

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

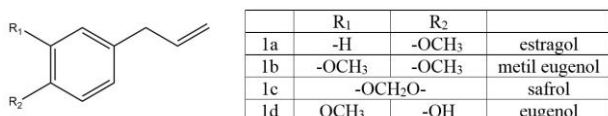
Gabriel M. Vieira<sup>1\*</sup> (PG), Eduardo N. dos Santos<sup>1</sup> (PQ)

<sup>1</sup> 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

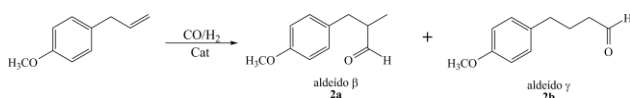
## Introdução

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



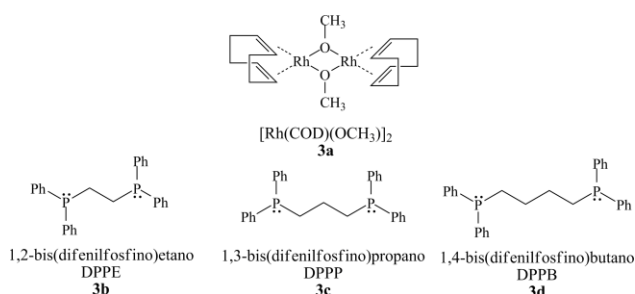
**Figura 1.** Alil-benzenos de ocorrência natural.

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 fármacos<sup>1</sup> 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  $\beta$  (**2a**) e  $\gamma$  (**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<sup>a</sup>

| P/Rh | DPPE |                 | DPPP |                 | DPPB |                 |
|------|------|-----------------|------|-----------------|------|-----------------|
|      | %C   | %S <sup>b</sup> | %C   | %S <sup>b</sup> | %C   | %S <sup>b</sup> |
| 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              |

<sup>a</sup> Condições de reação: 80 °C, 20 atm (1CO:1H<sub>2</sub>), tolueno, 5x10<sup>-3</sup> mmol de [Rh(COD)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 24 h. <sup>b</sup> 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  $\beta$  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.

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