

Fosfóis como ligantes ancilares na hidroformilação do estragol

Matheus F. Duarte¹ (IC), Kelley C. B. Oliveira¹ (PG), Elena V. Gusevskaya¹ (PQ), Eduardo N. dos Santos*¹ (PQ) Jamal el Karroumi² (PG), Maryse Gouygou² (PQ), Martine Urrutigoity² (PQ)
*nicolaufmg@gmail.com

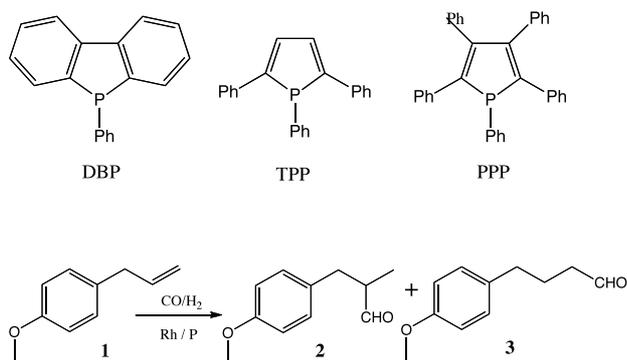
¹ Depto de Química -ICEx Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901, Belo Horizonte, MG. ² Institut National Polytechnique de Toulouse, ENSIACET, 31030 Toulouse- France.

Palavras Chave: Hidroformilação, estragol, fosfól.

Introdução

A hidroformilação é uma importante ferramenta para a transformação direta de alquenos em aldeídos na presença de CO/H₂. Os catalisadores mais eficientes são baseados em complexos de ródio(I) promovidos por ligantes de fósforo(III). Dentre os inúmeros exemplos de aplicações na química fina está a obtenção de aldeídos de perfumaria como o composto **2**¹

O objetivo deste trabalho foi comparar o desempenho de ligantes do tipo fosfól (DBP, TPP e PPP) em relação aos ligantes usuais como a trifenilfosfina (PPh₃) e o trifenilfosfito (P(OPh)₃) como promotores da hidroformilação do estragol (**1**) catalisada por ródio (Esquema 1).



Esquema 1

Resultados e Discussão

As reações foram conduzidas em um reator HEL7, que permite fazer sete testes simultâneos. Os vasos foram carregados com a quantidade apropriada de [Rh(COD)(OMe)]₂, do ligante de fósforo e de tolueno seco (2 mL) em uma caixa de luvas (MBraun) com argônio. O reator foi fechado, pressurizado a 20 bar com uma mistura 1:1 de CO/H₂ e posto em uma manta termostatizada sob agitação magnética. Transcorrido o tempo de reação o reator foi esfriado à temperatura ambiente e o gás foi lentamente liberado. Os produtos foram analisados por cromatografia gasosa e espectrometria de massas.

Na Tabela 1 são apresentadas a conversão do estragol e a distribuição de produtos para os vários sistemas catalíticos. No teste 1, o catalisador

formado a partir do [Rh(COD)(OMe)]₂ contém apenas ligantes carbonil (CO) e hidreto. Mesmo a 50°C o sistema é bastante ativo, pois resulta em 99% de conversão em duas horas de reação, entretanto a reação de isomerização de dupla ligação é significativa (9%). A adição de ligantes de fósforo na razão atômica P/Rh de cinco reduz sensivelmente a isomerização. O P(OPh)₃, favorece a formação do aldeído **2** (teste 2), ao passo que os demais ligantes favorecem a formação do aldeído **3** (testes 3-6) quando comparados ao sistema não promovido. O ligante DBP apresenta comportamento similar ao ligante de referência (PPh₃) tanto na conversão quanto na distribuição de produtos. O fosfól TPP é superior à PPh₃ tanto na atividade quanto na seletividade para o produto linear **3**. O ligante PPP resulta em um sistema menos ativo, porém mais seletivo para o aldeído linear, quando comparado ao ligante de referência.

Tabela 1. Hidroformilação do Estragol

Teste	Ligante	Conv. /%	Distribuição de produtos /%			
			2	3	isômero	outros
1	-	99	38	51	9	2
2	P(OPh) ₃	98	43	54	1	2
3	PPh ₃	58	28	69	1	2
4	DBP	60	30	68	0	3
5	TPP	100	23	76	0	1
6	PPP	83	25	73	1	1

Condições: estragol (1,3 mmol), [Rh(COD)(OMe)]₂ (0,0072 mmol), ligante (0,0075 mmol), 20 bar (CO/H₂=1), 50 °C, 2h.

Conclusões

Os sistemas com ligantes de caráter π-acceptor (testes 1 e 2) favorecem a formação do produto ramificado **2** e os sistemas com ligantes de maior caráter σ-doador (testes 3-6) favorecem a formação do produto linear **3**.

Agradecimentos

CNPq; INCT-Cat, CAPES-COFECUB.

¹ Silva, A. C.; Oliveira, K. C. B.; Gusevskaya, E. V.; dos Santos, E. N. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *179*, 133