

Reatividade do catalisador $[Rh(BINAP)]^+$ na hidrogenação de olefinas $\alpha\beta$ -insaturadas.

Guilherme L. Alexandrino (IC), Vanderlei I. de Paula (PG) e Regina Buffon* (PQ)

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas – Unicamp, Caixa postal 6154, 13084-970 Campinas – SP, Brasil.
e-mail: rbuffon@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: catálise, ródio, BINAP, olefinas $\alpha\beta$ -insaturadas.

Introdução

A reação de hidrogenação assimétrica consiste na hidrogenação de compostos pró-quirais, visando a obtenção de um dos produtos em grande excesso enantiomérico. Foi estudado a reatividade do catalisador $[Rh(BINAP)]^+$ na reação de hidrogenação assimétrica do composto $\alpha\beta$ -insaturado 2-metil-2-penten-1-ol ($CH_3CH_2CH=C(CH_3)COH$). Os produtos mais estáveis que poderiam ser obtidos, referentes à redução da ligação $C=C$ e $C=O$, são o 2-metil-pentanol ($CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)COH$) e o 2-metil-1-pentanol ($CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2OH$).

Resultados e Discussão

O perfil da reação e caracterização do produto foi feito por cromatografia gasosa acoplado à espectrometria de massas (GC-MS), sendo as condições de reação otimizadas previamente, gráfico 1.

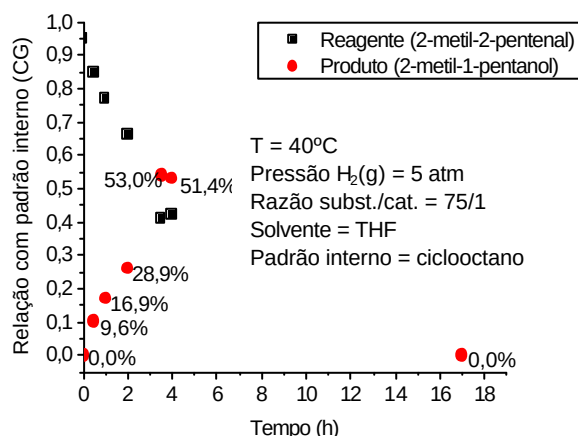


Figura 1. Perfil da reação de hidrogenação do 2-metil-2-penten-1-ol pelo complexo $Rh[BINAP]^+$.

A partir da figura 1, verificou-se que o único produto obtido na hidrogenação foi o 2-metil-1-pentanol. A ausência de seletividade pode ser justificada pela existência de interação favorável π - π entre o grupo insaturado conjugado do substrato e o cátion de ródio¹.

O comportamento reversível da reação, que se inicia no tempo de 4 horas e resulta na presença exclusiva de 2-metil-2-penten-1-ol (reagente), foi

investigado com base em reações catalíticas envolvendo etapas de adição nucleofílica de álcoois à complexos de transição². Para este trabalho, foi proposto um ciclo catalítico envolvendo ataque nucleofílico do 2-metil-1-pentanol ao complexo contendo o reagente coordenado resultando na formação de 2-metil-2-penten-1-ol e 2-metil-pentanol, respectivamente. O equilíbrio ceto-enólico favorável levaria à total conversão do primeiro produto ao segundo. Para comprovar este ciclo, foi sintetizado o composto 2-metil-pentanol através da reação de Swern e verificado o seu tempo de retenção em CG, o que deveria igual ao do 2-metil-2-penten-1-ol (reagente). O resultado mostrou que não ocorre a formação do aldeído correspondente ao descrito no ciclo proposto. Conversões de até 85% de 2-metil-1-pentanol puderam ser obtidas com adição de base coordenante, neste caso trietil-amina (fig. 2).

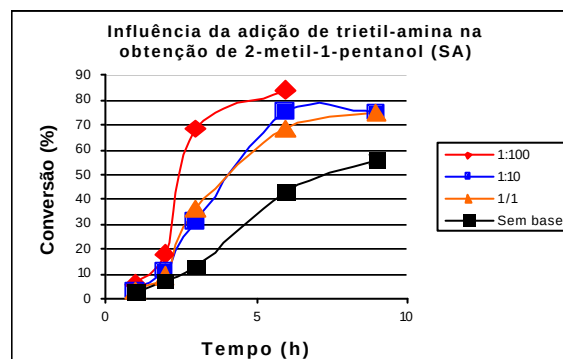


Figura 2. Perfil da reação de hidrogenação do 2-metil-2-penten-1-ol na presença de NEt_3 .

Conclusões

O álcool saturado obtido inicialmente atua como auto-inibidor, impedindo altas conversões (exceto quando da presença competitiva de base coordenantes, fig. 2) e influenciando a reatividade do catalisador ainda sendo estudada.

Agradecimentos

Ao CNPq, pela concessão de bolsas IC e PQ.

¹ Jang, H, Huddleston, R, R, Krischi, M.J.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2002**, 124, 15156.

² Beaupère, D., Nadjo, L., Uzan, R.; *J. Mol. Catal.*; **1983**, 20, 185.