

Hidroaminometilação do limoneno com di-butilamina: efeito do solvente e da concentração do ligante

Daniela S. Melo¹ (PG), Schubert S. Pereira Jr.¹(IC), Eduardo N. dos Santos^{1*} (PQ)

¹Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos, 6627, 31270-901, Belo Horizonte – MG, Brasil. * nicolau@ufmg.br

Palavras Chave: Hidroaminometilação, limoneno, catálise tandem.

Introdução

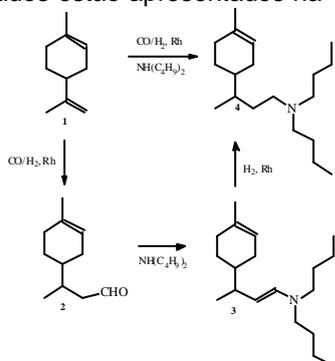
A hidroaminometilação consiste na funcionalização catalítica de uma ligação dupla carbono-carbono para a obtenção em uma batelada de uma amina homologa. Isto se dá através de uma seqüência tandem envolvendo a hidroformilação da olefina, sua condensação "in situ" com uma amina, para formar uma enamina ou imina, seguida da hidrogenação das últimas. Portanto é uma reação altamente eficiente e de elevada economia atômica, visto que, teoricamente, o único sub-produto formado é a água.

Graebin et al.¹ recentemente relataram a hidroaminometilação do limoneno catalisada por [HRh(CO)(PPh₃)₃] com um protocolo em duas etapas, onde a mistura de H₂/CO é substituída por H₂ puro, com a finalidade de aumentar a eficiência da hidrogenação da enamina.

Neste trabalho foi estudado o efeito dos solventes etanol e tolueno e a concentração do ligante PPh₃ sobre a hidroaminometilação do limoneno e dibutilamina em uma etapa.

Resultados e Discussão

No Esquema 1 são mostradas as transformações ocorridas com limoneno **1** e dibutilamina quando submetidos a hidroaminometilação. O aldeído **2** formado a partir da etapa de hidroformilação fornece a enamina correspondente **3**, a qual é hidrogenada pelo complexo de ródio, chegando assim ao produto final **4**. Os resultados estão apresentados na Tabela 1.



Esquema 1

A reação em etanol, utilizando [Rh₂(μ-OMe)₂(cod)₂] como catalisador, sem ligantes auxiliares (exp. 1) apresentou baixa conversão e seletividade. Em

31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Tabela 1. Hidroaminometilação do limoneno.

Exp.	Solv.	PPh ₃ mol%	Conv.%	Distrib. dos			
				2	3	4	outros
1	EtOH	-	20	0	0	63	37
2	Tol.	-	90	0	0	72	28
3	Tol.	1	93	2	0	81	17
4	Tol.	2,5	95	2	2	79	16
5	Tol.	5	91	28	58	12	2
6	Tol.	10	91	35	55	7	2

* Condições reacionais: solvente 20 mL, limoneno 10 mmol, catalisador [Rh₂(μ-OMe)₂(cod)₂] 0,1 mol %, 100 °C, 60 atm, CO/H₂, dibutilamina 10 mmol, 4 horas.

tolueno (exp. 2) a conversão foi satisfatória, no entanto a seletividade foi baixa. O aumento da concentração do ligante reduziu a formação de outros produtos aumentando a seletividade da reação (exp.3). No entanto, quando a concentração do ligante foi aumentada, (exp. 5 e 6), a velocidade de hidrogenação da enamina foi bastante reduzida. Os melhores resultados foram obtidos com 1 e 2,5 mol% de PPh₃ (exp. 3 e 4) onde se obteve 75% de rendimento para o produto **4** em ambos experimentos.

Na ausência de ligante, a etapa lenta da seqüência tandem foi a hidroformilação, uma vez que os intermediários **2** e **3** não foram observados. Já na presença do ligante, a etapa limitante foi a hidrogenação da enamina. Estes resultados sugerem que a hidrogenação da enamina ocorre predominantemente por um catalisador que não tem o ligante de fósforo coordenado ao centro metálico.

Conclusões

A hidroaminometilação do limoneno e dibutilamina foi realizada com sucesso (75% de rendimento para o produto **4**). O estudo da concentração do ligante foi de grande importância para se obter um processo mais simples, apenas uma pressurização, mais rápido (4h) e econômico.

Agradecimentos

CNPq e FAPEMIG.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

¹ C.S. Graebin, V. L. Eifler-Lima, R. G. da Rosa. *Catalysis Communication* xxx (2007) xxx.