

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

**Oligomerização e Cooligomerização de  $\alpha$ -Olefinas  
Catalisadas por Sistemas do tipo Ziegler-Natta à  
base de Complexos de Níquel**

Ricardo Gomes da Rosa

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-  
Graduação em Química para a obtenção do  
título de Mestre em Química.

Porto Alegre

1992

O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado entre março/89 e janeiro/92, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob a orientação dos Profs. Roberto Fernando de Souza e Michèle Oberson de Souza, inteiramente pelo autor, salvo eventuais agradecimentos que apareçam no texto e julgado adequado para a obtenção do título de Mestre em Química pela banca examinadora composta dos seguintes membros:

---

Dr. Roberto Fernando de Souza (Orientador)

Instituto de Química

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

---

Dr<sup>a</sup> Michèle Oberson de Souza (Coorientadora)

Instituto de Química

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

---

Dr<sup>a</sup> Ione Maluf Baibich

Instituto de Química

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

---

Dr. Jairton Dupont

Instituto de Química

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

---

Dr<sup>a</sup> Maria Isabel Paes da Silva

COPENE–Petroquímica do Nordeste S.A.

À Silvana .

## AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Roberto Fernando de Souza, pela idealização e orientação deste trabalho, por sua postura profissional e pela amizade sempre presentes em todos os momentos.
- À Prof<sup>a</sup> Michèle Oberson de Souza, por sua extrema dedicação na coorientação desta tese e amizade diariamente demonstrada.
- Aos colegas e amigos Marcus Seferin, Adriano Lisboa Monteiro e João Henrique Z. dos Santos, pelas tantas discussões valiosas, pelo companheirismo e amizade.
- Ao colega Carlos R. Wolf, pela sua importante contribuição na minha formação em cromatografia em fase gasosa e pela amizade sempre presente durante o convívio diário.
- Ao Prof. Jairton Dupont, pela participação na banca examinadora e pelo apoio dado durante todo o trabalho.
- À Prof.<sup>a</sup> Ione Maluf Baibich e a Dra. Maria Isabel Paes da Silva pela participação na banca examinadora.
- Às Prof.<sup>as</sup> Ione Maluf Baibich e Annelise Engel Gerbase, pela iniciação científica em química de organometálicos.
- Às colegas e amigas Sandra Einloft, Rosane Angélica Ligabue, Marisa Tsao, Lucette Almeida, Kátia Bernardo, Cláudia Wyrvalski e Adriane S. Gruber, pela amizade e companheirismo durante os muitos dias de trabalho compartilhado.
- À colega e amiga Venina da Silva pela síntese do complexo bis(acetilacetonato) de níquel (II).
- Aos amigos Miguel A. Gusmão e Leonardo Gregory Brunet, pela amizade e pela iniciação ao sistema  $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$  de produção de documentos- $\text{L}_{\text{A}}\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ .

- À Prof<sup>a</sup> Fernanda C. Stédile, pela amizade e pelo gráfico do plano de experiência Simplex Modificado.
- À DETEN pelos padrões cromatográficos e pelo auxílio financeiro.
- Ao CNPq/RHAE pela bolsa concedida.
- À Central Analítica do Instituto de Química–UFRGS, pelas análises por ressonância magnética nuclear de próton, infravermelho e cromatografia em fase gasosa associada à espectrometria de massas.
- A todos aqueles que de uma forma ou de outra auxiliaram no desenvolvimento deste trabalho e na minha formação profissional.

## RESUMO

Este trabalho consistiu no estudo da reação de oligomerização/cooligomerização das  $\alpha$ -olefinas buteno-1/hexeno-1/octeno-1, a oligômeros lineares na faixa  $C'_8$  a  $C'_{16}$ , promovida por sistemas catalíticos à base de um complexo de níquel (II) como precursor catalítico e de um composto alquilalumínio como co-catalisador. O sistema mais reativo obtido constituiu-se em  $Ni(acac)_2/AlEt_2OEt$ , empregando-se uma relação Al/Ni na faixa de 0,8–1,4, em tolueno e a  $60^\circ C$ . Nestas condições obtêve-se produtos com taxas de linearidade variando de 98%, para a fração  $C'_8$ , a 65% para a fração  $C'_{16}$ . A taxa de seletividade média observada para este sistema foi de 40% em oligomerização, sendo obtidas taxas de conversão superiores a 90%. As grandezas reacionais como: taxa de conversão; de seletividade (isomerização e oligomerização) e de linearidade, foram determinadas com o auxílio de cálculos de distribuição em massa das  $\alpha$ -olefinas reagentes nos diversos produtos. Os parâmetros do processo foram otimizados pela execução de um plano de experimentos de primeiro grau do tipo Simplex Modificado.

## ABSTRACT

This work describe the study of oligomerization/cooligomerization reactions of  $\alpha$ -olefins (1-butene/1-hexene/1-octene) to linear oligomers ( $C'_8$ – $C'_{16}$  range), promoted by catalytic systems based on nickel(II)salts/alkylaluminum complexes. The best results were attained with  $Ni(acac)_2/AlEt_2OEt$  systems working at  $60^\circ C$ , Al/Ni ratio in the range 0,8–1,4 and in toluene medium. Under these conditions, the conversion ratio was greater than 90% with 40% seletivity to oligomerization. Moreover, linear oligomers were obtained in 65% ( $C'_{16}$  fraction) to 98% ( $C'_8$  fraction) in seletivity. Conversion, selectivity (isomerization and oligomerization) and linearity ratios were determined through mass distribuction calculation of reagent  $\alpha$ -olefins in the products. The process parameters were optimized by execution of a first degree experiments plane Modified Simplex type.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Revisão Bibliográfica</b>	<b>3</b>
2.1	Oligomerização de $\alpha$ -olefinas . . . . .	3
2.1.1	Oligomerização Catiônica . . . . .	4
2.1.2	Oligomerização Aniônica . . . . .	5
2.1.3	Oligomerização Catalisada por um Complexo Organometálico . . . . .	7
2.1.4	Oligomerização por Coordenação . . . . .	8
2.1.4.1	Sistemas Catalíticos do tipo Ziegler-Natta . . . . .	11
2.1.4.2	Sistemas Catalíticos do tipo Não-Ziegler-Natta . . . . .	16
2.1.4.3	Sistemas Catalíticos envolvendo Complexos Quelatos . . . . .	21
2.2	Mecanismos Propostos para Oligomerização de $\alpha$ -Olefinas . . . . .	27
2.2.1	Mecanismo Metal-Hidreto . . . . .	27
2.2.2	Mecanismo Metalacíclico . . . . .	35
2.3	Sistemas Catalíticos Ziegler-Natta em fase Homogênea ativos na Oligomerização de $\alpha$ -olefinas . . . . .	44
2.3.1	Estudos da Interação de Compostos Organoalumínio com Complexos de Metais de Transição . . . . .	45
2.3.2	Oligomerização de $\alpha$ -Olefinas catalisada por Sistemas do tipo Ziegler-Natta formados por Complexos de Níquel e Alumínio . . . . .	48
2.3.2.1	Oligomerização de $\alpha$ -Olefinas superiores ao Propeno . . . . .	48



2.3.3	Cooligomerização de $\alpha$ -Olefinas . . . . .	51
2.4	Conclusão . . . . .	52
<b>3</b>	<b>Procedimento Experimental</b>	<b>53</b>
3.1	Procedimentos Analíticos . . . . .	55
3.1.1	Cromatografia em Fase Gasosa . . . . .	55
3.1.2	Espectroscopia no Infravermelho . . . . .	59
3.1.3	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear . . . . .	59
3.1.4	Espectrometria de Massas . . . . .	60
3.1.5	Espectrofotometria de Absorção Atômica . . . . .	61
3.2	Sínteses e Caracterizações . . . . .	61
3.2.1	Síntese do Bis(estearato) de Níquel(II) . . . . .	61
3.2.2	Síntese do Bis(octoato) de Níquel(II) . . . . .	62
3.2.3	Síntese do Bis(acetilacetato) de Níquel(II) . . . . .	67
3.2.4	Síntese do Dietiletoalumínio . . . . .	69
3.2.4.1	Análise Quantitativa por Espectrofotometria de Absorção Atômica . . . . .	69
3.3	Testes Catalíticos . . . . .	71
3.3.1	Grandezas Reacionais . . . . .	72
3.3.2	Descrição de uma Reação de Oligomerização Típica . . . . .	73
3.3.3	Cálculos para o Balanço de Massas . . . . .	74
3.3.3.1	Cálculos do balanço de massas para reações de composição equimolar entre as $\alpha$ -olefinas reagentes . . . . .	77
3.3.3.2	Cálculos de balanço de massas para reações com excesso molar relativo em buteno - 1 . . . . .	79
3.3.3.3	Aplicação dos cálculos apresentados para o balanço de massas em uma reação de cooligomerização de $\alpha$ -olefinas . . . . .	81
3.4	Análise dos Produtos . . . . .	84
3.4.1	Preparo de uma Amostra para Determinação de Linearidade . . . . .	85

3.4.1.1	Hidrogenação de uma Fração Olefínica . . . . .	85
3.4.2	Cálculo da Linearidade . . . . .	86
3.5	Planejamento dos Experimentos para a Otimização das Variáveis Experimentais	87
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>89</b>
4.1	Estudo da Influência da Relação Al/Ni na Reatividade do Sistema Ni(acac) <sub>2</sub> /AlEt <sub>3</sub>	91
4.2	Determinação Espectroscópica da Estrutura do Complexo Dietiletoalumínio .	94
4.3	Reações de Cooligomerização do Buteno - 1; Hexeno - 1 e Octeno - 1 . . . . .	97
4.3.1	Estrutura dos Produtos Olefínicos Obtidos . . . . .	101
4.3.2	Taxas de Linearidade nos Produtos de Cooligomerização C' <sub>α-4</sub> /C' <sub>α-6</sub> /C' <sub>α-8</sub>	102
4.4	Reações de Oligomerização do Buteno - 1, Hexeno - 1 e Octeno - 1 . . . . .	111
4.4.1	Oligomerização do Hexeno - 1 e Octeno - 1 . . . . .	111
4.4.2	Oligomerização do Buteno-1 . . . . .	112
4.5	Otimização Empírica das Reações de Cooligomerização . . . . .	116
4.6	Proposição de um Mecanismo Reacional . . . . .	120
<b>5</b>	<b>Conclusão</b>	<b>128</b>
<b>A</b>	<b>Otimização Empírica</b>	<b>138</b>
A.1	Introdução . . . . .	138
A.2	Conceitos Fundamentais . . . . .	139
A.3	Planos de Primeiro Grau . . . . .	142
A.3.1	Planos SIMPLEX . . . . .	142
A.3.2	Planos Fatoriais . . . . .	144
A.3.2.1	Planos Fatoriais Completos . . . . .	144
A.3.2.2	Planos Fatoriais Fracionários . . . . .	146
A.4	Planos de Segundo Grau . . . . .	148
A.4.1	Redes de Doehlert . . . . .	148
<b>B</b>	<b>Lista de Abreviaturas e Definições</b>	<b>150</b>

## Relação das Figuras

2.1	Formação de carbocátion pela reação do propeno com um ácido de Brønsted . . . . .	4
2.2	Rearranjos estruturais dos carbocátions . . . . .	4
2.3	Formação do carbânion induzida por metais alcalinos . . . . .	6
2.4	Etapas de propagação e terminação na dimerização aniônica . . . . .	6
2.5	Rearranjos estruturais em carbânions . . . . .	6
2.6	Polimerização do etileno por um sistema Ziegler . . . . .	8
2.7	Dimerização do propeno por um sistema Ziegler e aplicação tecnológica do dímero obtido . . . . .	9
2.8	Polipropileno isotático . . . . .	10
2.9	Estrutura da espécie ativa na oligomerização do eteno segundo Cossee [28] . . . . .	13
2.10	Estruturas propostas para aluminoxanas . . . . .	14
2.11	Representação esquemática do policiclopentano isotático . . . . .	15
2.12	Oligomerização assimétrica do buteno-1 . . . . .	15
2.13	Estrutura do precursor alil-catiônico de níquel ativo na oligomerização do eteno. . . . .	17
2.14	Formação da espécie $\text{LnNi-H}$ , ativa na dimerização do eteno . . . . .	18
2.15	Intermediários metalaciclopentanos (tt) e (ht) envolvidos na dimerização de $\alpha$ -olefinas por complexos de tântalo . . . . .	21
2.16	Estrutura do complexo quelato de níquel ativo na dimerização do eteno, segundo Keim e colaboradores. . . . .	22
2.17	Representação de um complexo quelato de níquel ressaltando-se os grupamentos <i>orgânico e quelato</i> . . . . .	23

2.18 Precursor catalítico Ni- $\widehat{PO}$ -sulfonado utilizado por Kissin na oligomerização de $\alpha$ -olefinas . . . . .	24
2.19 Ciclo catalítico para a oligomerização de $\alpha$ -olefinas através de intermediário metal-hidreto . . . . .	28
2.20 Estruturas propostas para os intermediários das etapas de propagação e terminação no mecanismo metal-hidreto . . . . .	28
2.21 Dimerização do cicloocteno por um complexo alílico de níquel . . . . .	30
2.22 Formação da espécie ativa Ni-H . . . . .	31
2.23 Formação do complexo alílico (5) . . . . .	32
2.24 Isolamento do complexo níquel-hidreto . . . . .	33
2.25 Espécie níquel-etila isolada (3) e formação do níquel-hidreto (2) por $\beta$ -eliminação de (3) . . . . .	34
2.26 Representação da dimerização/co-dimerização de $\alpha$ -olefinas não-simétricas . . . . .	35
2.27 Isomerização de uma $\alpha$ -olefina catalisada por um complexo metal-hidreto . . . . .	36
2.28 Síntese do complexo tântalociclopentano (7) a partir de propeno e de um carbeno de tântalo (1) . . . . .	37
2.29 Ciclo catalítico proposto para o mecanismo metalacíclico . . . . .	38
2.30 Estrutura das olefinas produzidas a partir de um composto metalacíclico do tipo (tt) (1) e (ht) (2) . . . . .	39
2.31 Formação dos produtos (tt) (1) e (ht) (2) a partir dos intermediários metalaciclobutano (1') e (3') respectivamente . . . . .	40
2.32 Estruturas dos complexos titâniociclopentanos sintetizados . . . . .	41
2.33 Formação dos titâniociclopentanos (3) e (4) derivados da co-dimerização buteno-1/eteno . . . . .	42
2.34 Trimerização do eteno através de um mecanismo metalacíclico . . . . .	43
2.35 Estrutura dos precursores catalíticos que apresentaram atividade enzimática na oligomerização do propeno (1) e do eteno (2) . . . . .	49

3.1	Espectros no infravermelho do ácido esteárico (nujol) e do bis(estearato) de níquel(II) (nujol) . . . . .	63
3.2	Espectros no infravermelho do ácido n-caprílico (filme líquido) e do sal de níquel, Ni(oct) <sub>2</sub> (nujol). . . . .	66
3.3	Espectros no infravermelho da acetilacetona (filme líquido) e do sal complexo de níquel, Ni(acac) <sub>2</sub> (nujol) . . . . .	68
4.1	Comportamento do sistema catalítico Ni(acac) <sub>2</sub> /AlEt <sub>3</sub> face a variações na relação Al/Ni . . . . .	92
4.2	Estrutura esperada para o dietiletoalumínio sintetizado . . . . .	94
4.3	Espectro de RMN- <sup>1</sup> H do dietiletoalumínio em C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25°C com 128 vareduras . . . . .	95
4.4	Espectro de RMN- <sup>1</sup> H da fração C <sub>10</sub> olefínica em CDCl <sub>3</sub> , 25°C com 128 vareduras. . . . .	103
4.5	Espectro de RMN- <sup>1</sup> H da fração C <sub>12</sub> olefínica em CDCl <sub>3</sub> , 25°C com 128 vareduras. . . . .	104
4.6	Espectro de RMN- <sup>1</sup> H da fração C <sub>8</sub> hidrogenada em CDCl <sub>3</sub> , 25°C com 32 vareduras. . . . .	105
4.7	Cromatogramas de uma mistura de padrões olefínicos lineares hidrogenados (a) e de uma reação típica hidrogenada (b) . . . . .	107
4.8	Espectro de massas da fração C <sub>12</sub> padrão hidrogenada, sendo (a) o espectro de um isômero ramificado e (b) o espectro do isômero linear. . . . .	108
4.9	Espectro de massas da fração C <sub>12</sub> obtida por cooligomerização, sendo (a) e (b) os espectros de fragmentação dos isômeros supostamente ramificado e linear, nesta ordem. . . . .	109
4.10	Espectro de RMN- <sup>1</sup> H da fração C <sub>12</sub> hidrogenada para o cálculo da taxa de linearidade em CDCl <sub>3</sub> , 25°C com 32 vareduras. . . . .	110
4.11	Espectro de RMN- <sup>1</sup> H da fração C <sub>12</sub> hidrogenada obtida por trimerização do buteno-1 em CDCl <sub>3</sub> , 25°C com 32 vareduras. . . . .	114
4.12	Cromatograma dos produtos da reação de oligomerização do buteno-1 hidrogenados . . . . .	115
4.13	Deslocamentos do simplex no espaço das variáveis centradas reduzidas x, y, e z. Os pontos representam os experimentos realizados . . . . .	121

