

# Isomerização Seletiva do Estragol para o *trans*-anetol em Líquidos Iônicos

Alessandra Pazini (IC)\*; Jairton Dupont (PQ)

Laboratory of Molecular Catalysis (LMC), Instituto de Química, UFRGS, Avenida Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, 91501-970 RS Brasil

\*alepazini@gmail.com

## INTRODUÇÃO

O *trans*-anetol é um composto natural que tem sido largamente utilizado na indústria de alimentos e bebidas e como intermediário valioso na síntese de produtos farmacêuticos e de perfumaria. Esse produto tem sido tradicionalmente extraído dos óleos de anis e erva-doce, embora com proporções variáveis de seu isômero *cis* como impureza. No entanto, devido a crescente demanda industrial tornou-se necessário o desenvolvimento de rotas sintéticas alternativas e mais eficientes para a obtenção seletiva do produto *trans*.<sup>1</sup>

A isomerização de olefinas é um processo bastante estabelecido em química orgânica.<sup>2</sup> A transformação de alil-benzenos nos correspondentes derivados 1-propenil é um exemplo clássico de aplicação dessa reação.<sup>3</sup> A busca por sistemas catalíticos eficientes e seletivos capazes de promover a isomerização do estragol em *trans*-anetol ainda continua sendo um desafio para os químicos sintéticos (Figura 1). No entanto, tem-se interesse apenas pelo isômero *trans*-anetol, já que o isômero *cis* apresenta alta toxicidade e propriedades organolépticas desagradáveis.<sup>1,4</sup>

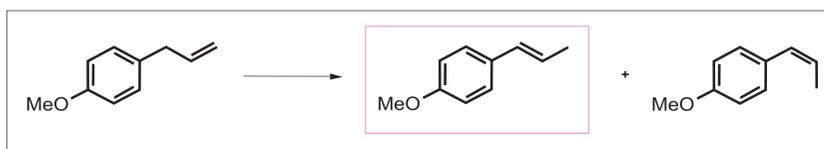


Figura 1. Isomerização seletiva do estragol.

## OBJETIVOS

- Obter um sistema catalítico seletivo na isomerização do estragol em *trans*-anetol.
- Obter um sistema catalítico que permita a simples separação dos produtos do meio reacional. Dessa forma, será utilizado o líquido iônico BMI•NTf<sub>2</sub> na isomerização do estragol.
- Reutilizar o catalisador através do uso de ligantes ionofílicos que permitam a imobilização do precursor na fase do líquido iônico.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

- Inicialmente, foram realizados testes catalíticos empregando-se diferentes tipos de precursores catalíticos (Figura 2). Dentre eles, o RuHCICO(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> foi o que apresentou os melhores resultados em termos de conversão (>99% em 1 h) e seletividade (95% no produto *trans*-anetol). A seguir, realizaram-se testes variando-se a quantidade de precursor catalítico empregado (0,5 mol%, 0,75 mol% e 1 mol%) e o melhor resultado foi obtido com 0,75 mol% de RuHCICO(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (conversão >99% e seletividade no produto *trans* de 95%).

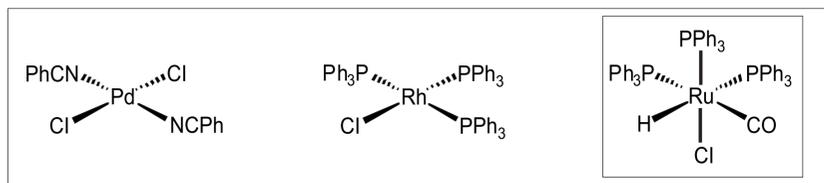


Figura 2. Precursores catalíticos empregados na isomerização seletiva do estragol.

- A seguir, realizaram-se testes variando-se a temperatura reacional (35 °C e 80 °C). Utilizando-se a temperatura de 35 °C obteve-se uma conversão de 96% em 7h de reação, sendo que a 80 °C a conversão foi de >99% em apenas 1h.
- Por fim, realizaram-se testes utilizando-se 0,75 mol% do precursor RuHCICO(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, temperatura de 80 °C, 0,5 mL de tolueno e foram retiradas alíquotas de 5 em 5 minutos durante a reação com a finalidade de se observar o perfil de consumo do substrato e de formação dos produtos. Dessa forma, observou-se que em apenas 5 minutos de reação houve a total conversão do substrato em produtos e a seletividade no produto de interesse foi de 98%.

- Com as condições reacionais otimizadas, foram realizados testes utilizando-se uma mistura de tolueno e BMI•NTf<sub>2</sub> como solventes com o intuito de permitir a simples separação dos produtos do meio reacional (Figura 3).

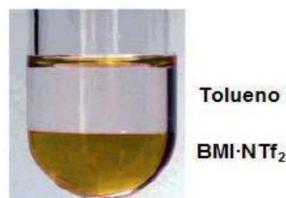


Figura 3. Meio reacional contendo o líquido iônico.

