

Seletividade preferencial para produtos ramificados na hidroformilação do estragol em sistemas contendo ligantes bidentados de fósforo

Gabriel M. Vieira^{1*} (PG), Eduardo N. dos Santos¹ (PQ)

¹ Universidade Federal de Minas Gerais, Avenida Presidente Antônio Carlos, 6627, Pampulha, 31270-901, Belo Horizonte, MG *gabrielmatosvieira@yahoo.com.br

Palavras Chave: catálise homogênea, hidroformilação, alil-aromáticos, fosfinas bidentadas

Introdução

Os alil-benzenos mostrados na **Figura 1** são olefinas de ocorrência natural de grande importância, pois são precursores de produtos de química fina.

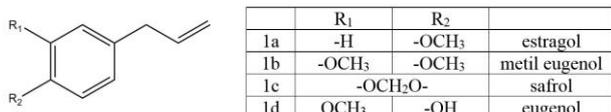


Figura 1. Alil-benzenos de ocorrência natural.

A funcionalização desses compostos por meio da hidroformilação (**Figura 2**) é uma rota para a produção de materiais de interesse comercial. Os aldeídos ramificados obtidos por esse processo possuem alto valor agregado, pois são precursores de fármacos¹ e o aldeído **2a** é um aldeído de perfumaria conhecido como canthoxal.

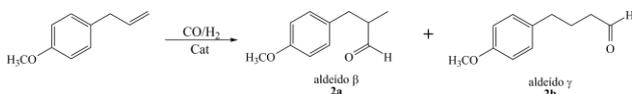


Figura 2. Reação de hidroformilação do estragol.

O objetivo desse trabalho foi estudar a hidroformilação do alil-benzeno estragol (**1a**) e a influência da razão P/Rh em sistemas catalíticos contendo um precursor de ródio(I) (**3a**) e ligantes bidentados de fósforo, apresentados na **Figura 3**.

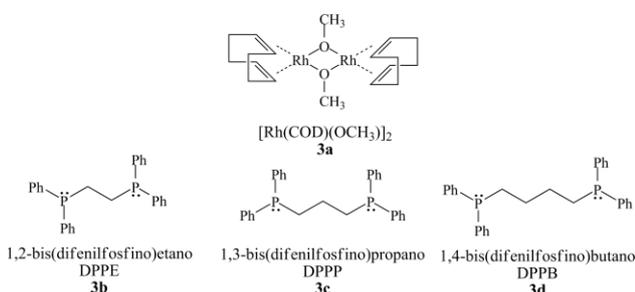


Figura 3. Sistema catalítico utilizado para hidroformilação.

Resultados e Discussão

As manipulações foram realizadas sob atmosfera inerte, e a hidroformilação foi feita em um reator tipo autoclave a temperatura e agitação constantes. Os produtos foram analisados por cromatografia gasosa. Foram testados os ligantes DPPE (**3b**), DPPP (**3c**) e

DPPB (**3d**) como ancilares para o pré-catalisador **3a** em diferentes relações P/Rh. Em todas as reações, os aldeídos β (**2a**) e γ (**2b**) foram os únicos produtos. Os resultados obtidos são apresentados na **Tabela 1**. É possível observar as seguintes tendências para os sistemas com ligantes DPPE e DPPP: a partir da razão P/Rh de 12, há uma queda na conversão e um aumento significativo na seletividade para o produto de maior interesse (**2a**). Essas mudanças não são graduais e ocorrem em uma faixa muito estreita de razões P/Rh. Para o sistema promovido por DPPB, o padrão é o típico para ligantes de fósforo, ou seja: maior razão P/Rh, maior seletividade para o produto linear (**2b**).

Tabela 1. Reação de hidroformilação do estragol^a

P/Rh	DPPE		DPPP		DPPB	
	%C	%S ^b	%C	%S ^b	%C	%S ^b
10	100	32	100	32	91	29
12	100	38	100	33	-	-
13	96	55	60	60	-	-
15	99	55	60	60	91	27
20	97	55	62	60	-	-
30	96	55	64	60	97	27

^a Condições de reação: 80 °C, 20 atm (1CO:1H₂), tolueno, 5x10⁻³ mmol de [Rh(COD)(OCH₃)₂], 24 h. ^b Seletividade para **2a**.

Conclusões

Foi avaliada a influência da razão P/Rh para a hidroformilação do estragol utilizando-se três diferentes ligantes bidentados de fósforo. Os ligantes DPPE e DPPP resultaram em mudanças significativas na porcentagem de conversão e na seletividade para o aldeído β para razões P/Rh acima de 12. O ligante DPPB não apresentou esse padrão, mantendo alta conversão e baixa seletividade para a faixa de razões P/Rh estudadas. Estudos para elucidar a origem do comportamento atípico desses ligantes encontram-se em curso.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, Fapemig.

¹ Kollár, L.; Farkas, E.; Bâtiu, J. *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*. 1997, 115, 283-288.