

## Síntese do ligante PEGPHOT e sua aplicação na hidroformilação bifásica de olefinas

José Ribeiro Gregório<sup>1\*</sup> (PQ), Ricardo Gomes da Rosa<sup>1</sup> (PQ), Ana Nery Furlan Mendes<sup>2</sup> (PQ), Joan Carles Bayón<sup>3</sup> (PQ). [jrg@iq.ufrgs.br](mailto:jrg@iq.ufrgs.br)

<sup>1</sup> Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

<sup>2</sup> Departamento de Ciências Matemáticas e Naturais, Centro Universitário Norte do Espírito Santo, Universidade Federal do Espírito Santo (UFES)

<sup>3</sup> Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona (UAB – Espanha)

Palavras Chave: Hidroformilação bifásica, Reciclagem de catalisadores, Ligantes fosforados.

### Introdução

A hidroformilação de olefinas é um método elegante de se obter aldeídos e produtos derivados destes. Um dos maiores problemas desta reação em meio homogêneo é a recuperação do catalisador e neste sentido o sistema formado por n-heptano/poli(óxido de etileno)-PEO tem recebido grande atenção. Tal sistema pode ser aplicado a diferentes reações e com excelentes resultados em termos de reciclagens<sup>(1-3)</sup>. No entanto, embora mínima, a perda do catalisador ocorre com o aumento do número de ciclos. Uma maneira de contornar este problema é utilizar precursores do tipo HRhCO(PR<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, onde um ou mais grupos R da fosfina tenham afinidade com a fase PEO. Neste trabalho apresenta-se os resultados obtidos na síntese de um novo ligante contendo cadeias de poli(etilnoglicol) e sua aplicação na hidroformilação de olefinas, utilizando-se o sistema de fases PEO/n-heptano.

### Resultados e Discussão

O ligante tri-(4-trietilenoglicol monometiléter fenil)fosfito (PEGPHOT) foi sintetizado conforme esquema apresentado abaixo:

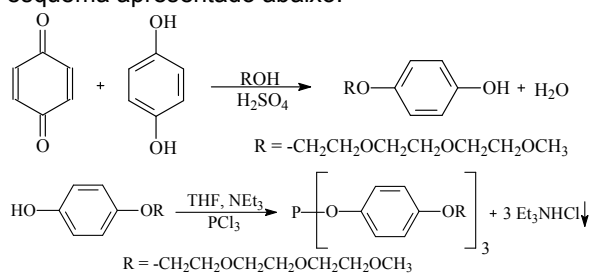


Figura 1. Síntese do ligante PEGPHOT.

O ligante foi utilizado na hidroformilação do 1-hexeno, empregando-se o sistema PEO-400/n-heptano. Inicialmente as condições reacionais utilizadas foram: 100°C, 40 bar, 5 h, L/Rh= 10, olefina/Rh= 1000, CO/H<sub>2</sub>= 1, 4 g PEO-400 e RhCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O como precursor. Nestas condições obteve-se excelentes conversões (96%-98%) e uma alta seletividade (99%). No entanto, após sete ciclos, foi constatado a degradação térmica da fase PEO. Com isto, as reações foram realizadas sob as mesmas condições citadas, mas na

temperatura de 80°C e os resultados obtidos estão apresentados no gráfico da Figura 2.

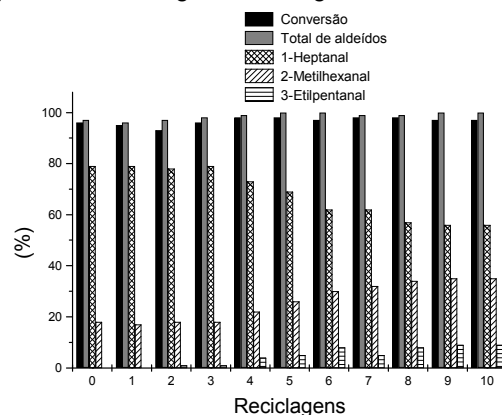


Figura 2. Distribuição de produtos obtidos na hidroformilação do 1-hexeno.

Observa-se que o sistema empregado possui uma excelente atividade, obtendo-se elevada conversão e seletividade em aldeídos, mesmo após um grande número de ciclos. Não foi observado nesta temperatura a degradação da fase PEO. Observa-se também que com o aumento do número de reciclagens a isomerização da olefina torna-se cada vez mais acentuada, pois observa-se o aumento da quantidade de 2-metilhexanal e 2-etilpentanal, obtidos a partir da hidroformilação do 2-hexeno e 3-hexeno, respectivamente.

### Conclusões

O ligante PEGPHOT pode ser facilmente preparado a partir de reagentes acessíveis. A sua aplicação na hidroformilação do 1-hexeno usando um precursor de ródio e o sistema de fases PEO-400/n-heptano resultou em elevada conversão e seletividade em aldeídos. Mesmo após 10 ciclos observou-se que o sistema catalítico ainda permanecia ativo.

### Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPERGS, CNPq, INCT-Catalise, CAPES e CYTED (Project V9).

<sup>1</sup> da Rosa, R.G.; Martinelli, L.; da Silva, L.H.M.; Loh, W.; *Chem. Commun.*, **2000**, 33.

<sup>2</sup> Dallmann, K.; Buffon, R.; Loh, W.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**, 178, 43.

<sup>3</sup> Behr, A.; Miao, Q.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, 222, 127.