4.14	Esquema reacional apresentando as etapas envolvidas na produção de dodecenos lineares a partir do buteno-1 . . . . .	123
4.15	Mecanismo catalítico proposto para as reações de oligomerização/cooligomerização/isomerização de $\alpha$ -olefinas pela espécie $\text{LnNi-H}$ gerada . . . . .	125
4.16	Distribuição dos produtos reacionais obtidos por cooligomerização em uma reação do tipo 1/1/1, em termos de composição (a) e taxa de linearidade (b). . . . .	126
A.1	Representação de um polígono Simplex ABC em relação a superfície de resposta de um determinado sistema . . . . .	142
A.2	Movimentos de um Simplex sobre a superfície de resposta . . . . .	144
A.3	Representação dos efeitos de deformação ocorrida em Simplex do tipo SSM e SCP	145
A.4	Rede de Doehlert para um sistema com dois fatores a otimizar . . . . .	149

## Relação das Tabelas

2.1	Sistemas Ziegler-Natta à base de níquel em fase homogênea ativos na oligomerização de $\alpha$ -olefinas . . . . .	50
3.1	Listagem dos reagentes utilizados nas sínteses e testes catalíticos . . . . .	54
3.2	Solventes empregados nas etapas de sínteses e de testes catalíticos . . . . .	55
3.3	Substratos e padrões cromatográficos utilizados neste trabalho . . . . .	56
3.4	Fatores de resposta obtidos experimentalmente para as olefinas utilizadas neste trabalho . . . . .	58
3.5	Atribuição dos espectros no infravermelho apresentados na figura 3.1 . . . . .	64
3.6	Atribuição dos espectros no infravermelho apresentados na figura 3.2 . . . . .	65
3.7	Atribuição dos espectros no infravermelho apresentados na figura 3.3 . . . . .	70
3.8	Origem dos produtos reacionais para a cooligomerização das $\alpha$ -olefinas buteno-1/hexeno-1/octeno-1 . . . . .	75
4.1	Oligomerização do hexeno-1 utilizando sistemas catalíticos à base de Ni(II) e um complexo organoalumínio . . . . .	90
4.2	Atribuição do espectro de RMN- <sup>1</sup> H do complexo de alumínio sintetizado . . . . .	97
4.3	Resultados das reações de cooligomerização do buteno-1, hexeno-1 e octeno-1 . . . . .	100
4.4	Taxas de linearidade obtidas nos produtos hidrogenados das reações: 1/1/1; 2/1,5/1; 4/2/1 . . . . .	103
4.5	Resultados obtidos para as reações de oligomerização do hexeno-1 e octeno-1 . . . . .	112
4.6	Resultados obtidos para a oligomerização do buteno-1 . . . . .	113
4.7	Matriz de experimentos construída para o simplex inicial . . . . .	117

4.8	Matriz de experimentos construída para o primeiro movimento do simplex ( $\alpha=1$ )	118
4.9	Matriz de experimentos construída para o segundo movimento do simplex ( $\alpha=2$ )	118
4.10	Matriz de experimentos construída para o terceiro movimento do simplex ( $\alpha=1$ )	119
A.1	Matriz de Experimentos envolvendo i experimentos e j fatores . . . . .	141
A.2	Matriz de Experimentos para o plano Simplex . . . . .	143
A.3	Matriz de Experimentos para um plano fatorial completo $2^2$ . . . . .	146
A.4	Matriz de Experimentos para um plano fatorial fracionário $2^{3-1}$ . . . . .	147
A.5	Construção matemática da rede de Doehlert mostrada na figura A.4 . . . . .	149



# Capítulo 1

## Introdução

O interesse tecnológico por olefinas lineares superiores tem sido crescente, dada as importantes aplicações destes produtos na síntese de detergentes biodegradáveis, plastificantes, etc.

Atualmente, a preparação de olefinas lineares na faixa de detergentes ( $C'_{10}$ - $C'_{16}$ ) é limitada a processos como a desidrogenação de parafinas lineares e a oligomerização de eteno a  $\alpha$ -olefinas com ampla distribuição de pesos moleculares. Ambos os processos apresentam como desvantagem as dificuldades na obtenção de matérias primas ou a escala de produção.

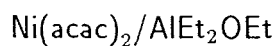
Este trabalho se insere em um projeto de oligomerização, tendo como estratégia básica duas etapas:

**Etapa 1:** oligomerização do eteno a buteno-1, hexeno-1 e octeno-1 majoritariamente, desenvolvido anteriormente no Laboratório de Reatividade e Catálise (LRC), sendo obtida uma composição molar relativa entre estas olefinas de 4/2/1, respectivamente;

**Etapa 2:** dimerização/codimerização das  $\alpha$ -olefinas produzidas na etapa 1, conduzindo a olefinas internas lineares na faixa  $C'_8$ - $C'_{16}$ .

O trabalho apresentado nesta dissertação, incluso na etapa 2 do projeto acima referido, buscou, fundamentalmente, obter um sistema catalítico capaz de produzir com alta eficiência, olefinas lineares na faixa correspondentes à sua utilização como precursores a detergentes. O sistema que mais se adequou a estes propósitos foram aqueles formados por sais de níquel(II)

tendo um composto alquilalumínio como co-catalisador, tipicamente:



O estudo consistiu na variação da composição do sistema e nas condições reacionais de modo a se obter a melhor resposta do catalisador à produção de oligômeros lineares, principalmente decenos, dodecenos e tetradecenos.

A otimização dos parâmetros reacionais seguiu um metodologia multivariável adotando-se um plano de experimentos de primeiro grau a fim de aproximar a resposta do sistema, expressa em termos do rendimento em oligômeros, do ótimo experimental.

## Capítulo 2

### Revisão Bibliográfica

O estudo de sistemas reacionais que levem à obtenção de olefinas lineares na faixa C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>, torna-se importante haja visto suas aplicações tecnológicas. Os processos atualmente disponíveis, embora eficientes na produção desta faixa de alcenos a partir de  $\alpha$ -olefinas superiores, são inadequados à produção de olefinas lineares pois, baseiam-se em catalisadores do tipo ácidos de Lewis ou Brönsted [1]. Os catalisadores ácidos levam à formação de carga nas moléculas do monômero, as quais poderão rearranjar-se no sentido de melhor dispersá-la. Uma melhor dispersão de cargas é obtida, na medida em que a cadeia do oligômero torna-se ramificada levando, por conseguinte, à produção de frações altamente ramificadas ao final do processo.

Esta revisão bibliográfica pretende levantar o material existente sobre as reações de oligomerização/cooligomerização de  $\alpha$ -olefinas dando principal enfoque àquelas catalisadas por sistemas do tipo Ziegler-Natta, em meio homogêneo e, principalmente, com o emprego de complexos à base de níquel.

#### 2.1 Oligomerização de $\alpha$ -olefinas

Serão apresentados os procedimentos mais importantes em oligomerização de  $\alpha$ -olefinas, sendo dado principal enfoque às reações de oligomerização por coordenação do substrato insaturado ao centro metálico, constituído por um metal de transição, uma vez que o sistema

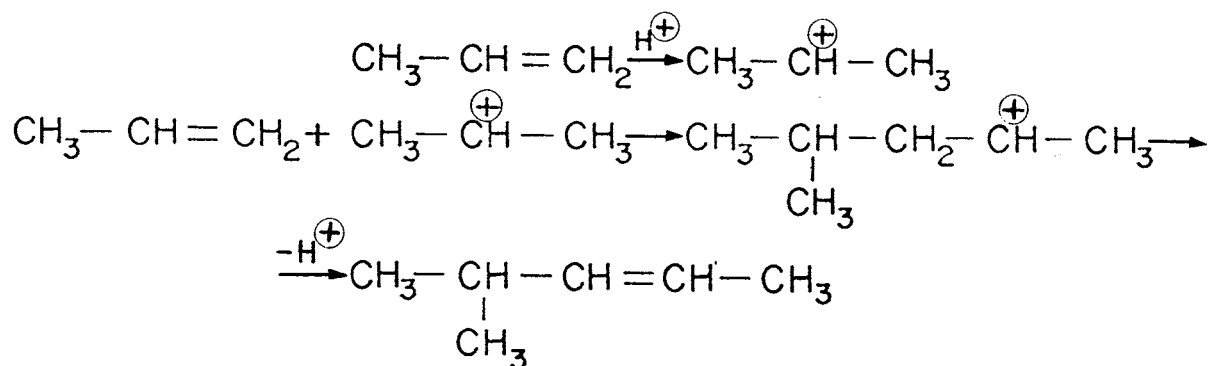


Figura 2.1: Formação de carbocátion pela reação do propeno com um ácido de Brønsted

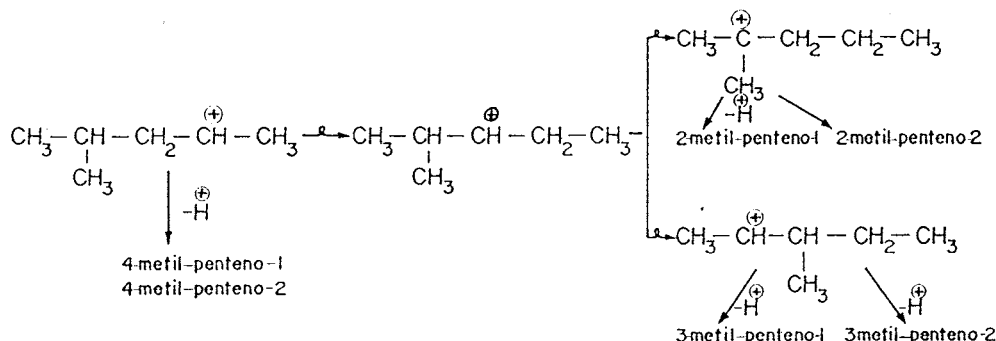


Figura 2.2: Rearranjos estruturais dos carbocátions

reacional estudado neste trabalho pertence a este grupo.

As  $\alpha$ -olefinas podem ser oligomerizadas por sistemas catiônicos, aniônicos, do tipo Ziegler, ou pela ação de sais complexos de metais de transição com ou sem a presença de co-catalisadores e aditivos: oligomerização por coordenação[2].

### 2.1.1 Oligomerização Catiônica

A oligomerização catiônica, geralmente é levada a termo por sistemas compostos por ácidos de Brønsted ou de Lewis suportado ou não em matrizes inorgânicas. A olefina, por exemplo o propeno, é exposta a um ácido (próton ou cátion) resultando na formação de um carbocátion no carbono mais substituído (regra de Markovnikov) como mostra a figura 2.1.

O carbocátion formado reagirá, então, com uma molécula de propeno promovendo a propagação da cadeia. Entretanto, este carbocátion, poderá sofrer rearranjos (migração de hidreto ou da metila) levando à formação de uma mistura complexa de produtos olefínicos na etapa de terminação (figura 2.2).

Apesar da termodinâmica afetar fortemente na seletividade destes sistemas, modificações foram feitas no sentido de implementar-se a produção de metilpentenos, usados na produção de isopreno.

Por exemplo, um sistema composto por ácido fosfórico a 0,5% e cobre metálico proporcionou uma seletividade de 64% para metilpentenos[3].

Resultados similares foram obtidos empregando silicatos de magnésio[4] e ácido fosfórico contendo propano-2-ol[5]. Entretanto, quando utilizou-se um catalisador à base de sílica-alumina tratado com uma solução a 10% de carbonato de sódio, obteve-se, apesar da excelente seletividade de 95% para os metilpentenos, uma conversão em torno de 5% [6].

### 2.1.2 Oligomerização Aniônica

A dimerização aniônica de olefinas procede pelo contato do substrato olefínico com metais alcalinos geralmente dispersos sobre suportes inorgânicos. O método de preparo mais comum de catalisadores para oligomerização aniônica constitui-se na mistura do metal alcalino fundido com partículas do suporte, a temperaturas da ordem de 225-500°C. Os suportes podem ser: alumina, talco, carvão ativo, grafite, etc.[7].

O mecanismo da dimerização aniônica do propeno em presença de metais alcalinos foi objeto de pesquisa por parte de Shaw e colaboradores[8]. Os autores sugerem como início da reação a formação de um par iônico,  $[\text{olefina}]^- \text{M}^+$ , pela ação do metal alcalino sobre a olefina conforme a figura 2.3. A etapa de propagação ocorrerá pelo ataque do carbânion alílico (1) gerado sobre uma molécula de olefina, produzindo um outro carbânion. Este novo carbânion (2), não possui a estabilidade termodinâmica conferida pela estrutura alílica do primeiro (1), sendo portanto, muito mais reativo. Esta reatividade, conforme os autores, pode ser melhor explicada levando-se em conta a intensa concentração de carga sobre um carbono; no sistema alílico esta mesma carga encontra-se distribuída nos três átomos de carbonos conjugados. Este carbânion portanto, poderá reagir com uma molécula de olefina, abstraíndo-lhe um próton, gerando o dímero insaturado (3) e restituindo o carbânion alílico (1).

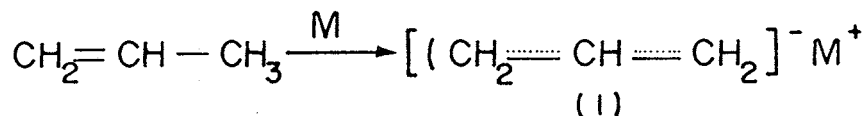


Figura 2.3: Formação do carbânion induzida por metais alcalinos

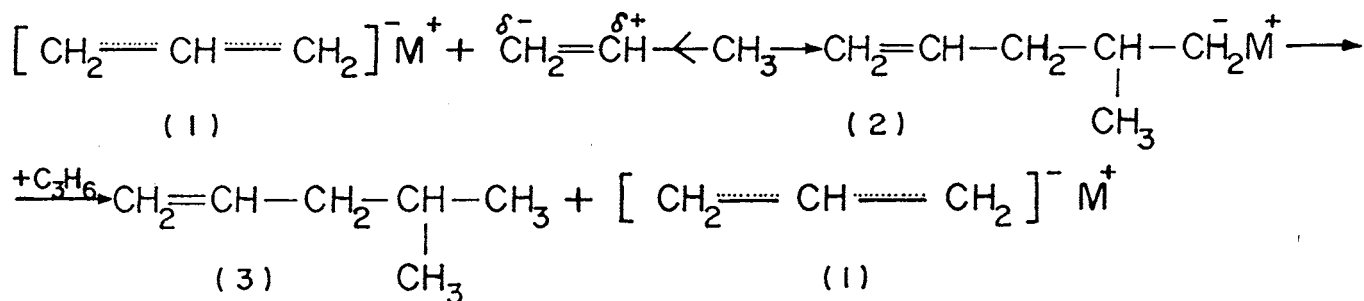


Figura 2.4: Etapas de propagação e terminação na dimerização aniônica

As etapas de propagação e terminação acima descritas estão resumidas na figura 2.4.

