

Influência da adição de fenol na seletividade e conversão da reação de metátese cruzada do anetol com o acrilato de metila

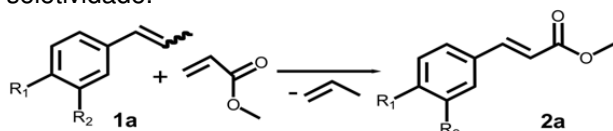
Kelley Cristina B. Oliveira^{1*} (PG), Gabriel Barros de Oliveira¹ (IC), Eduardo Nicolau dos Santos¹ (PQ)

¹ Universidade Federal de Minas Gerais UFMG, Avenida Antônio Carlos, 6627, Pampulha, 31270-901, Belo Horizonte, MG *kelleyqui@hotmail.com

Palavras Chave: Metátese cruzada, anetol, fenol

Introdução

Na reação de metátese cruzada ocorre a quebra da ligação dupla de duas olefinas distintas e formam-se fragmentos alquilídenos que se recombinam para formar novos alquenos. O objetivo deste trabalho foi o estudo das condições de reação de metátese cruzada (MC) do anetol com o acrilato de metila (AM) (esquema 1) em presença de fenóis para obtenção de um produto de metátese com alta seletividade.



1a-2a : R₁ = OCH₃, R₂ = H; **Esquema 1**: Reação de metátese cruzada

Resultados e Discussão

Para realização das reações MC os reagentes foram manipulados dentro de uma caixa seca e transferidos para um schelenk (sistema 1) ou para uma autoclave (sistema 2), com agitação e temperatura controladas. A reação no sistema 2, procedeu sob fluxo contínuo de argônio para retirada dos produtos gasosos formados. Foram utilizados o 2-*terc*-butilfenol, 4-*terc*-butilfenol ou 2,6-*terc*-butilfenol; dicloroetano como solvente e o catalisador de Grubbs de 2^a geração. Os produtos de reação foram analisados por GC, GC-MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR. Além do produto de metátese desejado (**2a**), podem ser formados subprodutos

como autometátese do substrato (**3a**), produto vinil aromático (**4a**) e 2-butenato de metila. A adição de fenol² estabiliza o sistema catalítico proporcionando um aumento da conversão e da seletividade. A reação de MC em presença do 2,6-*terc*-butilfenol apresenta menor conversão e seletividade devido ao maior impedimento estérico do fenol, o que pode dificultar sua interação com o catalisador. O 4-*terc*-butilfenol favoreceu a melhor conversão (100%) e seletividade (84%) para a reação de metátese cruzada do anetol com o acrilato de metila em apenas 4 horas. A presença de 250 equivalentes de fenol, no sistema 2, resultou na melhor atividade e seletividade, devido à presença do fenol e ao fato da retirada do propeno formado (pelo fluxo contínuo de argônio), o que diminui a formação do subproduto vinil aromático (**4a**: reação do substrato com o propeno) favorecendo a formação do produto de metátese (**2a**).

Conclusões

A adição de fenol e a retirada de produtos gasosos formados na reação de MC, favorece uma maior conversão e seletividade no sistema catalítico.

Agradecimentos

CAPES, CNPQ, FAPEMIG, INCT-Cat.

¹ Herisson J., Chauvin Y.; *Makromol. Chem.*; **1971**, 141,161.

² Forman, S. G.; Tooze, R. P.; van Rensburg, W. J. Meyer, W. H.; Kirk, M. M.; Dwyer, C. L.; Serfontein, D. W.; *Organometallics*, **2005**, 24, 4528.

Tabela 1: Resultados de Metátese cruzada do anetol com o acrilato de metila

Fenol	Sistema 1 (18eq fenol) Seletividade (%) 24 horas				Sistema 2 (18eq fenol) Seletividade (%) 4 horas				Sistema 2 (250 eq fenol) Seletividade (%) 4 horas			
	Conv.. (%)	2a (PM)	3a	4a	Conv.. (%)	2a (PM)	3a	4a	Conv.. (%)	2a (PM)	3a	4a
-	37	37	19	14	22	30	26	15	22	30	26	15
2- <i>terc</i> -butilfenol	94	72	9	15	83	65	11	21	98	80	3	10
4- <i>terc</i> -butilfenol	95	80	15	4	100	70	8	19	100	84	2	4
2,6- <i>terc</i> -butilfenol	38	41	22	17	27	18	23	10	53	18	13	11

Condições da reação: Anetol 0,5 mmol, acrilato de metila: 2,0 mmol, 70°C, dicloroetano, 1,39 x 10⁻² mmol (2,78%) catalisador de Grubbs de 2^a geração.

