

Alil-aromáticos como matéria prima renovável para produção de alquenos polifuncionais via metátese cruzada de olefinas

Artur Vicari Granato¹ (PG), Eduardo Nicolau dos Santos¹ (PQ)

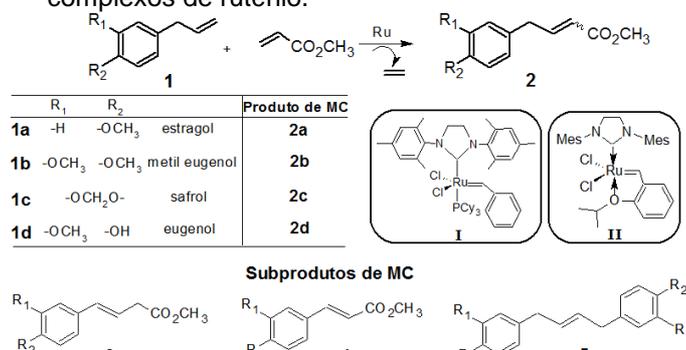
¹ Universidade Federal de Minas Gerais UFMG, Avenida Antônio Carlos, 6627, Pampulha, 31270-901, Belo Horizonte,

MG *arturvicari@hotmail.com

Palavras Chave: catálise homogênea, metátese cruzada, alil-aromáticos,

Introdução

A previsão do rápido esgotamento de matérias-primas de origem fóssil tem provocado um intenso interesse na busca de insumos renováveis para indústria química.¹ Os compostos alil-aromáticos (Esquema 1), tais como o estragol (**1a**) metil-eugenol (**1b**), safrol (**1c**) e o eugenol (**1d**) são olefinas extraídas de óleos essenciais (biomassa) produzidas em grandes quantidades nos países tropicais.¹ A utilização da reação de metátese cruzada (MC) proporciona a valorização de alil-aromáticos, conduzindo a novos derivados polifuncionais da matéria-prima renovável.² O objetivo desse trabalho foi realizar o estudo da funcionalização de compostos alil-aromáticos de origem natural com o acrilato de metila (AM), (Esquema 1) através da MC catalisada por complexos de rutênio.



Esquema 1. Reação de Metátese cruzada de compostos provenientes do óleo essencial do Manjeriço (**1a**); Citronella (**1b**); Sassafrás(**1c**); Cravo da Índia (**1d**).

Resultados e Discussão

Para a realização das reações de metátese cruzada (MC) os reagentes foram manipulados em uma caixa seca e transferidos para uma autoclave sob agitação e temperatura controladas. Foram avaliados dois tipos de catalisadores: Grubbs 2ª geração (I) Hoveyda-Grubbs 2ª geração (II). Os produtos foram analisados via CG, CG-MS, ¹H-RMN. Além do produto de metátese cruzada (**2**) foi observada a formação de subprodutos indesejados (Esquema 1). A formação do subproduto **3** é resultado da isomerização do produto **2** provocado por hidretos de rutênio, oriundos da decomposição do catalisador.³ O subproduto **4** é proveniente da metátese cruzada do subproduto **3** com o acrilato de

Tabela 1: Reação de Metátese cruzada de alil-aromáticos com o acrilato de metila.

Substrato	Catalisador I		Catalisador II	
	Conv. (%)	Rend. (%)	Conv. (%)	Rend. (%)
1a	91	84	90	79
1b	99	89	85	77
1c	94	72	86	77
1d	99	87	81	74

Condições de reação: alil-aromáticos 0,5 mmol, acrilato de metila 2,0 mmol, 80°C, 2,6 ml de dicloroetano (DCE) como solventes, 2,5 x 10⁻⁶ mmol de catalisador (0,5 mol%), 4 horas.

metila (AM) e o produto **5** da auto-metátese do substrato. Através da Tabela 1, observam-se bons rendimentos para o produto de MC, utilizando baixas concentrações de catalisador (2,5 x 10⁻⁶ mol), em apenas 4 horas de reação. O catalisador I apresentou melhores conversões para todos substratos, e melhores rendimentos para os produtos **2a**, **2b** e **2d** quando comparado aos do catalisador II. Entretanto foi observada um aumento no rendimento para o produto **2c**, quando o catalisador II foi utilizado. Os resultados sugerem que o catalisador I é mais eficiente, na maioria dos casos, para esse tipo de substrato.

Conclusões

Os catalisadores comerciais I e II foram avaliados para a metátese cruzada de alil-aromáticos de origem natural com o acrilato de metila. Com uma porcentagem molar relativamente baixa para este tipo de reação, ambos os catalisadores mostraram-se eficientes na reação, sendo que o catalisador I é mais barato e mais eficiente para a maioria dos substratos testados.

Agradecimentos

CAPES, CNPQ, FAPEMIG.

¹ (a) Marshall A. L., Alaimo P.J., *Chem. Europ. Journal*, **2010**, 4970-4980. (b) Arends I., Sheldon R., Hanefeld U., *Wiley-VCH, Weinheim*, **2007**, 1-48.

² Lummiss, J. A. M.; Oliveira, K. C.; Pranckevicius, A. M.; Santos, A. G.; dos Santos, E. N.; Fogg, D. E.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 18889-18891.

³ Bilel, H.; Hamdi, N.; Zagrouba, F.; Bruneau, C.; *Green Chem.*; **2011**, 1448.