Da mesma forma que para o mecanismo catiônico, o produto obtido pode sofrer rearranjos, dando origem a uma mistura de produtos (figura 2.5).

Encontra-se na literatura sob forma de uma patente [9], sistemas muito ativos na dimerização de  $\alpha$ -olefinas contendo de três a oito carbonos além de olefinas internas, como o buteno-2 e ramificadas, como o isobutileno, descritos detalhadamente. Este trabalho refere-se ao

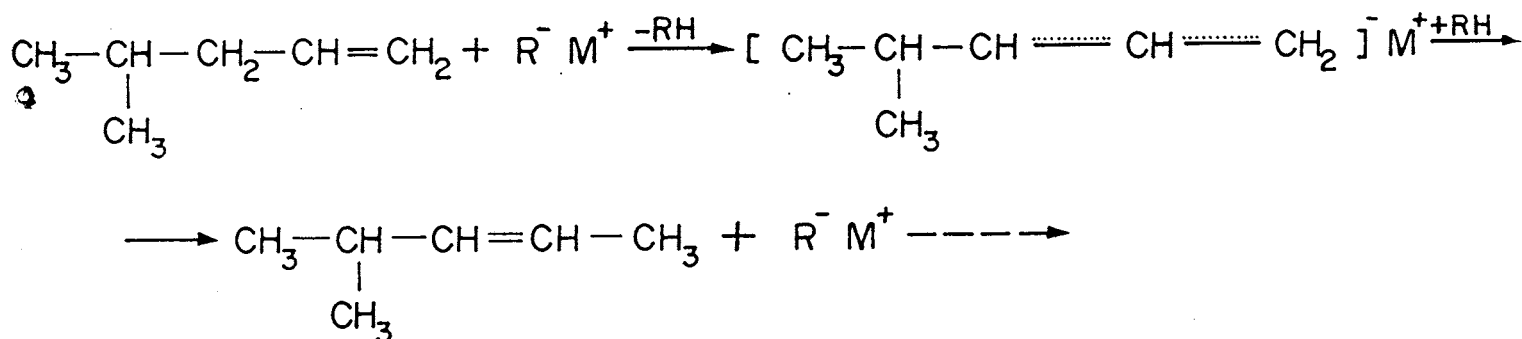


Figura 2.5: Rearranjos estruturais em carbânions

desenvolvimento de sistemas catalíticos à base de metais alcalinos, sobretudo o potássio, muito ativos e seletivos na dimerização do propeno. Os sistemas descritos são formados por um metal alcalino e um ativador, constituindo-se em uma molécula orgânica possuidora de um grupamento carbonila: ésteres, cetonas, ácidos, etc. As condições reacionais resumem-se a temperaturas entre 100-150°C; pressões entre 50-80 bar e solventes do tipo parafínicos saturados.

Um exemplo da performance destes sistemas na dimerização do propeno é a reação de potássio metálico pulverizado e *tert*-butilpropionato com 68 bar de pressão de propeno a 140°C. Este sistema apresentou 73% de conversão com 93% de seletividade para a dimerização do propeno. Na mistura de dímeros, 97% constituiu-se em metilpentenos, sendo que 90% dos quais eram 4-metilpentenos.

A relevância da dimerização do propeno deve-se a importância econômica dos produtos obtidos. As vias catiônicas ou aniônicas produzem, majoritariamente, metil-pentenos. Diversas patentes foram depositadas relatando a obtenção destes produtos com alta seletividade [3,9]. Os metil-pentenos são precursores na produção de isopreno, matéria-prima usada na síntese de produtos poliméricos e de borrachas sintéticas.

Como se pode observar nos exemplos apresentados, a dimerização catalítica de  $\alpha$ -olefinas, no caso, o propeno, por sistemas catiônicos ou aniônicos, mostra-se problemática quanto ao controle da seletividade dos produtos formados. A concentração de cargas nos intermediários reacionais juntamente com as condições drásticas necessárias às reações ( $T > 100^\circ\text{C}$  ;  $P = 50-100$  bar) levam, produtos e intermediários, a rearranjos estruturais indesejáveis.

### 2.1.3 Oligomerização Catalisada por um Complexo Organometálico

A oligomerização de olefinas efetuada por um sistema do tipo Ziegler, compreende a inserção da ligação dupla da olefina reagente em uma ligação metal-carbono ou metal-hidreto de um complexo organometálico. O metal que compõe este complexo, geralmente pertence aos grupos 1, 2 ou 13.

A viabilidade desta reação veio com as observações de Ziegler e Bähr ainda na década de vinte. Os autores observaram a adição da ligação dupla do estilbeno à ligação potássio-carbono

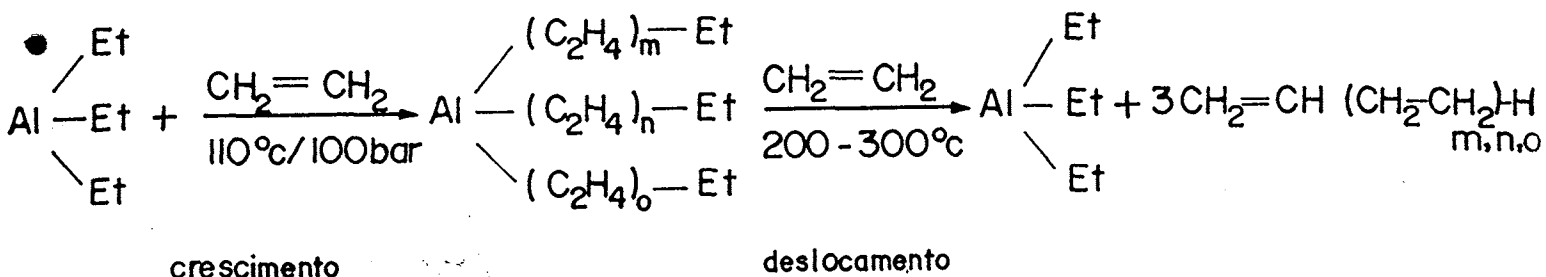
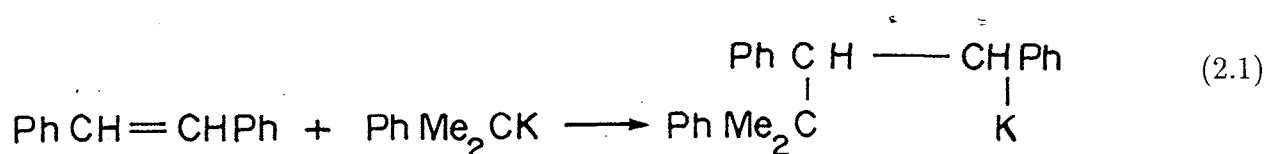


Figura 2.6: Polimerização do etileno por um sistema Ziegler

( K-C ), sendo esta, a primeira reação de carbometalação registrada[10]. A reação entre o estilbeno e o fenilisopropilpotássio pode ser descrita conforme a equação (2.1):



Posteriormente, Ziegler verificou a formação de polietileno como produto da reação de eteno gasoso com trietilalumínio, esta reação foi chamada de "Aufbaureaktion" ( reação de crescimento ) que ocorre segundo a figura 2.6 [11, p.77].

Esta reação empregada para olefinas que apresentem um número superior ou igual a três carbonos na cadeia, limita-se a dimerização destes substratos[11].

Na figura 2.7, pode-se verificar as etapas envolvidas na dimerização do propeno pela ação do  $\text{Al}(n - pr)_3$ , bem como alguns passos da utilização dos produtos obtidos.

A dimerização do propeno pelo sistema Ziegler não apresenta isomerizações e produz 2-metilpenteno-1 com uma seletividade superior a 95%[12]. A seletividade para dimerização é fortemente dependente das condições reacionais como: temperatura, pressão e tempo de contato[2].

#### 2.1.4 Oligomerização por Coordenação

A oligomerização por coordenação envolve, necessariamente, a formação de um complexo  $\eta^2$  metal de transição - olefina. A oligomerização por coordenação é, sem dúvida, a rota mais



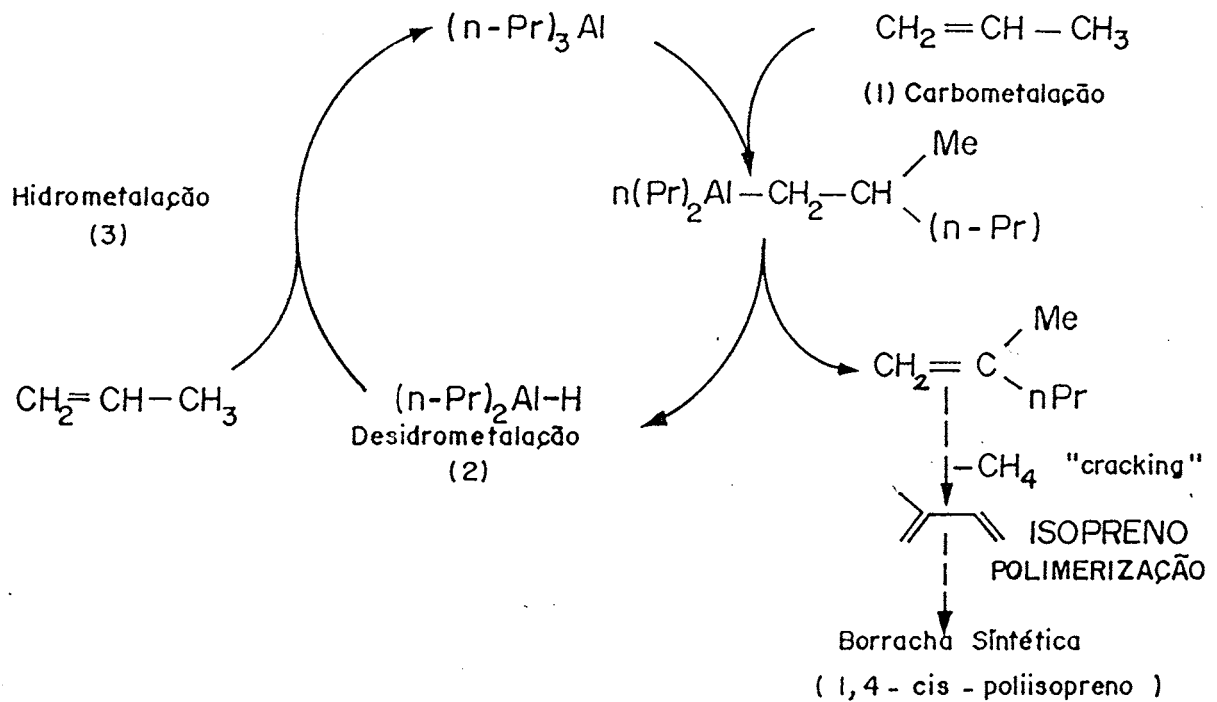


Figura 2.7: Dimerização do propeno por um sistema Ziegler e aplicação tecnológica do dímero obtido

eficiente e versátil de todas as apresentadas. O impulso fundamental para o desenvolvimento deste caminho para as reações de oligomerização e produção de  $\alpha$ -olefinas, foram desenvolvidos, principalmente, por Wilke em meados da década de 70 [13].

Ziegler[14] e Natta[15] na década de 50, revolucionaram a produção de polímeros ( polietileno e polipropileno, respectivamente ) com o desenvolvimento de um sistema catalítico formado pela reação de um sal de titânio com um composto organoalumínio.

O sistema desenvolvido por Ziegler e colaboradores em 1955, constituiu-se na associação de  $\text{TiCl}_4$  com  $\text{AlEt}_3$ . Este sistema ( também conhecido como *Processo Mülheim de Polimerização de Etileno a Pressão Atmosférica*[11, p.423] ) polimerizou etileno à pressão atmosférica produzindo polietileno de alta densidade. Neste mesmo ano, Natta e colaboradores empregaram uma modificação do sistema Ziegler obtendo, para a polimerização do propeno, um produto polimérico *isotático* (figura 2.8) [27].

A ampla utilização dos metais de transição como promotores de reações químicas por exemplo, a oligomerização de  $\alpha$ -olefinas, reside na grande versatilidade destes elementos em combinarem seus orbitais atômicos, gerando novos orbitais de simetria e energia adequadas às moléculas dos substratos com as quais se vai interagir.

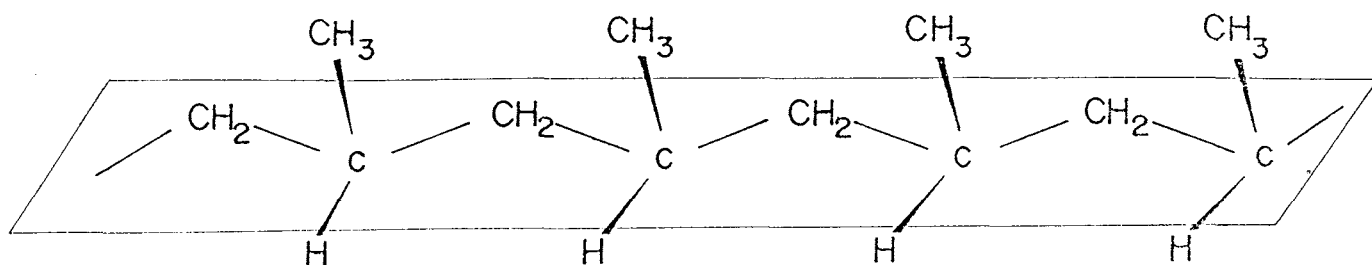


Figura 2.8: Polipropileno isotático

A química dos metais de transição encontra-se amplamente discutida na literatura [11,16,17], tornando possível resumir a participação destes elementos em determinadas reações como sendo um fornecedor de caminhos cinéticos viáveis. Como se sabe, uma reação proibida por simetria dos orbitais, por exemplo, na nomenclatura de Hoffmann [18], uma reação do tipo [2+2] é apontada como sendo uma das etapas intermediárias mais importantes nos mecanismos de polimerização Ziegler-Natta de  $\alpha$ -olefinas ocorrendo com uma energia de ativação da ordem de 6-12 Kcal/mol [19,20].

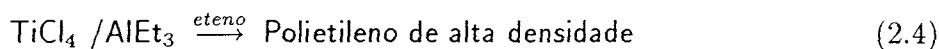
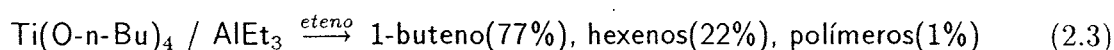
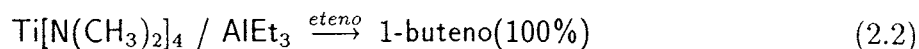
Esta reação torna-se permitida, graças a existência de orbitais com energia e simetria adequadas pertencentes ao metal de transição [21].

Portanto, como se pode depreender do exemplo supracitado, é possível suplantar obstáculos cinéticos para que uma determinada reação seja levada a termo, utilizando um metal de transição com uma configuração eletrônica bem definida e adequada para àquela reação. A versatilidade e eficiência das reações de oligomerização de  $\alpha$ -olefinas por coordenação encontra-se nas inúmeras possibilidades em obter-se estas “configurações bem definidas”, manipulando-se o campo ligante em torno do átomo metálico.

Revisões bibliográficas recentes apresentam muitos exemplos de sistemas catalíticos à base de metais de transição ativos na oligomerização de eteno e propeno. Nestas revisões, fica claro o efeito do campo dos ligante sobre a reatividade de um complexo de metal de transição [1,22].

Para um mesmo metal de transição uma mudança nos ligantes induz modificações de sele-

tividade e atividade no sistema catalítico. Por exemplo:



Nas equações (2.2) [23], (2.3) [24] e (2.4) [14] temos exemplos da flexibilidade permitida, em termos de controle de seletividade, na reação de complexos de titânio/trialquilalumínio com eteno gasoso.

A oligomerização de  $\alpha$ -olefinas catalisada por sistemas à base de metais de transição pode ser descrita através de três sistemas catalíticos:

1. sistemas catalíticos do tipo Ziegler-Natta;
2. sistemas catalíticos do tipo Não-Ziegler-Natta;
3. sistemas catalíticos compostos por complexos quelatos.

