Ácido fórmico e anidrido acético como fontes alternativas de CO/H2: aldeídos ou acetatos apenas ajustando as condições

Fábio G. Delolo1\*, Tiago P. Moreira1, Adelson de O. Dias1, Eduardo N. dos Santos1, Elena V. Gusevskaya1\*

1Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil.

E-mails: fabiodelolo@ufmg.br; elena@ufmg.br

Resumo/Abstract

RESUMO – Neste trabalho foi investigado a valorização de propenilbenzenos de origem natural por meio da reação de hidroformilação, bem como por meio de um processo *one-pot* de hidroformilação/hidrogenação/O-acilação utilizando ácido fórmico (FA) e anidrido acético (Ac2O) para gerar gás de síntese (CO/H2) *in* situ. Os aldeídos, bem como os respectivos acetatos homologados preparados possuem potencial de aplicação como ingredientes de fragrância.

*Palavras-chave: Carbonilação, alternativas ao CO, processo one-pot, solventes verdes, propenilbenzenos.*

ABSTRACT - In this work, the valorization of naturally occurring propenylbenzenes was investigated through the hydroformylation reaction, as well as through a one-pot hydroformylation/hydrogenation/O-acylation process using formic acid (FA) and acetic anhydride (Ac2O) to generate synthesis gas (CO/H2) in situ. Aldehydes as well as corresponding acetates obtained have potential application as fragrance ingredients.

*Keywords: Carbonylation, CO surrogate, tandem process, green solvents, propenylbenzenes*

## Introdução

A hidroformilação é um processo industrial para a produção de aldeídos alifáticos a partir de olefinas por meio de um processo homogêneo catalisado por metais de transição na presença de monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H2). Este processo é amplamente utilizado para a produção de uma variedade de produtos químicos, desde *commodities* até produtos de química fina (1).

No entanto, a utilização difundida de reações de carbonilação, incluindo a hidroformilação, ainda é pouco explorado em laboratórios de pesquisa devido à toxicidade do CO que limita o seu uso, armazenamento e transporte. Consequentemente, o desenvolvimento de processos para produção de CO *in situ* ou *ex situ* surgem como alternativas (2). Na literatura foram relatadas diversas substâncias que podem ser utilizadas para gerar CO *in situ* (3). Liu e colaboradores aplicaram FT-IR *in situ* e RMN de 1H em alta pressão para mostrar que o ácido fórmico (FA) em combinação com o anidrido acético (Ac2O) pode ser usado como fonte de H2 e CO usando um sistema catalítico de Rh(acac)(CO)2/(Xantphos) (4). Neste trabalho, investigamos o FA atuando como fonte de H2 e CO na presença de Ac2O para a valorização de matéria-prima biorrenovável. Usando o sistema mencionado acima para gerar gás de síntese *in situ*, investigamos a hidroformilação, bem como o processo *one-pot* de hidroformilação/hidrogenação/O-acilação de propenilbenzenos biorrenováveis. A obtenção de aldeídos ou a de acetatos homologados pode ser direcionada apenas modificando as condições reacionais iniciais (Figura 1).



**Figura 1.** Hidroformilação catalisada por Rh usando FA/Ac2O como fonte de gás de síntese (condição A), bem como a processo *one-pot* de hidroformilação/hidrogenação/O-acilação (condição B).

## Experimental

Todos os produtos químicos foram adquiridos de fontes comerciais e usados sem purificação adicional. A conversão e a seletividade foram calculadas com base no substrato consumido usando *p*-xileno como padrão interno. As análises de cromatografia a gás (GC) foram realizadas em um instrumento Shimadzu GC2010 (colunas capilares Rtx®-Wax ou Rtx®-5MS, detector FID). Os produtos foram analisados/identificados por cromatografia a gás/espectrometria de massa (GC-MS) em um equipamento Shimadzu QP2010-PLUS operando a 70 eV e por RMN em um espectrômetro Bruker 400 MHz (CDCl3, TMS).

Os testes catalíticos foram realizados em um reator de aço inoxidável (25 mL). Em um experimento padrão, uma solução contendo o substrato (4 mmol), Rh(acac)(CO)2 (0,1–0,5 mol%), ligante de fósforo (0,1–1,0 mol%), FA (6-12 equiv.), Ac2O (4-12 equiv.), solvente (3 mL) e *p*-xileno foi preparada em uma GloveBox. Sob atmosfera inerte a solução foi transferida para o reator que foi aquecido em banho de óleo (80-120 °C) e agitado por 24 h. No final do processo, o reator foi resfriado, os gases gerados foram liberados em uma capela e a mistura foi analisada por GC.