- Para a obtenção de um sistema que permita a reutilização do precursor catalítico realizou-se a adição de fosfinas ionofílicas ao meio reacional, o que aumenta a afinidade entre complexo catalítico e o líquido iônico, imobilizando o precursor nessa fase, e permitindo a sua reutilização. L1, L2 e L3 foram os ligantes ionofílicos utilizados nas reações de isomerização (Figura 4).

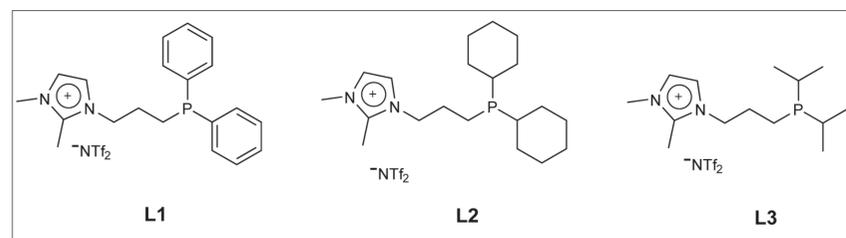


Figura 4. Ligantes ionofílicos adicionados ao sistema.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todas reações foram realizadas sob 80 °C usando 2 mmol de substrato, 0,015 mmol de RuHCICO(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 0,5 mL de tolueno e 0,5 mL de BMI•NTf<sub>2</sub>.

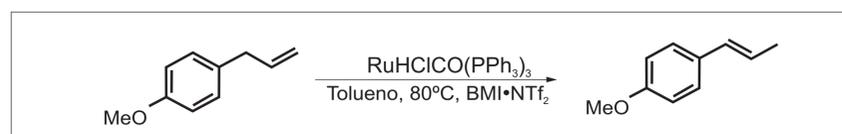


Figura 5. Isomerização do estragol para *trans*-anetol com o meio reacional otimizado.

Obteve-se uma conversão de 99% em 20 min de reação e a seletividade obtida no produto *trans* foi de 87%. Em seguida, os ligantes ionofílicos L1, L2 e L3 foram empregados ao sistema contendo o líquido iônico, com a finalidade de reutilizar o precursor catalítico durante várias recargas do substrato. Esse sistema apresentou uma queda na conversão durante a reutilização do catalisador (99% no 1° ciclo, 50% no 2° ciclo, 32% no 3° ciclo, 22% no 4° ciclo), porém a seletividade em *trans*-anetol permaneceu inalterada (87%). Já os sistemas contendo os ligantes ionofílicos (L1, L2 e L3) puderam ser reutilizados até três ciclos consecutivos sem perda de conversão (>99%) e seletividade no produto *trans* (96%). No entanto, uma diminuição da conversão (> 99% vs 91%), acompanhada de uma ligeira perda de seletividade no *trans*-anetol (96% vs 91%), foi observada após o quarto ciclo.

## CONCLUSÃO

Em resumo, o RuHCICO(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> mostrou-se um catalisador eficaz para a conversão de estragol em anetol. A melhor conversão (>99%) e seletividade para o *trans*-anetol (98%) foram obtidas com 0,015 mmol do precursor de rutênio, 0,5 mL de tolueno, 80 °C e 5 min de reação. Além disso, o sistema contendo BMI•NTf<sub>2</sub> e ligantes ionofílicos mostrou-se ser uma boa alternativa para reciclar o catalisador com elevadas conversões (>99%) e elevadas seletividades no produto *trans*-anetol (96%).

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos seguintes órgãos de apoio financeiro: CNPq, CAPES, FAPERGS e PETROBRAS.

## REFERÊNCIAS

- 1 B. Lastra-Barreira, J. Francos, P. Crochet, V. Cadierno; Green Chem., 2011, 13, 307–313.
- 2 (a) Metal-Catalysis in Industrial Organic Processes, ed. G. P. Chiusoli and P. M. Maillis, RSC Publishing, Cambridge, 2008; (b) P. W. N. M. van Leeuwen, Homogeneous Catalysis: Understanding the Art, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2004; (c) G. W. Parshall and S.D. Ittel, in Homogeneous Catalysis, John Wiley & Sons, New York, 2nd edn, 1992.
- 3 (a) G. Reineccius, in Flavor Chemistry and Technology, CRC Press, Boca Raton, 2nd edn, 2006; (b) K. Bauer, D. Garbe and H. Surburg, in Common Fragrance and Flavour Materials, Wiley-VCH, Weinheim, 4th edn, 2001; (c) P. R. Ashurst, in Food Flavorings, Aspen Publishers, Maryland, 3rd edn, 1999; (d) A. J. Chalk, in Flavors and Fragrances: A World Perspective, ed. B.M. Lawrence, B. D. Mookherjee and B. J. Willis, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1988.
- 4 B. Lastra-Barreira, P. Crochet; Green Chem., 2010, 12, 1311–1314.