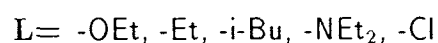
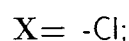
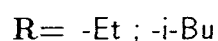
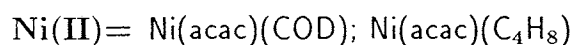
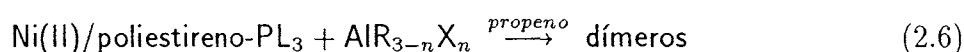
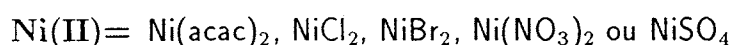
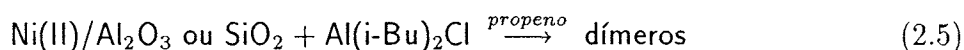
#### 2.1.4.1 Sistemas Catalíticos do tipo Ziegler-Natta

Um sistema catalítico do tipo Ziegler-Natta é composto por dois componentes: um composto organometálico,  $\text{MR}_{n-1}\text{X}_n$  chamado de co-catalisador; sendo M, um metal pertencente aos grupos 1, 2 ou 13; R, um radical alquila, arila; X, um halogênio e/ou alcóxidos e um complexo de metal de transição chamado de precursor catalítico sendo o metal, pertencente aos grupos de 4, 8, 9 e 10 das séries de transição.

Além de todas as combinações possíveis entre os metais de transição com seus ligantes, constituindo diversos precursores catalíticos e dos metais dos grupos 1, 2, 13 com os respectivos ligantes, gerando variados co-catalisadores, um sistema do tipo Ziegler-Natta pode ainda, ser homogêneo ou heterogêneo. Para os sistemas heterogêneos pode-se individualizar duas categorias: (i) sistemas onde os componentes pertencem a fases diferentes, por exemplo o sistema utilizado por Natta para polimerizar o propeno:  $\text{TiCl}_3 - \alpha_{(s)} + \text{AlEt}_{3(l)}$ ; (ii) a outra categoria

representaria aqueles sistemas onde os dois componentes pertencem à mesma fase (líquida normalmente) e que o precursor catalítico é impregnado em um suporte de natureza orgânica ou inorgânica.

Para exemplificar esta segunda categoria de catalisadores (*heterogeneizados*), pode-se citar dois sistemas à base de sais de níquel(II) ativos na dimerização do propeno:



A equação (2.5) exemplifica o caso da utilização do suporte inorgânico[25] e a equação (2.6), o caso do emprego de um suporte orgânico[26]. Em ambos os casos, tem-se a possibilidade de modificar as características do suporte, através da funcionalização e de tratamentos térmicos (sobretudo para os suportes inorgânicos).

Nos sistemas catalíticos do tipo Ziegler-Natta, homogêneos ou heterogêneos, o co-catalisador exerce a função de agente alquilante, redutor do metal de transição e estabilizante da espécie cataliticamente ativa através da formação de complexos bimetálicos [27]. Estas três funções podem operar isoladamente ou não, sendo que a predominância de cada uma delas será de grande importância na concepção de um catalisador Ziegler-Natta.

Para ilustrar o papel do co-catalisador, o sistema catalítico composto por  $\text{Ti(OR)}_4 + \text{AlEt}_3$  é um bom exemplo. Segundo Cossee [28], a espécie da figura 2.9 seria a responsável pela atividade catalítica deste sistema diante do eteno.

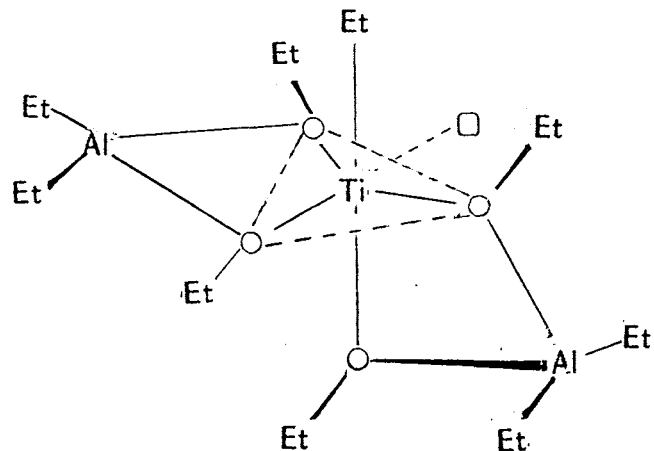


Figura 2.9: Estrutura da espécie ativa na oligomerização do eteno segundo Cossee [28]

Neste exemplo, pode-se verificar a atuação das três funções do co-catalisador:

- alquilando o titânio, formando espécies contendo ligações Ti-Et;
- reduzindo o titânio de (IV) para (III);
- estabilizando a estrutura bipiramidal do complexo cataliticamente ativo.

Segundo Novaro [29], o sítio vacante, representado por  $\square$  na figura 2.9, será ocupado pelo eteno formando uma ligação  $\pi$  com o titânio. Esta coordenação da olefina leva o complexo a assumir a simetria octaédrica que, após a reação de deslocamento, retorna à simetria bipiramidal trigonal.

Apesar do amplo espectro de possibilidades oferecido pela manipulação de ligantes e co-catalisadores, a natureza do metal de transição empregado no complexo precursor catalítico é determinante na capacidade do sistema em converter o substrato no produto desejado.

Assim sendo, por exemplo, sabe-se que os metais de transição do grupo 4 (Ti e Zr, principalmente) são mais eficientes na polimerização de olefinas, enquanto os dos grupos 8 a 10 (Ni, principalmente) apresentam-se mais adequados à oligomerização de  $\alpha$ -olefinas [30].

No início da década de 80, surgiu uma nova concepção em catalisadores do tipo Ziegler-Natta em fase homogênea: os catalisadores do tipo Kaminsky -Sinn [31].

Estes sistemas são constituídos por compostos organometálicos de metais do grupo 4 ou 5, geralmente metallocenos e por um co-catalisador do tipo aluminoxana. As aluminoxanas são compostos de estrutura polimérica do tipo  $[-Al(R)-O-]_n$ , obtidas pela hidrólise parcial de

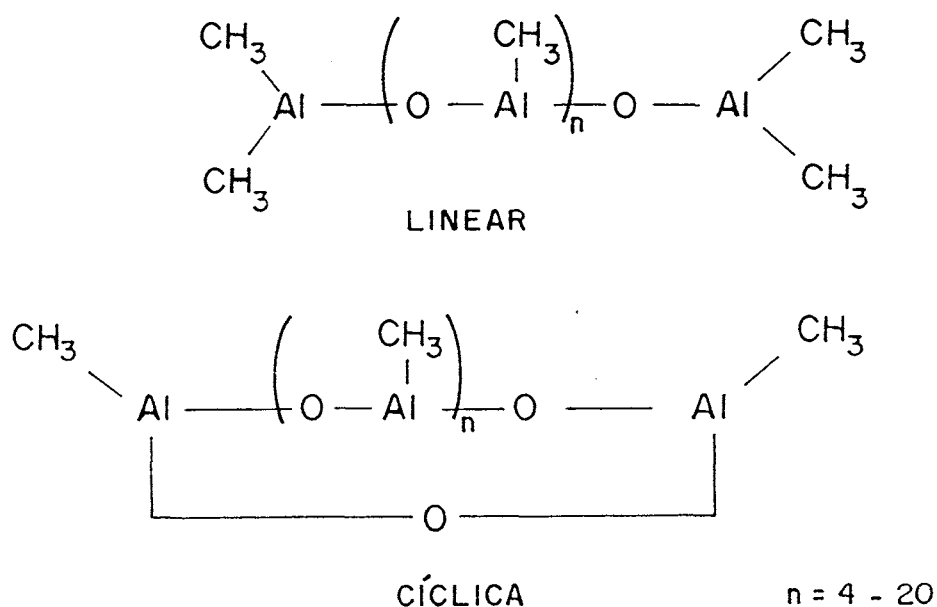


Figura 2.10: Estruturas propostas para aluminoxanas

compostos organoalumínios, [32,33,34]. As estruturas das aluminoxanas dividem-se em lineares e cíclicas conforme a figura 2.10 [35].

Os catalisadores de Kaminsky-Sinn são de destacada importância na polimerização de olefinas. Em reação com o eteno, o sistema,  $Cp_2ZrCl_2/MAO$  ( $MAO =$  metilaluminoxana) possui uma atividade superior a  $40 \times 10^6$  g P.E./g Zr.h, sendo a densidade do polietileno (P.E.) obtido, facilmente controlada pela adição de  $\alpha$ -olefinas como co-monômeros [35]. Outra característica do produto obtido é a baixa dispersão de peso molecular,  $M_w/M_n = 1,6 - 1,4$ . O polietileno obtido pode ter de 10.000 a 2.000.000 de massa molar média, sendo que pode-se atingir um controle acurado desta propriedade, manipulando-se a temperatura (20-100°C), a concentração do complexo organometálico e por adição controlada de hidrogênio ao meio reacional.

Utilizando complexos quirais de zircônio, como o etileno bis(tetrahidroindenil) dicloreto de zircônio(IV) e aluminoxana (  $MAO$  ), pode-se obter polipropileno isotático. Da mesma forma, um complexo análogo de zircônio, o etileno bis (indenil) dicloreto de zircônio (IV) / $MAO$ , produz policiclopentano isotático sem a abertura dos anéis durante o processo [35]. A figura 2.11 apresenta a estrutura deste polímero.

O policiclopentano obtido apresenta-se insolúvel em solventes aromáticos ou alifáticos, possui alta cristalinidade e um ponto de fusão superior a 250°C.

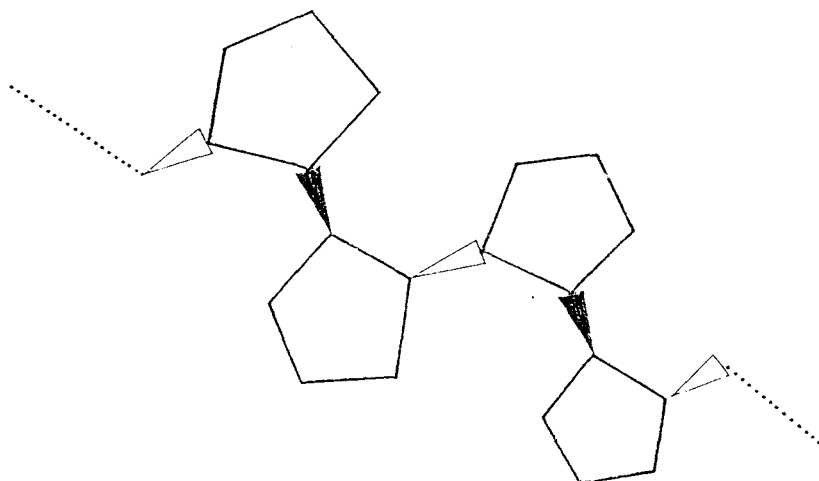


Figura 2.11: Representação esquemática do policiclopentano isotático

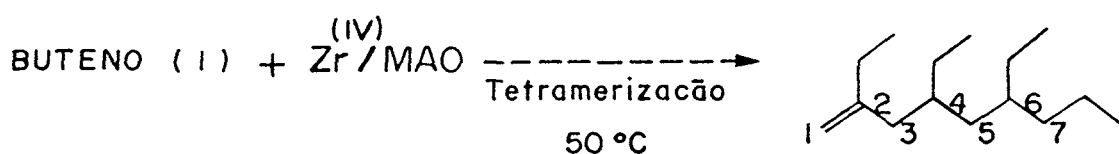


Figura 2.12: Oligomerização assimétrica do buteno-1

Outra aplicação importante de sistemas catalíticos do tipo Kaminsky-Sinn é na produção de oligômeros opticamente ativos do propeno-1 e buteno-1.

Kaminsky, Ahlers e Lindenhof [36], desenvolveram um sistema catalítico constituído de um complexo quiral de zircônio: o (S) - [1,1' -etileno bis(4,5,6,7-tetrahydro-1- (indenil))-zircônio-bis(o-acetil-(R)-mandelato) e metilaluminoxana, capaz de oligomerizar buteno-1 e propeno-1 a produtos insaturados-2-alquilsustituídos, possuindo um grau de polimerização "n", de 2 a 7 e apresentando (n-2) carbonos assimétricos na cadeia.

Os centros quirais encontram-se em excesso enantiomérico (ee) crescente de acordo com o número de centros quirais pré-existent na cadeia [37]. Por exemplo, na figura 2.12 tem-se 27% (ee)-(R) para o primeiro carbono assimétrico, C<sub>2</sub><sup>\*</sup> e 80% (ee)-(R) para o último carbono assimétrico, C<sub>4</sub><sup>\*</sup>.

Esta rota de síntese é, atualmente, a mais simples e direta para o preparo de olefinas assimétricas a partir de α-olefinas simples. Os alcenos quirais encontram utilização na síntese

de feromônios e de compostos quirais de baixa funcionalização [36].

Em relação a participação das aluminoxanas no sistema catalítico, Giannetti e colaboradores [33] compararam-nas a suportes inorgânicos de estruturas cristalinas organizadas como sílica, alumina e zeólitas, de baixo peso molecular. A alta atividade observada para os sistemas Kaminsky-Sinn, foi atribuída a presença de ligações Al-O-M, como fora observado para sistemas à base de Zr(IV) suportado em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [38], definindo este tipo de sistema como intermediário entre os sistemas homogêneos e heterogêneos clássicos.

A gama de aplicações destes sistemas, sobretudo em síntese assimétrica, é muito ampla, cada vez um maior número de linhas de pesquisa são abertas nesta área abrangendo interesses a nível industrial e acadêmico.

#### 2.1.4.2 Sistemas Catalíticos do tipo Não-Ziegler-Natta

Estes sistemas são compostos apenas por um componente: o complexo do metal de transição. Para que este complexo seja um precursor catalítico em reações de oligomerização de olefinas sem o auxílio de um co-catalisador, deve apresentar pelo menos uma das seguintes propriedades:

- apresentar-se coordenativamente insaturado;
- possuir ligação(ções) M -H ou M -C lábil(eis) ou labilizável(veis) ou potencial para formá-las;
- possuir ligantes de fácil dissociação.

Dentre os metais de transição pode-se encontrar exemplos de sistemas Não-Ziegler-Natta em praticamente todos os grupos [22,39]. A diferenciação dá-se na distribuição de produtos apresentada pelos diversos sistemas metálicos, uma vez que cada um seguirá o mecanismo reacional mais adequado às suas disponibilidades estérico-eletrônicas <sup>1</sup>.

Os exemplos mais freqüentes na literatura são de sistemas à base de metais de transição dos grupos 4, 5, 8, 9 e 10. Os complexos de metais dos grupos 4 e 5 das séries de transição

---

<sup>1</sup>Os mecanismos mencionados serão apresentados e discutidos na próxima seção.



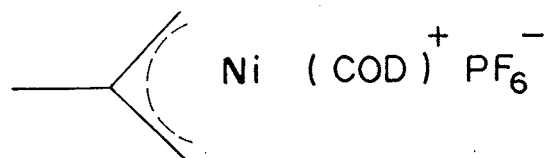


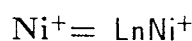
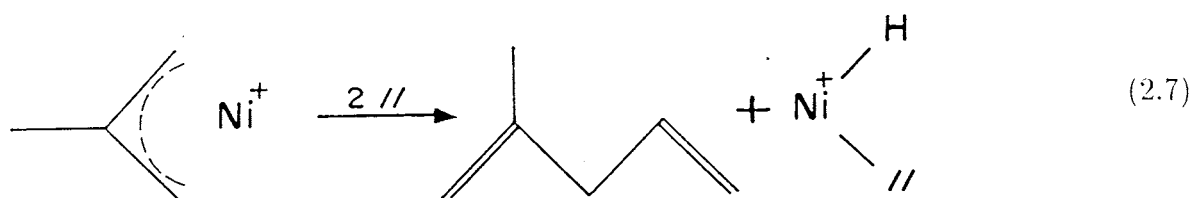
Figura 2.13: Estrutura do precursor alil-catiônico de níquel ativo na oligomerização do eteno.

geralmente seguem mecanismos metalacíclicos, sendo que os pertencentes aos grupos de 8-10, usualmente são explicados em termos de um mecanismo envolvendo um intermediário do tipo metal -hidreto.

