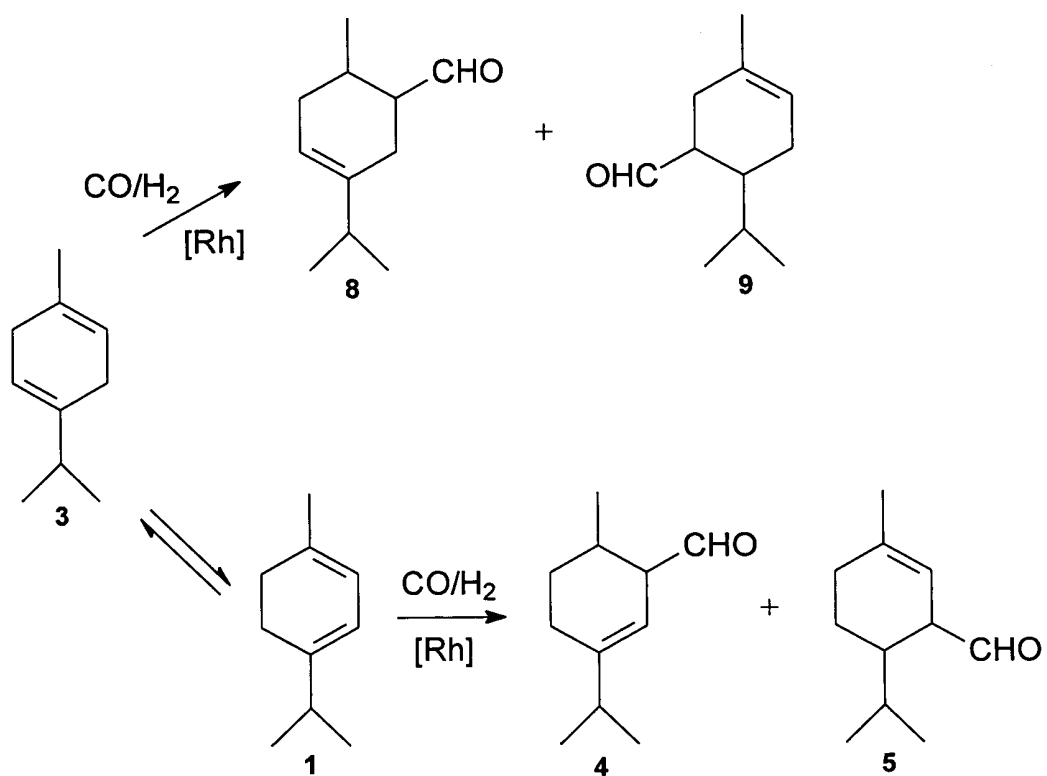


Figura 4