

# Hidroformilação do Estireno: Um estudo da variação de ligantes fosforados na obtenção de aldeídos de interesse

Cristiano A. A. Penna<sup>1</sup> (IC), Camila G. Vieira<sup>1</sup> (PG), José G. da Silva<sup>1</sup> (PG), Eduardo N. dos Santos<sup>1</sup> (PQ), Elena V. Goussevskaia<sup>1\*</sup> (PQ).

Departamento de Química – Instituto Ciências Exatas – Universidade Federal de Minas Gerais – Belo Horizonte Brasil.  
elena@ufmg.br

Palavras Chave: Hidroformilação, estireno.

## Introdução

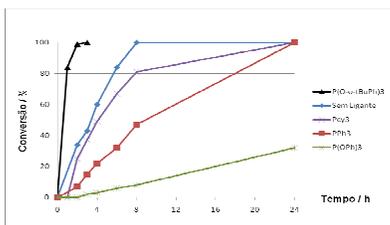
Hidroformilação de olefinas é um dos mais relevantes processos de catálise homogênea e uma ferramenta sintética bastante útil para a preparação de um gama de moléculas orgânicas de elevado valor comercial. Como exemplo temos a obtenção de aril propionaldeídos a partir da hidroformilação do estireno ou seus derivados<sup>1</sup>.

Os efeitos eletrônicos e estéricos do centro metálico podem ser alterados por ligantes auxiliares, como ligantes fosforados, a fim de aumentar a seletividade e a atividade das reações<sup>2</sup>.

O presente trabalho relata os resultados encontrados no estudo da hidroformilação do estireno, empregando-se catalisadores de ródio modificados por diferentes ligantes de fósforo.

## Resultados e Discussão

O estireno foi hidroformilado em sistemas catalíticos de ródio utilizando fosfitos e fosfinas, com propriedades estéricas e eletrônicas distintas, e os resultados encontrados estão apresentados na Figura 1.



**Figura 1.** Conversão do estireno com diferentes ligantes fosforados. Condições: estireno (3,6mM), Sub/Rh = 500, [Rh(COD)(OMe)<sub>2</sub>] = (0,0036 mM), T = 40°C, P = 40 atm (Co/H<sub>2</sub> = 1:1), P/Rh = 2, tolueno.

O sistema catalítico Rh/P(O-*o*-<sup>t</sup>BuPh)<sub>3</sub> apresenta a melhor atividade do catalisador, com uma conversão de 100% em 3 h de reação. A menor basicidade desse fosfito e sua forte tendência π-aceptora, quando comparados às fosfinas utilizadas nesse trabalho, associada ao seu grande ângulo de cone, que desfavorece a coordenação de um segundo ligante ao centro metálico, garante que espécies catalíticas ativas, com somente um ligante, estejam presentes no meio reacional, o que contribuiu para o excelente resultado encontrado<sup>2</sup>.

Observa-se também que ligantes muito básicos, como as fosfinas, apresentam uma taxa de conversão menor quando comparadas com a reação não promovida por ligante auxiliar, logo, elas atuam como inibidores da reação. Comparando-se

as fosfinas Pcy<sub>3</sub> e PPh<sub>3</sub> observamos que, embora a primeira possua maior basicidade, a sua reação apresentou uma maior taxa de conversão do substrato. Isso se deve, possivelmente, ao maior ângulo de cone da Pcy<sub>3</sub> frente à PPh<sub>3</sub> (**Tabela I**). Um ângulo de cone menor permite que outras espécies com um, dois ou três ligantes coordenados ao ródio estejam presentes no sistema, e nem todas elas podem ser espécies cataliticamente ativas. Além disso, o substrato passa a competir com o ligante por sítios livres no metal, o que pode acarretar uma desaceleração da reação, como foi verificado no sistema catalítico Rh/PPh<sub>3</sub>.

**Tabela I:** Propriedades dos ligantes fosforados<sup>3</sup>.

Ligante	Pcy <sub>3</sub>	PPh <sub>3</sub>	P(OPh) <sub>3</sub>	P(O- <i>o</i> - <sup>t</sup> BuPh) <sub>3</sub>
Valor de χ	1,40	13,25	30,20	30,50
Ângulo de cone	170°	145°	128°	175°

Os fosfitos P(O-*o*-<sup>t</sup>BuPh)<sub>3</sub> e P(OPh)<sub>3</sub> possuem basicidade semelhante (**Tabela I**) e são melhores ligantes π-aceptores que as fosfinas. Entretanto, o sistema catalítico Rh/P(OPh)<sub>3</sub> apresentou a pior conversão, 32% em 3 h de reação. O P(OPh)<sub>3</sub> possui menor ângulo de cone (**Tabela I**) e, novamente, espécies contendo mais de um ligante coordenadas ao ródio podem estar presentes no meio reacional, justificando o resultado encontrado. A fosfina Pcy<sub>3</sub> e o fosfito P(O-*o*-<sup>t</sup>BuPh)<sub>3</sub> possuem ângulos de cone próximos (**Tabela I**) e observa-se que o sistema catalítico Rh/P(O-*o*-<sup>t</sup>BuPh)<sub>3</sub> apresenta uma melhor conversão que o sistema catalítico Rh/Pcy<sub>3</sub>, devido às propriedades especiais do fosfito volumoso.

## Conclusões

O sucesso da hidroformilação do estireno depende diretamente das propriedades estéricas e eletrônicas dos ligantes empregados no sistema catalítico.

## Agradecimentos

FAPEMIG, CNPQ, CAPES e DQ/UFMG.

<sup>1</sup> Cornils, B., Herrmann, W.A. *Appl. Homog. Catal. with Organomet. Comp. 1*, Chap.2, VCH Publ., **1996**, 303.

<sup>2</sup> da Silva, J. G., Vieira, C. G., dos Santos, E. N., Gusevskaia, E. V. *Appl. Catal. A* **2009**, 365, 231.

<sup>3</sup> Barros, H.J.V., et al. *J. of Organomet. Chem.* **2003**, 671, 150.