Recentemente, Souza e Tkatchenko desenvolveram e estudaram um sistema do tipo Não-Ziegler-Natta, tendo como precursor catalítico um complexo alil-catiônico de níquel [40]. A figura 2.13 mostra este precursor que, em presença de 10 bar de eteno, a 20°C apresenta uma freqüência de rotação de 80 s<sup>-1</sup> correspondendo a 137 kg de  $\alpha$ -olefinas produzidas por grama de níquel por hora. O estudo cinético realizado pelos autores indicou ser possível extrapolar esta freqüência de rotação para cerca de 3000 s<sup>-1</sup> a pressões maiores de eteno.

Este sistema produz, majoritariamente, butenos e hexenos sendo a fração C<sub>4</sub> composta, em 94%, por buteno-2 cis e trans e a fração C<sub>6</sub>, por metil -3-penteno -2 e hexeno-3 em 75% do total.

A espécie cataliticamente ativa foi apontada como sendo um hidreto catiônico de níquel ( LnNi<sup>+</sup>-H ), gerada conforme a equação (2.7).



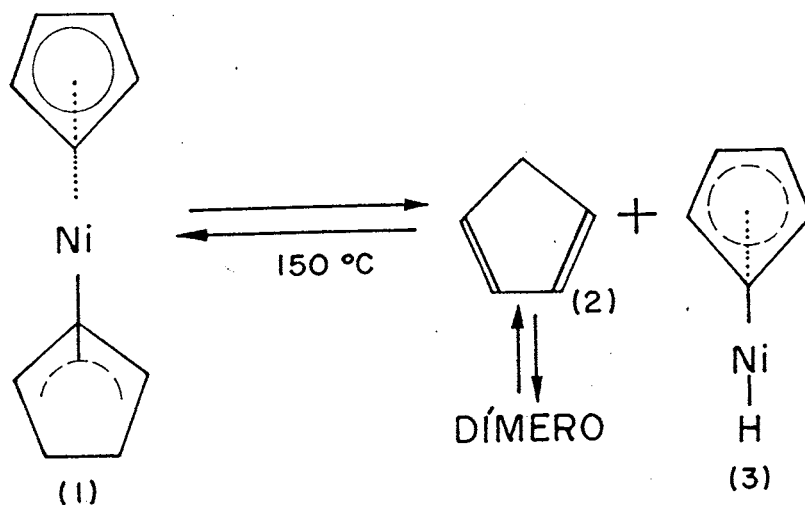


Figura 2.14: Formação da espécie LnNi-H, ativa na dimerização do eteno

McClure e Barnett da companhia Shell, obtiveram bons resultados na oligomerização catalítica do eteno utilizando um complexo de níquel derivado da hidrogenação parcial do niqueloceno[41]. O precursor catalítico empregado pelo autor foi o  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_5\text{H}_5)$  que, por aquecimento a  $150^\circ\text{C}$  em presença de eteno, gerava buteno-1 com 90% de seletividade e  $>80\%$  de rendimento.

Neste sistema, a espécie ativa na dimerização do eteno, segundo os autores, é o hidreto de níquel:  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni-H}$ , espécie (3) da figura 2.14.

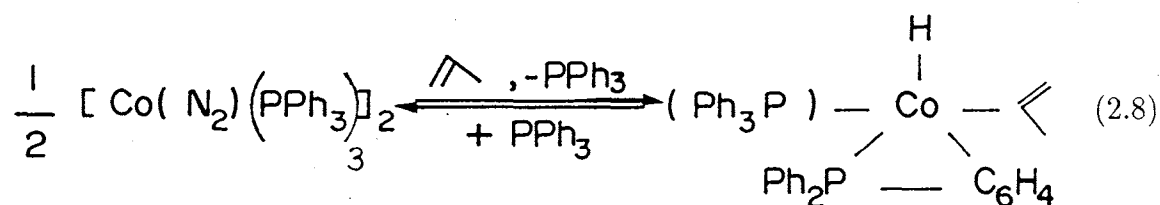
A força motriz para a formação do hidreto de níquel (3) seria a dimerização do ciclopentadieno liberado (2) do complexo (1) [41].

Um exemplo do emprego de metais do grupo 9 como componentes de sistemas Não-Ziegler-Natta foi relatado por Pu, Yamamoto e Ikeda. Os autores descrevem a dimerização de eteno e propeno por um complexo de cobalto a temperatura e pressão ambiente [42]. O complexo utilizado foi o nitrotriss(trifenilfosfina)hidreto de cobalto, (1) o qual, em presença de olefinas, (eteno ou propeno) libera uma molécula de nitrogênio. A espécie ativa seria, portanto, um complexo do tipo  $\eta^2\text{-olefina-CoHL}_3$  sendo proposto um mecanismo do tipo metal-hidreto para a oligomerização e isomerização das olefinas reatantes.

Este sistema catalítico produziu 72% de buteno-2 trans, 26% de buteno-2 cis e 2% de buteno-1, pela dimerização do eteno. A reação com buteno-1 puro foi apenas de isomerização gerando butenos com a mesma distribuição obtida para a dimerização do eteno.

A dimerização do propeno produziu 2-metil-penteno-1 seletivamente, indicando a existência de um caminho preferencial na etapa de propagação da cadeia. Este caminho preferencial seria a entrada do metal no carbono terminal do propeno nas duas etapas de propagação como será explicado na próxima seção.

Speier relatou resultados semelhantes para a dimerização do propeno catalisada por um complexo de cobalto análogo: o  $[\text{Co}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3]_2$  [43]. A espécie ativa foi apontada como sendo um  $\text{LnCo-H}$ , gerado por intermédio de uma reação de ciclometalação<sup>2</sup> do cobalto com um ligante fosfina conforme está apresentado na equação (2.8):



O mecanismo reacional proposto pelo autor segue o tipo metal-hidreto.

Sistemas à base de zircônio e titânio também apresentam atividade catalítica na dimerização do eteno e do propeno, conforme relataram Datta, Fischer e Wreford [46]. Estes autores descreveram a reatividade de complexos do tipo  $\text{M}(\eta^4\text{C}_4\text{H}_6)_2(\text{dmpe})$ , sendo  $\text{M} = \text{Zr}(0), \text{Ti}(0)$ ;  $\text{C}_4\text{H}_6 =$  butadieno;  $\text{dmpe} =$  dimetilfosfinaetano, na dimerização do eteno, produzindo buteno-1 e do propeno, produzindo 2,3 dimetilbuteno-1.

Com estes sistemas o buteno-1 obtido por dimerização do eteno, sofre cooligomerização com o mesmo, produzindo 3-metilpenteno-1 2-etilbuteno-1 e traços de hexeno-1.

O produto majoritário da oligomerização do eteno, após 50 horas de reação é o 2-etilbuteno-1, constituindo-se em 46% dos produtos obtidos. O 3-metilpenteno compõe 29% e o buteno-1 13% da mistura de produtos. Já para o propeno, cuja conversão é de 9%, obteve-se 100% de seletividade para o 2,3 dimetilbuteno-1.

A ausência de isômeros de posição e a distribuição de produtos observada, levou à proposição de um mecanismo metalacíclico para este sistema pelos autores. O intermediário catalítico

<sup>2</sup>Uma revisão bibliográfica até 1977 sobre reações de ciclometalação foi realizada por Bruce[44]

seria um complexo metalacíclopentano formado pela condensação de duas olefinas previamente coordenadas ao metal de transição.

Schrock, Sancho e McLain [47,48], estudaram a dimerização de  $\alpha$ -olefinas catalisada por complexos de tântalo. O precursor catalítico mais efetivo foi o  $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{cicloocteno})\text{Br}_2$ , onde  $\text{Cp}^* = \text{pentametilciclopentadieno} (\text{C}_5\text{Me}_5)$ , sendo que o complexo utilizando propeno no lugar do ciclooteno também mostrou-se ativo. Outras combinações de ligantes foram testadas mantendo-se a fórmula geral:  $\text{CpTa}(\text{olefina})\text{X}_2$ . Por exemplo,  $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$  ou  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ; olefina = propeno, 2,2-dimetilpropeno, cicloocteno;  $\text{X}_2 = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{OMe}^-$ .

Segundo os autores, as olefinas dissubstituídas são inertes face aos sistemas catalíticos estudados sendo que as  $\alpha$ -olefinas (eteno, propeno, penteno-1, estireno e octeno-1) dimerizam segundo um mecanismo metalacíclico composto por duas etapas:

1. formação de um composto metalacíclopentano;
2. contração deste a um composto metalacíclobutano.

A etapa (1) já havia sido proposta por McLain e Schrock em 1978 [49], enquanto que a etapa (2) só foi considerada dois anos mais tarde, quando foram realizados estudos cinéticos envolvendo o efeito isotópico causado pela substituição de hidrogênio por deutério no carbono 2 das  $\alpha$ -olefinas estudadas [47].

A dimerização de  $\alpha$ -olefinas por estes sistemas pode levar a produtos provenientes de dois tipos de intermediários, conforme os carbonos olefínicos de ambos os alcenos terminais envolvidos na dimerização: (tt) ("tail-to-tail" ou cauda-cauda:  $\text{C}_2\text{-C}_2$ ) e (ht) ("head-to-tail", cabeça-cauda:  $\text{C}_1\text{-C}_2$ ). A figura 2.15 exemplifica estas duas estruturas: (1)-(tt); (2)-(ht).

A formação de produtos derivados de um ou outro intermediário, (tt) ou (ht), está relacionada ao radical R ligado aos carbonos insaturados assim, quanto maior e mais ramificado for este radical, maior será a percentagem de produtos (ht). Por exemplo, a dimerização do eteno produz 100% de buteno-1 (tt); do propeno, produz 98% de 2,3-dimetilbuteno-1 (tt) e 2% de 2-metilpenteno-1 (ht); do 4-metilpenteno-1, produz 61% de 3,5-dimetil-2-isobutil-hexeno-1 (tt) e 39% de 6-metil-2-isobutil-hepteno-1 (ht); sendo que obtem-se 100% de 6,6-dimetil-2-



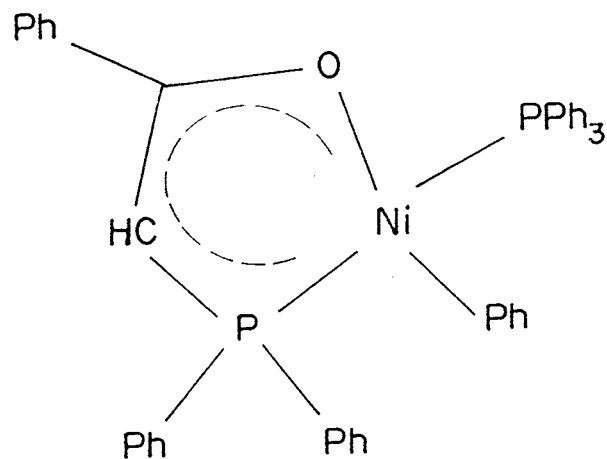


Figura 2.16: Estrutura do complexo quelato de níquel ativo na dimerização do eteno, segundo Keim e colaboradores.

Recentemente, Monteiro e Souza [61] obtiveram excelentes resultados na produção de  $\alpha$ -olefinas lineares na faixa  $C_4$  a  $C_8$  a partir da oligomerização do eteno em condições experimentais suaves: 5 a 30 bar de pressão de eteno e 30 a 70°C de temperatura. Os autores realizaram estudos cinéticos que indicaram uma distribuição de produtos do tipo Shulz-Flory caracterizada por valores elevados de  $\beta$ .<sup>3</sup>

Uma equação para a previsão destes valores nas condições experimentais utilizadas foi desenvolvida em função da pressão de eteno e da relação fosfina/níquel [61,62].

Keim apresenta estes complexos de níquel colocando em evidência os grupamentos: *orgânico* e *quelato*, conforme está representado na figura 2.17 [63].

O grupamento quelato pode ser representado por ligantes do tipo  $\widehat{PO}$ ;  $\widehat{OO}$ ;  $\widehat{PN}$  e  $\widehat{PP}$ , e o orgânico, por radicais fenila; metila; ciclopentadienila, etc.

O ligante quelato utilizado deve ser capaz de manter a simetria quadrado-planar do complexo durante as etapas do ciclo catalítico devendo, portanto, apresentar certa rigidez na cadeia que liga as extremidades complexadas ao metal. Portanto, são exemplos de ligantes quelatos os ilídeos de fósforo ( $R_3P=CR_1-CO-R_2$ ), as  $\beta$ -dicetonas ( $R_1-CO-CH_2-CO-R_2$ ), os iminofosforanos ( $(R_3SiN=)_2P-R$ ) dentre outros.

<sup>3</sup>Por definição  $\beta = v_t/v_p$ ; onde  $v_t$  é a velocidade de terminação e  $v_p$  é a velocidade de propagação [61].

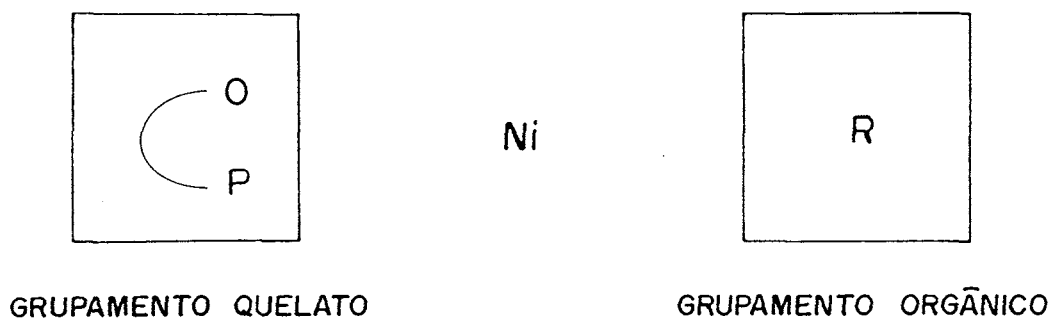
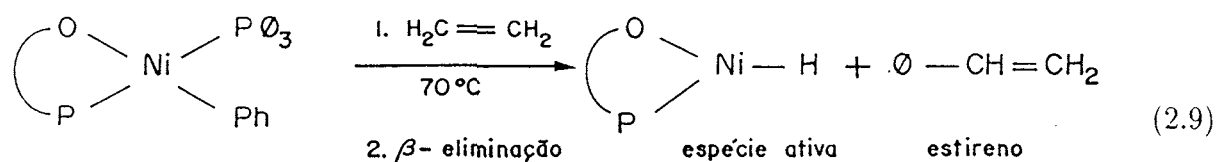


Figura 2.17: Representação de um complexo quelato de níquel ressaltando-se os grupamentos *orgânico* e *quelato*

Quanto ao grupamento orgânico, experimentalmente observou-se que, a temperatura e o tempo, envolvidos na etapa de indução da reação de oligomerização do eteno por complexos  $Ni-\widehat{PO}$ , eram menores quanto maior a facilidade de eliminação do ligante orgânico [55]. Para estes complexos, a eliminação da parte orgânica ocorre somente na presença do eteno, sendo os produtos obtidos constituídos de  $CH_2=CH-R$  (onde R é o radical orgânico previamente ligado ao metal) e o complexo quelato cataliticamente ativo [56].

Para complexos quelatos de níquel do tipo  $\widehat{OO}$ , possuindo como parte orgânica o  $\eta^2$ -ciclooctenila (cicloocta-4-en-1-ila) observou-se, após a etapa de indução na ausência de  $\alpha$ -olefinas, a presença de um composto cíclico (biciclo-(3,3,0)-octeno-2), o BCO, em quantidades próximas ao número de mols do complexo precursor [59].

Em ambos os casos,  $Ni-\widehat{PO}$  e  $Ni\widehat{OO}$  citados, acredita-se na formação de uma espécie ativa do tipo Ni-H como consequência da eliminação do grupamento orgânico [55,59]. A equação (2.9) representa a formação da espécie ativa para o primeiro caso, gerando o complexo  $H-Ni-\widehat{PO}$  e estireno. A equação (2.10) apresenta a formação do  $H-Ni-\widehat{OO}$  pela  $\beta$ -eliminação da parte orgânica (biciclo-(3,3,0)-octila) formada pelo rearranjo do cicloocta-4en-1ila pré-existente.



