

# Evitando isomerizações indesejadas na reação de metátese cruzada de alil-benzenos

Artur Vicari Granato<sup>1</sup> (PG), Eduardo Nicolau dos Santos<sup>1</sup> (PQ)

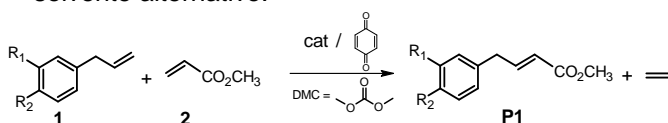
<sup>1</sup>Universidade Federal de Minas Gerais, Avenida Antônio Carlos, 6627, Pampulha, 31270-901, Belo Horizonte,

MG \*[arturvicari@hotmail.com](mailto:arturvicari@hotmail.com)

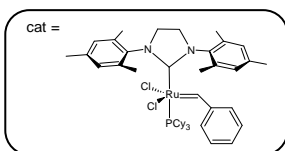
**Palavras Chave:** metátese de olefinas, metátese cruzada, alil-aromáticos

## Introdução

Em reações de metátese cruzada (MC) é comum observar baixos rendimentos do produto desejado para algumas classes de substratos, tais como os alil-benzenos. Esse fenômeno se deve à isomerização da dupla ligação C-C promovida por espécies oriundas da decomposição dos catalisadores.<sup>1</sup> A 1,4-benzoquinona (1,4-bzq) tem sido utilizada para contornar esse problema.<sup>2</sup> Nosso trabalho tem como objetivo, avaliar a ação da 1,4-bzq na reação de metátese cruzada dos compostos alil-benzenos naturais (estragol, metil-eugenol, safrol e eugenol) com o acrilato de metila (AM). Para alinhar com os princípios da química verde o carbonato de dimetila (DMC) foi empregado como solvente alternativo.<sup>3</sup>



R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	substrato	produto
-H	-OCH <sub>3</sub>	1a - estragol	P1-a
-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	1b - metil eugenol	P1-b
-OCH <sub>2</sub> O-		1c - safrol	P1-c
-OCH <sub>3</sub>	-OH	1d - eugenol	P1-d



**Esquema 1.** Reação de Metátese cruzada de compostos alil-benzenos (1a-d) com acrilato de metila (2) promovidas por catalisadores de rutênio. Foram utilizados a 1,4-benzoquinona como aditivo e o carbonato de dimetila como solvente.

## Resultados e Discussão

Nas reações de metátese cruzada (MC), os reagentes foram manipulados em uma caixa seca e transferidos para um Schlenk sob agitação e temperatura controladas. Foi empregado o catalisador de Grubbs 2<sup>a</sup> geração. As reações foram acompanhadas via CG e os produtos caracterizados por CG-MS e <sup>1</sup>H-RMN. Além do produto de metátese cruzada P1 foi observada a formação de subprodutos P2-4 (Figura 1). A formação de P2 é resultado da isomerização da ligação dupla C-C de P1. A ligação dupla C-C do substrato (1a-d) também sofre isomerização, e o P3, é resultado da metátese cruzada desse composto com o acrilato de metila (AM). O P4 é proveniente da auto-metátese do substrato.

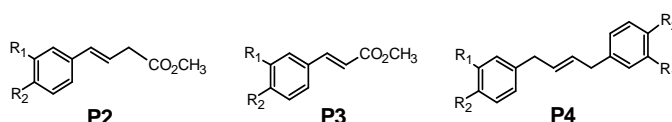
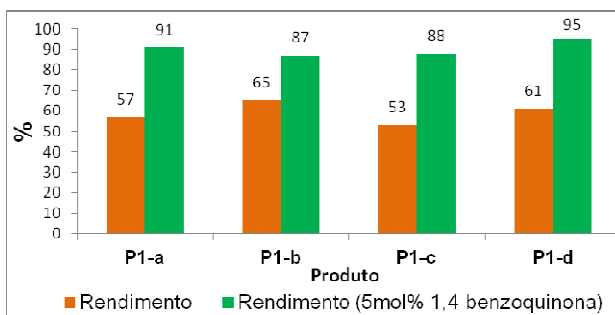


Figura 1 - Subprodutos obtidos da reação de MC.

As condições de reação foram otimizadas empregando o estragol (1a) como substrato modelo. Em seguida realizaram-se os testes com os outros substratos, comparando o rendimento para o produto de interesse, sem e com o aditivo 1,4-bzq.



mmol, acrilato de metila 2,0 mmol, dimetilcarbonato como solvente a 80°C e 5 mmol de catalisador (1 mol%) durante 4 horas.

## Conclusões

A partir dos resultados obtidos foi possível concluir que a utilização da 1,4-benzoquinona, em todos os experimentos aumentou o rendimento para os produtos de interesse. Além disso, foi observada uma redução dos subprodutos P2 e P3, evidenciando a 1,4-bzq como agente anti-isomerizante nas reações de metátese cruzada dos compostos alil-benzenos.

## Agradecimentos

À Fapemig, Capes e CNPq pelo auxílio financeiro.

<sup>1</sup> (a) Higman, C. S.; Plais, L.; Fogg, D. E.; ChemCatChem; 5, 2013, 3548 - 3551 (b) Bilel, H.; Hamdi, N.; Zagrouba, F.; Fischmeister, C.; Bruneau C.; RSC Advances, 2012, 2, 9584.

<sup>2</sup> Hong, S. H.; Sanders, D. P.; Lee, C. W.; Grubbs, R. H.; J. Am. Chem. Soc. 2006, 127, 17160-17161

<sup>3</sup> Schaffner, B.; Schaffner, F.; Verevkin, S.; Borner, A.; Chem. Rev. 2010, 110, 4554-4581