## Resultados e Discussão

O estragol (**1a**), um composto biorrenovável, foi selecionado como substrato modelo da classe dos propenilbenzenos. Para a otimização do processo foram testados diversos ligantes (**L1-L8**), bem como diferentes razões P/Rh. Em seguida, avaliamos o uso de vários solventes considerados verdes (5), como: *p*-cimeno, anisol, CPME, DMC, PC, THF, 2Me-THF. Com as condições reacionais otimizadas (condição A: [Rh(acac)(CO)2 (0,1 mol%), **L8** (0,5 mol%), FA (6 equiv., 24 mmol), Ac2O (6 equiv., 24 mmol), 2Me-THF (3 mL), 80 °C, 24 h), o respectivo aldeído pode ser obtido com 86% de rendimento e com alta regiosseletividade para o aldeído linear (97:3) usando o solvente sustentável 2-MeTHF. Em seguida, expandimos essa metodologia para outros substratos (Figura 2). Substratos como o metileugenol (**2a**), acetato de eugenila (**3a**), 2-alilfenol (**4a**) foram convertidos em seus respectivos aldeídos com rendimentos excelentes (92-93%).



**Figura 2.** Processo de hidroformilação catalisada por Rh usando FA/Ac2O como fonte de gás de síntese (condição A). a Xantphos -1 mol%.

Durante nossas investigações percebemos que determinadas condições reacionais favoreciam o processo de hidrogenação do aldeído formado na etapa de hidroformilação resultando em álcool, o qual na presença do Ac2O foi transformado em seu respectivo acetato. Dessa forma, mudando apenas alguns parâmetros reacionais conseguimos otimizar esse processo *one-pot* de hidroformilação/hidrogenação/O-acilação para produção de acetatos. As seguintes condiçõesforam utilizadas (condição B): [Rh(acac)(CO)2 (0,5 mol%), **L8** (0,5 mol%), FA (7.5 equiv., 30 mmol), Ac2O (6 equiv., 24 mmol), tolueno (3 mL), 100 °C, 24 h. Aplicando essa estratégia para o estragol (**1a**) seu respectivo acetato foi obtido com 83% de rendimento e alta regiosseletividade para o isomero linear (94:6) (Figura 3). Em seguida, os substratos metileugenol (**2a**), acetato de eugenila (**3a**), 2-alilfenol (**4a**) foram convertidos em seus respectivos acetatos com elevados rendimentos (40-83%).



**Figura 3.** Processo *one-pot* de hidroformilação/hidrogenação/O-acilação catalisado por Rh usando FA/Ac2O como fonte de gás de síntese (condição B).

## Conclusões

Para a valorização de propenilbenzenos de origem natural foram utilizandos FA e Ac2O para gerar CO e H2 *in situ*. Por meio da hidroformilação, bem como do processo *one-pot* de hidroformilação/hidrogenação/O-acilação foram obtidos aldeídos e os respectivos acetatos com bons rendimentos. Particularmente no caso da hidroformilação o processo pode ser realizado utilizando o solvente verde 2-MeTHF. Os produtos, tanto os aldeídos como seus respectivos acetatos, possuem potencial de aplicação como ingredientes de fragrâncias.

## Agradecimentos

Ao CNPq, CAPES, FAPEMIG e INCT-Catálise.

## Referências

1. A. Börner, R. Franke, *Hydroformylation fundamentals, processes, and applications in organic synthesis*, Wiley-VCH Weinheim, **2016**).
2. R. Sang, Y. Hu, R. Razzaq, G. Mollaert, H. Atia, U. Bentrup, M. Sharif, H. Neumann, H. Junge, R. Jackstell, B.U.W. Maes, M. Beller, *Nat. Commun*. **2022**, *13*, 4432.
3. N. Hussain, A.K. Chhalodia, A. Ahmed, D. Mukherjee, *ChemistrySelect* **2020**, *5*, 11272.
4. L. Liu, X.-C. Chen, S.-Q. Yang, Y.-Q. Yao, Y. Lu, Y. Liu, *J. Catal.*, **2021**, *294*, 406-415.

 D. Prat, A. Wells, J. Hayler, H. Sneddon, C. R. McElroy, S. Abou-Shehada, P. J. Dunn, *Green Chem.*, **2016**, *18*, 288.