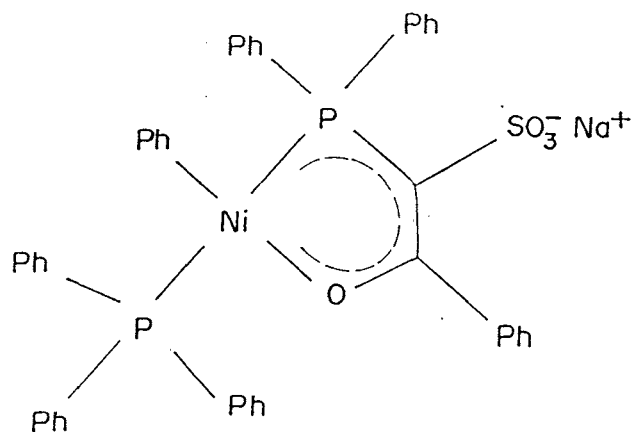
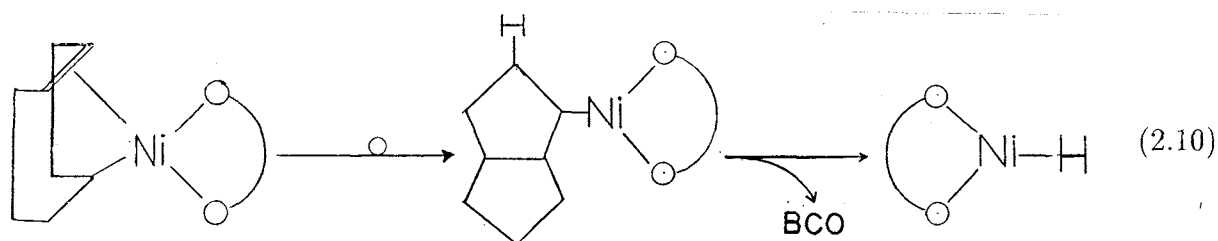


Figura 2.18: Precursor catalítico Ni- $\widehat{PO}$ -sulfonado utilizado por Kissin na oligomerização de  $\alpha$ -olefinas



A espécie ativa formada na equação (2.10), H-Ni- $\widehat{OO}$ , mostrou-se ativa em reações de oligomerização, cooligomerização e isomerização de  $\alpha$ -olefinas na faixa  $C_2$ - $C_8$  [59,64]. Entretanto a sua reatividade face a olefinas internas é muito baixa. Para olefinas superiores em tamanho de cadeia ao propeno, observou-se uma isomerização extremamente rápida no sentido da produção de isômeros internos. O hexeno-1, por exemplo, é isomerizado completamente, em menos de 30 minutos, a hexenos-2 e-3 [59].

A alta eficiência na isomerização e a baixa reatividade em relação a olefinas internas tornam este sistema inadequado em oligomerização de  $\alpha$ -olefinas superiores ao propeno, como fica evidente pelas baixas conversões apresentadas para o buteno-1,(40%); hexeno-1,(31%); octeno-1,(15%) [59].

Kissin e colaboradores estudaram a oligomerização do eteno com um sistema do tipo Ni- $\widehat{PO}$ -sulfonado (figura 2.18) isoladamente ou na presença de co-catalisadores à base de compostos organoalumínios obtendo oligômeros com alta taxa de linearidade na faixa  $C'_4$ - $C'_{40}$  [65].

Beach e Herrison da Companhia Chevron, já no início da década de 80, apresentaram uma



patente onde descreveram as técnicas de síntese e testes catalíticos destes complexos quelatos sulfonados de níquel [66]. Os mesmos autores, posteriormente, apresentaram uma patente onde empregam este precursor catalítico em uma mistura metanol/água, onde a quantidade de água é um fator importante na atividade e seletividade do sistema [67]. A presença da água no sistema provocou um enriquecimento percentual das frações mais leves, influenciou na seletividade para oligômeros lineares terminais em cada fração. Foi determinada uma quantidade ótima de água no sistema sendo que este valor foi em torno de 10% da quantidade total de solvente (metanol). O emprego da mistura metanol/água como solvente e o razoável tempo de vida útil deste catalisador, permitiu uma fácil separação dos produtos e a reinjeção da fase alcoólica (contendo o catalisador) ao reator para um novo ciclo de produção.

As condições reacionais foram brandas, 50°C e 21 a 52 bar de pressão de eteno. Nestas condições obteve-se oligômeros na faixa C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub> com 88-95% de seletividade para os produtos lineares e terminais [67].

Este complexo apresenta um aumento de 25 vezes no número de rotação (N.R.) quando em presença de alquiletoalumínio, sobretudo com o AlEt<sub>2</sub>(OEt). Por exemplo, a 50°C, 14,6 bar de eteno e 120 minutos de reação o N.R. passa de 2 x 10<sup>4</sup> móis de oligômeros/móis de complexo para 5,2 x 10<sup>5</sup> móis de oligômeros/móis de complexo.

A ação do co-catalisador segundo os autores, também é de estabilização da espécie ativa, pois permite trabalhar-se em temperaturas da ordem de 100°C, possibilitando um aumento de cerca de 150 vezes no N.R. comparado ao sistema sem co-catalisador e a 50°C.

O produto principal do sistema a dois componentes descrito são  $\alpha$ -olefinas lineares entretanto, olefinas internas também são produzidas. Verificou-se que a isomerização é uma reação concorrente à oligomerização de olefinas, uma vez que esta aumenta com a elevação da temperatura de reação e com o tempo [65].

Este mesmo sistema foi utilizado em reações de cooligomerização de eteno com  $\alpha$ -olefinas na faixa de C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> [68]. Os oligômeros obtidos possuíam, no máximo, duas unidades destas  $\alpha$ -olefinas na cadeia pois o eteno mostrou-se de 50 a 70 vezes mais ativo na primeira reação de deslocamento-1,2 (reatividade frente à espécie Ni-H) e de 100 a 120 vezes mais na segunda etapa

de crescimento de cadeia (reatividade frente à espécie Ni-alquila) do que as demais  $\alpha$ -olefinas [69].

O mecanismo reacional para este sistema, segundo Kissin [68], é do tipo metal-hidreto, sendo a espécie ativa H-Ni- $\widehat{PO}$ , formada conforme a equação (2.9).

## 2.2 Mecanismos Propostos para Oligomerização de $\alpha$ -Olefinas

### 2.2.1 Mecanismo Metal-Hidreto

O mecanismo metal-hidreto descreve a transformação catalítica de um substrato insaturado por um complexo do tipo hidreto metálico. Em se tratando da oligomerização de  $\alpha$ -olefinas, o mecanismo metal-hidreto é composto por três reações estequiométricas elementares:

1. coordenação da  $\alpha$ -olefina em um sítio vacante do metal de transição;
2. deslocamento-1,2; formando uma espécie metal-alquila;
3.  $\beta$ -eliminação; gerando produtos oligoméricos insaturados e regenerando a espécie cataliticamente ativa,  $L_nM-H$ .

Estas três reações (itens 1, 2, 3 acima mencionados) podem ser encadeadas gerando um ciclo catalítico para a oligomerização de  $\alpha$ -olefinas (figura 2.19).

Na figura 2.19 está representado o ciclo catalítico de oligomerização de uma olefina não-simétrica, ou seja, com um radical alquila substituindo a um hidrogênio em um dos carbonos olefínicos. Neste caso obtem-se produtos oligoméricos diferentes caso o átomo metálico resulte ligado ao carbono 1 (carbono terminal) ou 2 desta olefina, após a etapa de deslocamento-1,2. Portanto, representou-se por  $R'$  o radical alquila resultante da primeira reação de deslocamento-1,2 da  $\alpha$ -olefina em relação a espécie  $M-H$  e, por  $R''$  o radical alquila gerado após  $n$  etapas de deslocamento-1,2 (crescimento ou propagação da cadeia).

A terminação do ciclo catalítico ocorre através da transferência para o átomo metálico, de um hidrogênio situado em um carbono  $\beta$  do radical alquila ligado ao metal ( $\beta$ -eliminação).

A terminologia adotada para a etapa de propagação (deslocamento-1,2) engloba os dois caminhos possíveis para o crescimento da cadeia: (i) inserção da  $\alpha$ -olefina na ligação  $M-R$  ou (ii) migração -cis do radical alquila ligado ao metal, para a  $\alpha$ -olefina coordenada ao mesmo.

Um estado intermediário polar a quatro centros foi proposto para as etapas de propagação e de terminação [13,58] conforme está representado na figura 2.20.

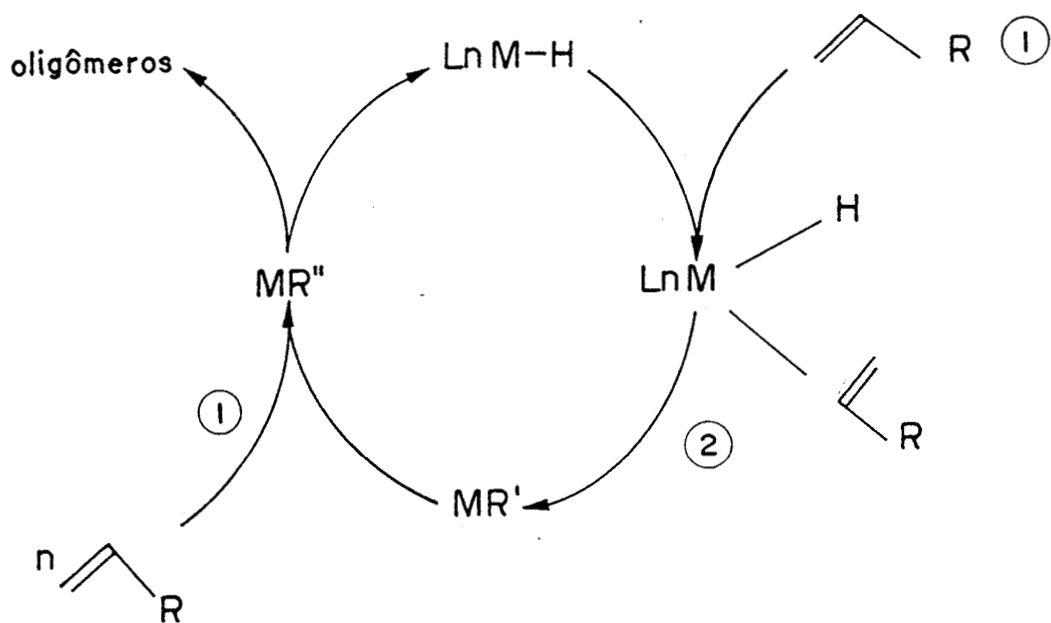


Figura 2.19: Ciclo catalítico para a oligomerização de  $\alpha$ -olefinas através de intermediário metal-hidreto

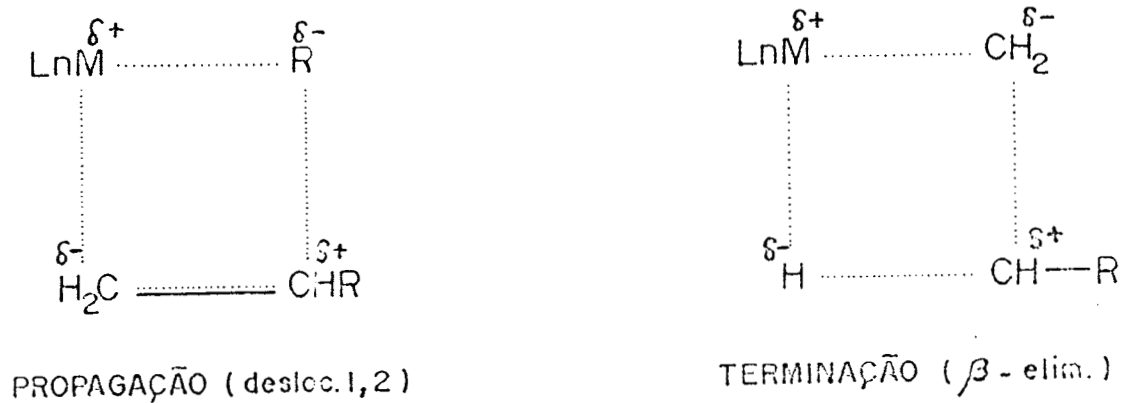
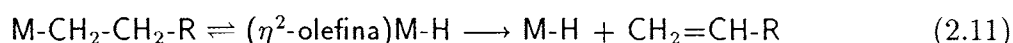


Figura 2.20: Estruturas propostas para os intermediários das etapas de propagação e terminação no mecanismo metal-hidreto

Segundo Olivé e Olivé [30,70,71], o favorecimento à propagação ou à terminação está relacionado com a natureza do metal de transição (estado de oxidação e posição na tabela periódica) e o ambiente eletrônico provocado pelos seus ligantes. Os autores, estudando sistemas homogêneos à base de titânio, observaram que a espécie relacionada com o crescimento da cadeia constituía-se em um metal-alquil ( $M-R(1)$ ), sendo o intermediário responsável pela terminação o  $(\eta^2\text{-olefina})M-H(2)$ . A espécie (1) caracteriza-se por uma menor densidade eletrônica sobre o metal comparada à espécie (2) pois, considerando os mesmos ligantes para ambas, o radical alquila de (1) conta apenas 1 elétron para o metal enquanto que o hidreto somado a olefina em (2), representam 3 elétrons doados para o átomo metálico. A situação descrita pode ser representada pela equação (2.11) seguinte:



Portanto, este equilíbrio dependerá da densidade eletrônica localizada sobre o átomo metálico; sendo elevada, a espécie (1) será favorecida ( $1\bar{e}$ ) levando ao crescimento da cadeia caso contrário, a  $\beta$ -eliminação será preferida. Por outro lado, Peuckert [58], estudando sistemas à base de complexos quelatos de níquel em reações de oligomerização de eteno e buteno-1, concluiu que a atividade e a seletividade para oligômeros lineares estava diretamente relacionada com a presença de ligantes eletrofílicos. O efeito de diminuição da densidade eletrônica sobre o níquel provocado por estes ligantes levou, não só a um aumento na velocidade de propagação pela diminuição da barreira energética mas, sobretudo, na de  $\beta$ -eliminação resultando em sistemas extremamente seletivos à dimerização de  $\alpha$ -olefinas.

Estes resultados ratificam as hipóteses lançadas por Olivé e Olivé anteriormente apresentadas.

Os exemplos discutidos na seção anterior, tratando da oligomerização de  $\alpha$ -olefinas catalisada por complexos de cobalto e níquel, trazem evidências da ação de uma espécie  $L_nM-H$  como catalisador desta reação. Estas evidências foram constatadas pelo tipo e distribuição dos produtos obtidos. A presença de oligômeros, constituindo-se em uma mistura de isômeros de posição em relação à ligação dupla, representa um forte indício da ação isomerizante de um hidreto metálico [39,59,65].

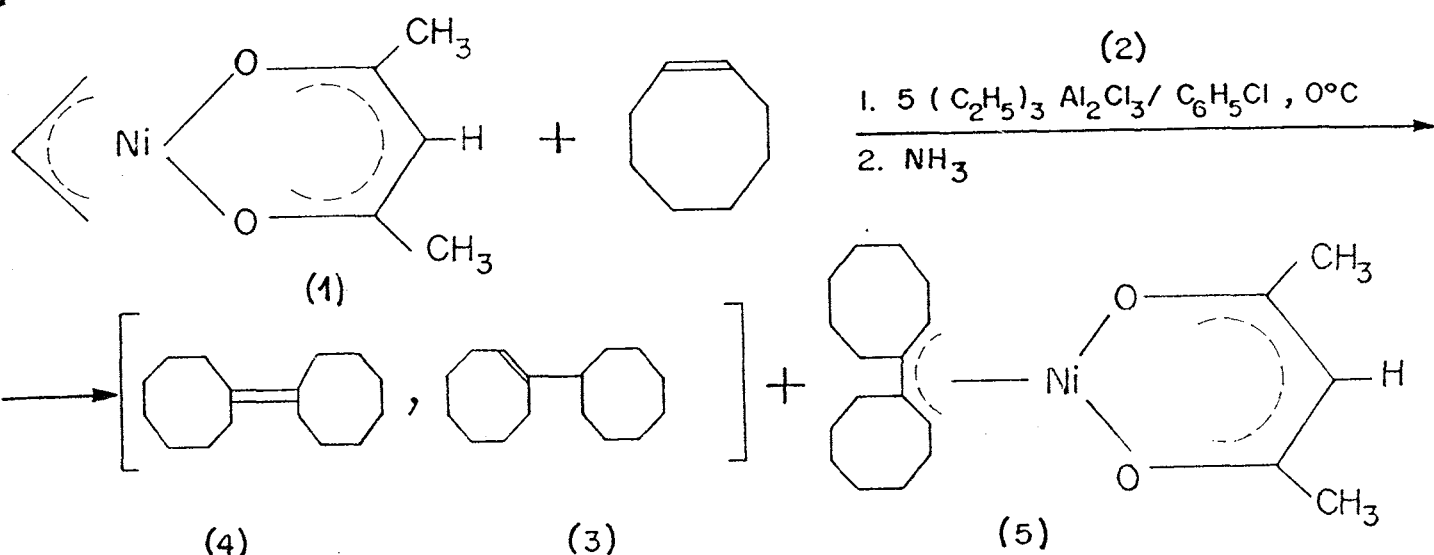


Figura 2.21: Dimerização do cicloocteno por um complexo alílico de níquel

Pu e colaboradores [42] bem como Parshall [72] e Speier [43], estabeleceram a presença da ligação Co-H em complexos do tipo  $\text{H}(\text{N}_2)\text{CoL}_3$ , sendo atribuído a esta ligação a atividade catalítica exibida por estes complexos na dimerização do eteno e do propeno [42,43].

Bogdanovic e colaboradores [73] buscando esclarecer o mecanismo reacional da dimerização de eteno e propeno catalisada por complexos de níquel, estudaram a dimerização do cicloocteno catalisada pelo composto  $(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{15})\text{Ni}(\text{acac})$  (1) ( $\pi$ -alilacetilacetato de níquel(II)) em presença de  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$  (2) como co-catalisador, obtendo os dímeros 1-ciclooctil-cicloocteno-2 (3) e dicyclooctilideno (4) e o complexo alílico de níquel formado a partir destes dímeros (5). A figura 2.21 apresenta este esquema reacional.

Um estudo cinético foi realizado a fim de determinar o mecanismo reacional. Este estudo consistiu em coletar amostras durante o tempo reacional e determinar a composição de todos os componentes envolvidos na reação. Cada amostra foi tratada com amônia de modo a parar a reação. Este estudo revelou que:

- a espécie ativa não incluía o composto alílico de níquel, uma vez que sua concentração era mínima quando a velocidade reacional atingiu o seu máximo;
- a espécie ativa era formada pela reação do composto alílico de níquel com a  $\alpha$ -olefina reagente (cicloocteno);

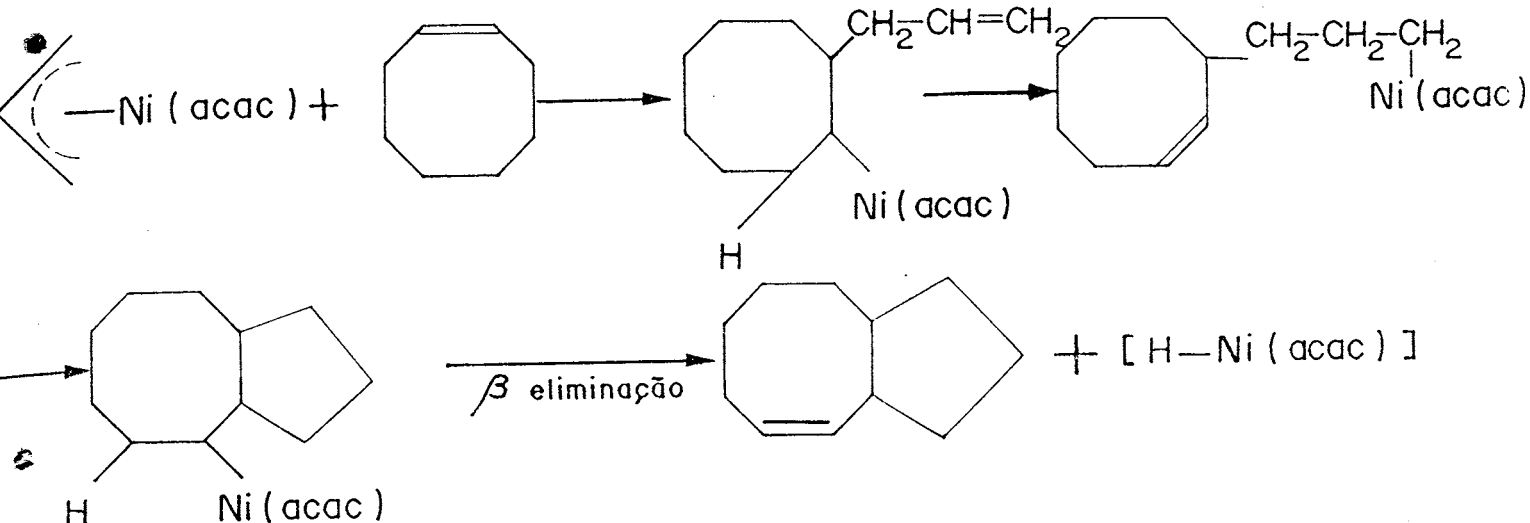


Figura 2.22: Formação da espécie ativa Ni-H

- no final da reação, a espécie ativa era transformada na espécie (5) da figura 2.21.

Procurando determinar a natureza da espécie ativa, os autores executaram a reação a  $-40^{\circ}\text{C}$ , temperatura em que esta mostrou-se bastante lenta. Assim, foi possível verificar que, da reação do complexo de níquel com o cicloocteno resultava um composto insaturado de fórmula  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}$ , correspondendo a cerca de 85% do número de mols de radical alila inicialmente adicionado. Além disto, não foi observado desprendimento de hidrogênio da reação, indicando que esta olefina fora produzida por uma reação de  $\beta$ -eliminação constituindo uma evidência indireta da formação de uma espécie níquel-hidreto.

A figura 2.22 apresenta um esquema reacional mostrando a formação da olefina  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}$  (biciclo[6.3.0]-undeceno-3) e do composto níquel-hidreto.

Além dos produtos (3), (4) e (5) formados (figura 2.21) foi detectada a presença, em quantidades equimoleculares a (5), de ciclooctano (7). Os autores explicaram a hidrogenação do monômero, pela reação deste com a espécie Ni-H, gerando um composto níquel-octil(acac) (6). A posterior reação deste composto com um dos dímeros (composto (3) ou (4)) levou à formação do referido alceno. Esta reação promoveu a transferência de um átomo de hidrogênio do dímero através do níquel para o radical octila, gerando o composto alílico de níquel (5) e o produto hidrogenado (ciclooctano) (figura 2.23).

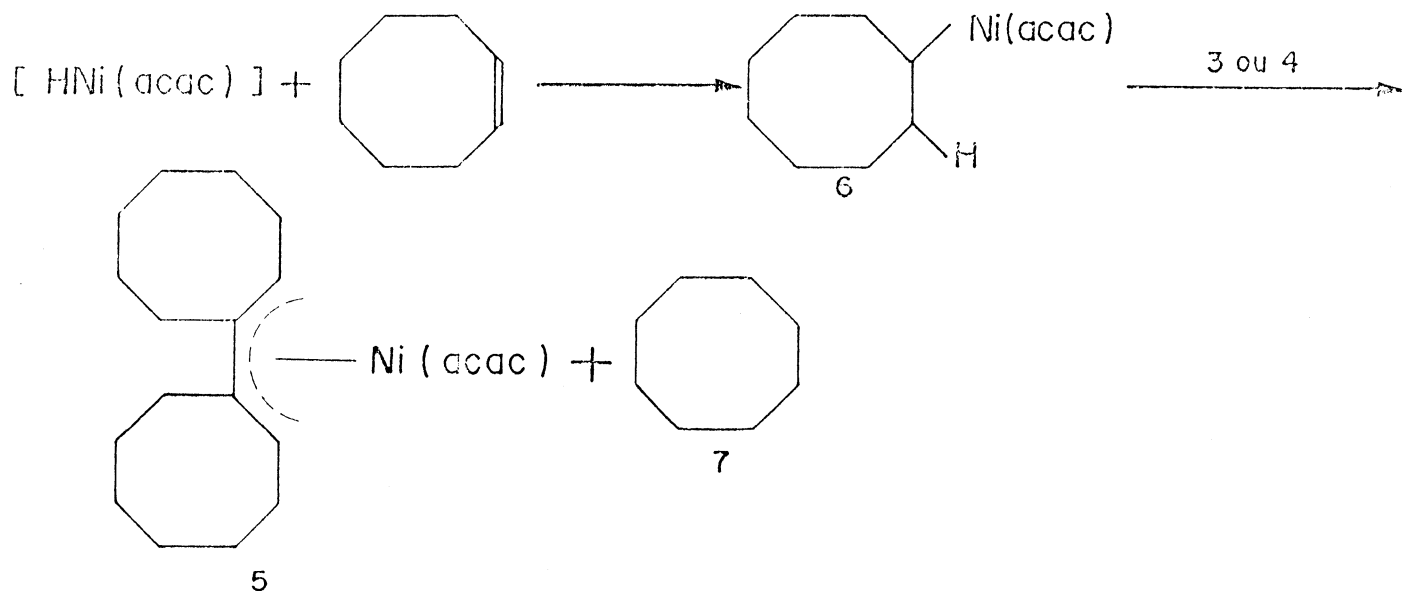


Figura 2.23: Formação do complexo alílico (5)

Recentemente, Müller, Keim, Krüger e Betz [74]<sup>4</sup>, apresentaram resultados que sustentam, de maneira importante, o mecanismo metal-hidreto para a oligomerização de  $\alpha$ -olefinas por complexos à base de níquel. Estes autores relataram o isolamento e identificação por RMN *in situ* de espécies Ni-H em experimentos de oligomerização do eteno por complexos quelatos de níquel.

Quando se reagiu bis(ciclooctadieno) de níquel(0) ( $Ni(COD)_2$ ) com 3-difenilfosfina-1,1,1-trifluór-2-trifluórmethyl-2-prop anol (1) em tolueno a 50°C e 50 bar de pressão de eteno, obteve-se oligômeros com distribuição geométrica na faixa  $C_4$  a  $C_{30}$ . Estes oligômeros apresentaram-se com 98% de linearidade sendo 99% destes produtos compostos por olefinas terminais. Este sistema apresentou uma atividade (N.R.) de 5.000 móis de eteno convertidos/móis de complexo de níquel.

Este sistema, bastante ativo na dimerização do eteno, quando resfriado a - 10°C, permitiu a detecção por RMN-<sup>1</sup>H *in situ* do sinal da espécie níquel-hidreto ( $\delta = -23,8\text{ppm}$ ) formado logo após a reação do  $Ni(COD)_2$  com o ligante  $\widehat{PO}$  (1). Após a adição do eteno, pode-se observar um sinal atribuído à espécie níquel-alquila ( $Ni-CH_2$ ;  $\delta = 0,6\text{ppm}$ ) que, com o decorrer da reação deslocou-se para 1,12-1,51 ppm indicando a formação de uma cadeia carbonada oligomérica.

<sup>4</sup>Verificar, também, referências citadas neste trabalho.



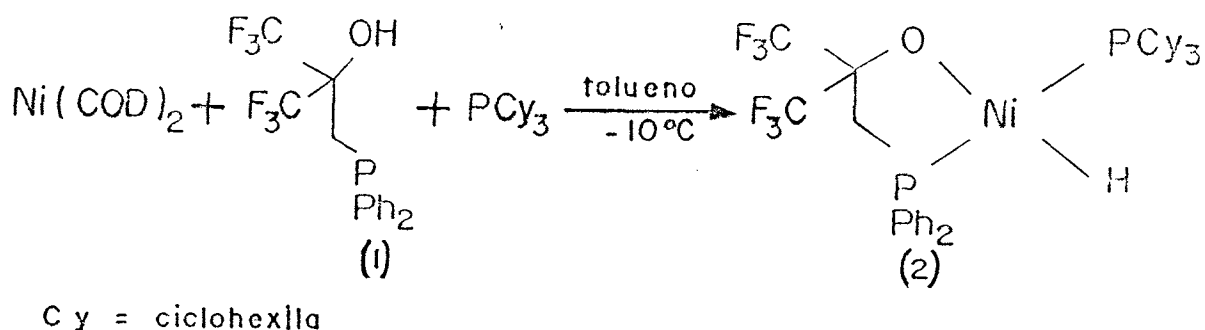


Figura 2.24: Isolamento do complexo níquel-hidreto

A espécie níquel-hidreto (2) foi isolada quando reagiu-se  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  com o ligante  $\widehat{\text{P}\text{O}}$  (1) em presença de triciclohexilfosfina ( $\text{PCy}_3$ ), conforme a figura 2.24.

A estrutura da espécie (2) foi determinada por R-X estabelecendo uma configuração quadrado-planar em torno do níquel.

O complexo (2) mostrou-se inativo para a oligomerização do eteno, este comportamento foi atribuído à ocupação de um sítio de coordenação do eteno pela fosfina.

O mecanismo metal-hidreto inclui, como foi mostrado (figura 2.19), a presença de uma espécie metal-alkila. Procurando isolar este intermediário, os autores fizeram reagir  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  com o ligante  $\widehat{\text{P}\text{O}}$  (1) em tolueno deuterado adicionando o eteno a  $-20^\circ\text{C}$ . Após, adicionou-se a triciclohexilfosfina formando cristais amarelo-alaranjados relativos ao complexo (3). Por aquecimento à temperatura ambiente, este complexo converteu-se em (2) (níquel-hidreto) confirmando uma etapa importante do mecanismo metal-hidreto: a  $\beta$ -eliminação.

A figura 2.25 apresenta a estrutura proposta para o complexo (3) e a reação de  $\beta$ -eliminação gerando o complexo (2).

O ciclo catalítico apresentado na figura 2.19 representa, esquematicamente, a oligomerização de uma  $\alpha$ -olefina não simétrica por uma espécie  $\text{LnM-H}$ . De modo a tornar mais claro este mecanismo, pode-se desenvolver um diagrama como o que está apresentado na figura 2.26. Esta representação da oligomerização de  $\alpha$ -olefinas vem sendo adotada por autores como: Keim [39], Wilke [13], Bogdanović [73], e Yamamoto [16]. Keim e colaboradores [39] adotaram as terminologias *Markownikow* e *Anti-Markownikow* para designar a adição do metal ao carbono

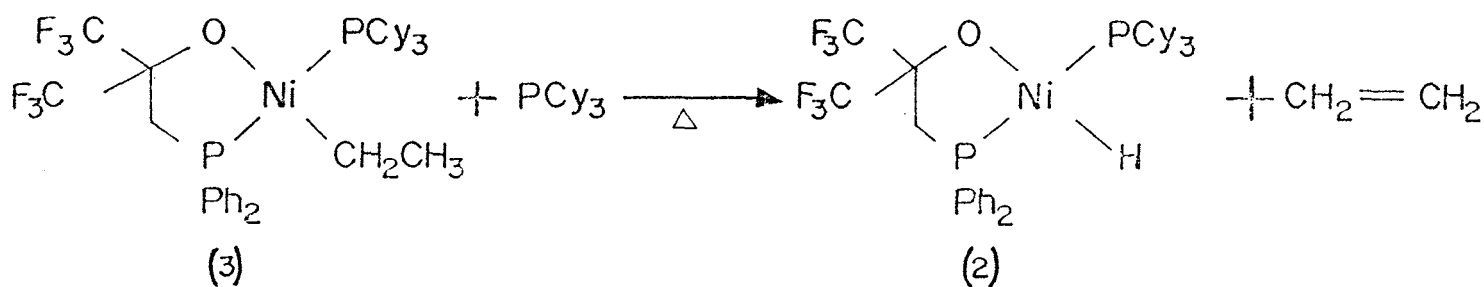


Figura 2.25: Espécie níquel-etila isolada (3) e formação do níquel-hidreto (2) por  $\beta$ -eliminação de (3)

2 e ao carbono 1 da  $\alpha$ -olefina, na etapa de deslocamento-1,2, respectivamente. Yamamoto [16] utiliza os termos *inserção primária*, para a entrada do metal no carbono 1 e *inserção secundária*, referindo-se a entrada do metal no carbono 2 da  $\alpha$ -olefina. Por outro lado, Wilke [13] e Bogdanović [73] utilizaram as expressões *n* e *iso* para indicar a formação do complexo M-C<sub>1</sub> e M-C<sub>2</sub>, respectivamente.

Nesta dissertação será utilizada a expressão M-C<sub>1</sub>, para indicar a entrada do metal pelo carbono 1 e M-C<sub>2</sub>, indicando a formação da ligação entre o metal e o carbono 2 da  $\alpha$ -olefina nas etapas de deslocamento-1,2.

No esquema apresentado na figura 2.26, quando R=R', se tem a dimerização da  $\alpha$ -olefina que pode ser: propeno, se R=R'=H; buteno-1, se R=R'=(-CH<sub>2</sub>)<sub>0</sub>CH<sub>3</sub>; penteno-1, se R=R'=(-CH<sub>2</sub>)<sub>1</sub>CH<sub>3</sub>; etc.

A co-dimerização ficará estabelecida quando R≠R'. Os produtos obteníveis, sem considerar a isomerização da ligação dupla pela espécie M-H, serão do tipo vinilidênicos [rotas:(M-C<sub>1</sub>, M-C<sub>1</sub>) e (M-C<sub>2</sub>, M-C<sub>1</sub>)]; lineares [rota:(M-C<sub>1</sub>, M-C<sub>2</sub>)] e ramificados [rota:(M-C<sub>2</sub>, M-C<sub>2</sub>)]<sup>5</sup>.

Como foi anteriormente mencionado, a ação isomerizante de espécies M-H é muito importante sendo, inclusive, utilizada como evidência da presença de um mecanismo metal-hidreto em reações de oligomerização de  $\alpha$ -olefinas [75,76]. Foi observado que a isomerização apresenta-se,

<sup>5</sup>[rota:(M-C<sub>1</sub>, M-C<sub>1</sub>)], por exemplo, significa que na primeira e segunda etapas ocorrerá a entrada do metal no carbono 1 da  $\alpha$ -olefina.

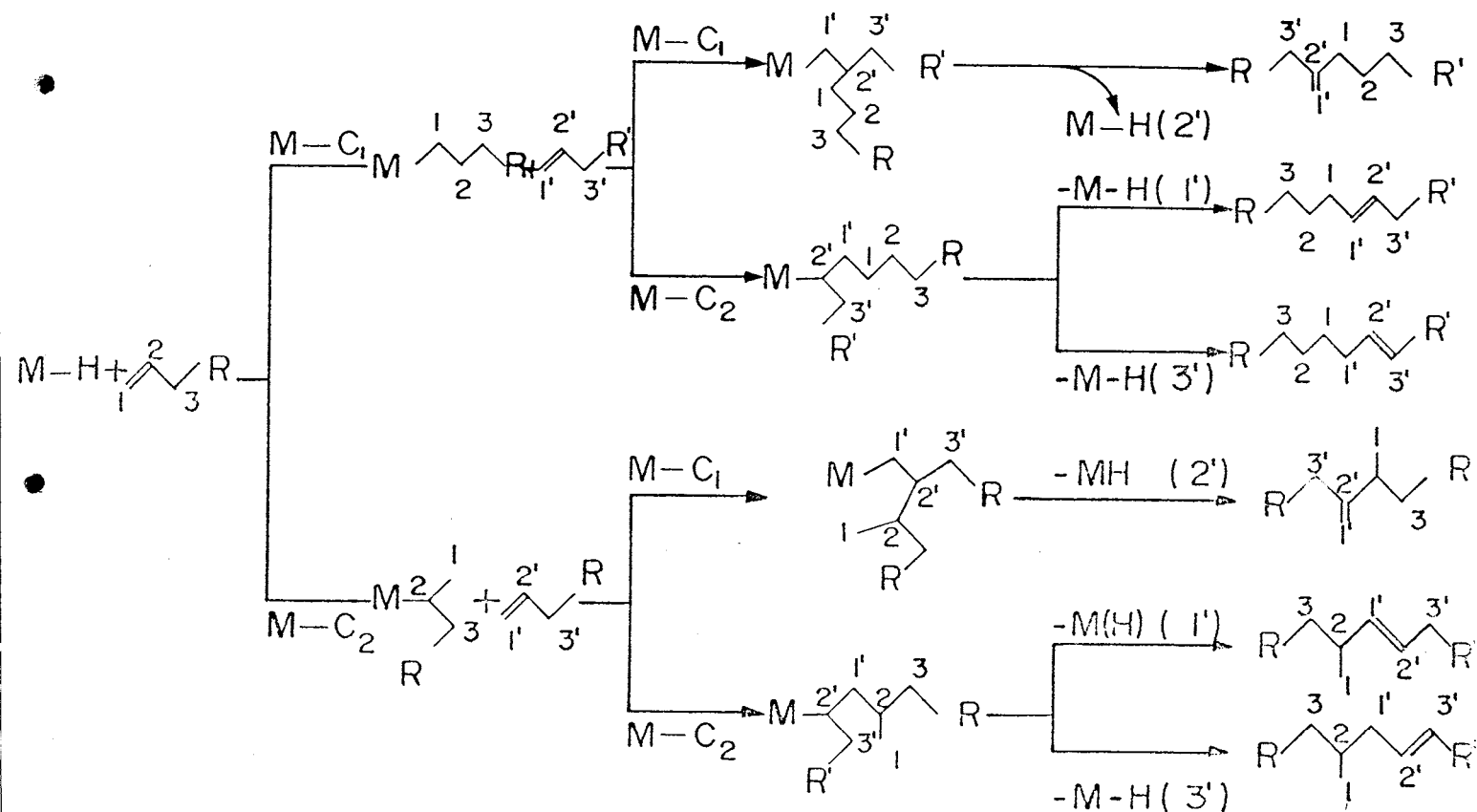


Figura 2.26: Representação da dimerização/co-dimerização de  $\alpha$ -olefinas não-simétricas

muitas vezes, como uma reação concorrente com a reação de oligomerização de  $\alpha$ -olefinas, uma vez que os isômeros olefínicos internos produzidos apresentam uma menor reatividade, face ao catalisador, do que a olefina terminal inicialmente presente [59,65], [76,77].

O mecanismo para a isomerização catalítica de  $\alpha$ -olefinas envolvendo um catalisador do tipo metal-hidreto está representado na figura 2.27 [16].

A exemplo do que ocorre com a oligomerização de  $\alpha$ -olefinas, as etapas elementares na isomerização são as mesmas (ver figura 2.19) exceto pela inexistência da segunda etapa de deslocamento-1,2. Da mesma forma, um intermediário a quatro centros é também proposto para as etapas (2) (deslocamento-1,2) e (3) ( $\beta$ -eliminação) para a isomerização de  $\alpha$ -olefinas (ver figura 2.20).

### 2.2.2 Mecanismo Metalacíclico

Com o desenvolvimento da química dos complexos metalacíclicos foi possível estabelecer a presença destes compostos em ciclos catalíticos de oligomerização de  $\alpha$ -olefinas [39, p.374] e

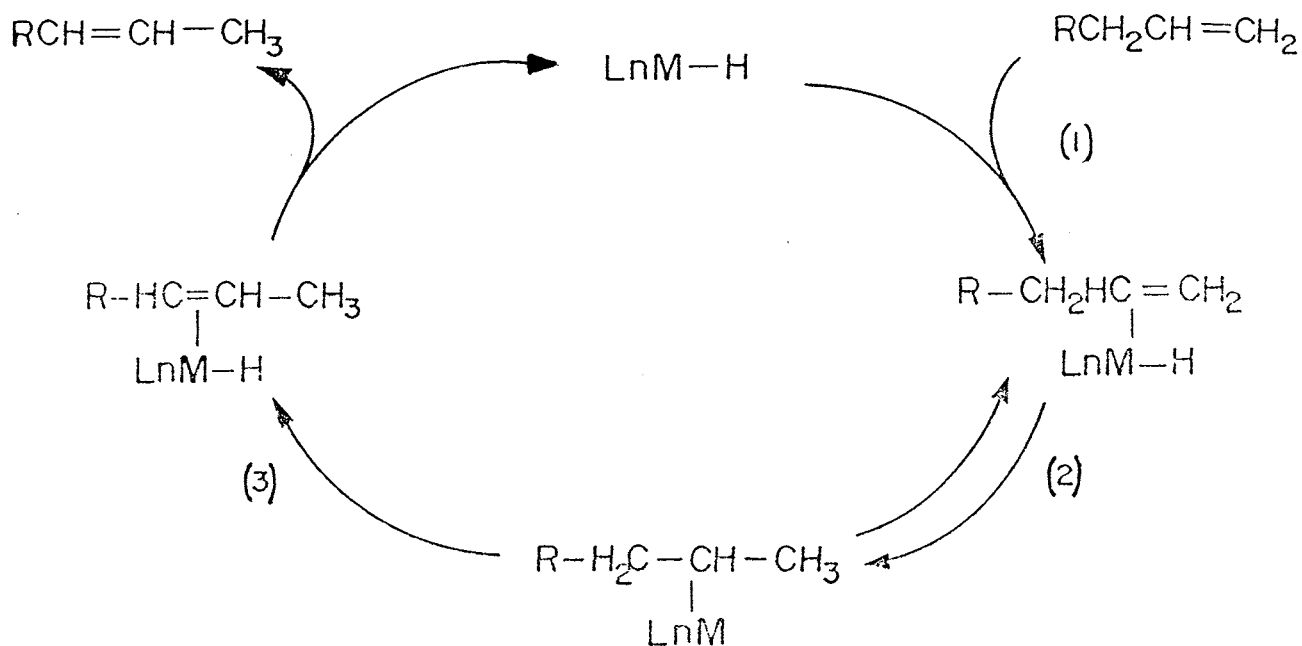


Figura 2.27: Isomerização de uma  $\alpha$ -olefina catalisada por um complexo metal-hidreto

[16, p.320].

Recentemente, McLain e Schrock [49] isolaram e analisaram um complexo amarelo-alaranjado obtido da reação entre um carbeno de tântalo ( $\text{TaCpCl}_2(\text{CHCMe}_3)$ ) (1) e propeno a  $0^\circ\text{C}$ . Este complexo, quando aquecido a temperatura ambiente, decompunha-se formando uma olefina (2,3-dimetilbuteno-1) e um sólido de coloração marrom. Análises por espectroscopia de RMN- $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  sugeriram a presença do complexo de tântalo  $\beta,\beta'$ -dimetiltântalociclopentano (7) sendo proposta uma rota para a sua síntese como está descrita na figura 2.28.

Na figura 2.28 estão apresentadas todas as etapas da síntese do complexo (7). A estrutura (2) (complexo tântalociclobutano) foi proposta como intermediário devido à formação seletiva da  $\alpha$ -olefina (5), embora não tenha sido detectada por RMN.

As etapas mais importantes na síntese de (7) segundo McLain [49] são: a  $\beta$ -eliminação gerando o intermediário Ta-H (3) e a eliminação redutiva gerando o complexo de  $\text{Ta}^{+3}$  (4).

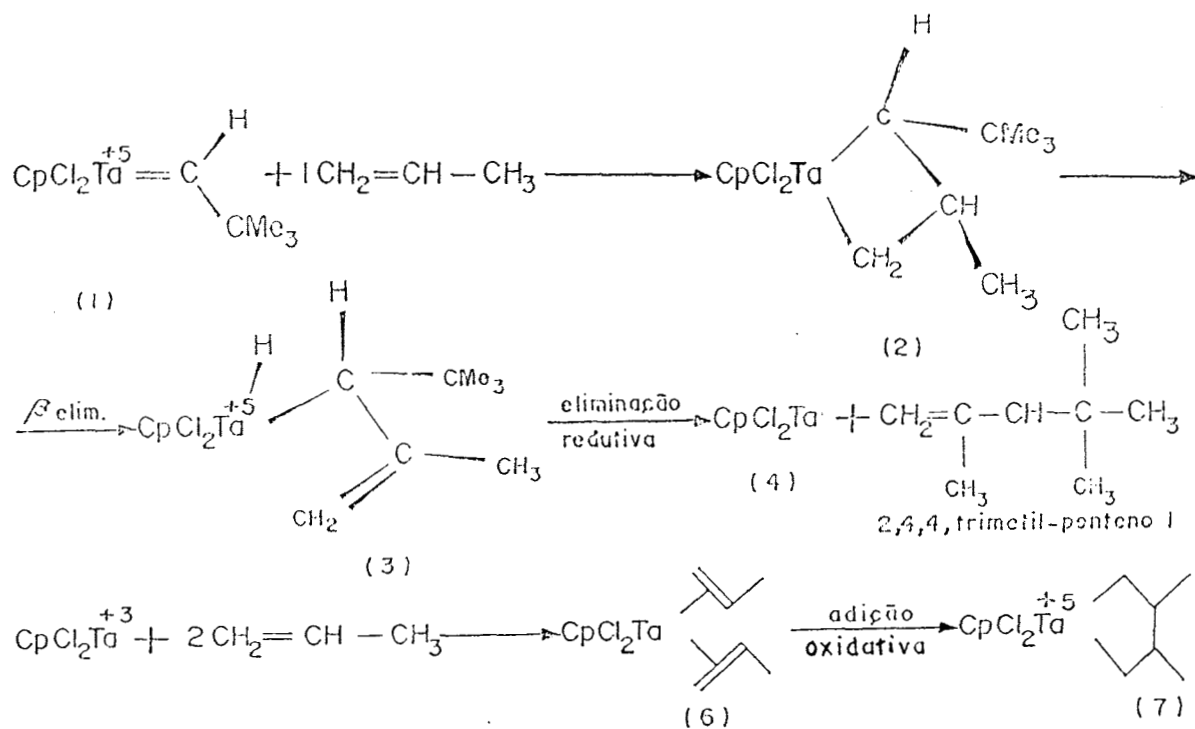
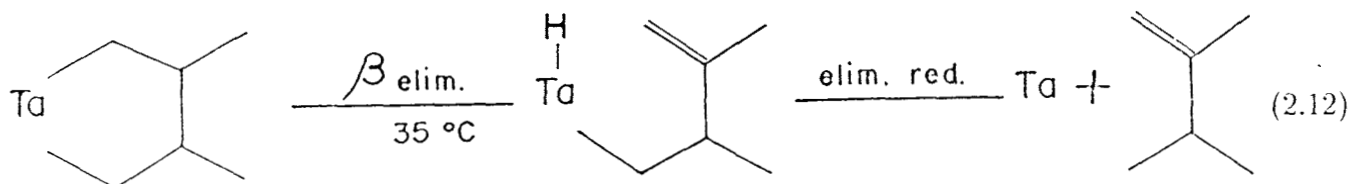


Figura 2.28: Síntese do complexo tântalociclopentano (7) a partir de propeno e de um carbeno de tântalo (1)

A decomposição térmica do complexo (7) pode ser escrita, com base nas observações anteriores, conforme a equação (2.12):



Este complexo metalacíclico de tântalo exibiu atividade catalítica na reação de dimerização do propeno a 2,3-dimetilbuteno-1, sendo proposto o ciclo catalítico apresentado na figura 2.29.

Nesta figura, os radicais R e R' podem ser iguais ou diferentes. Sendo iguais teremos uma dimerização caso contrário, uma codimerização. Para o caso da dimerização do propeno por complexos de tântalo, R=R' e M=Ta.

Neste esquema, só foi representado o metalacíclico do tipo (tt) entretanto, como foi mencionado<sup>6</sup>

<sup>6</sup>Seção 1, Sistemas Catalíticos do tipo Não-Ziegler-Natta.

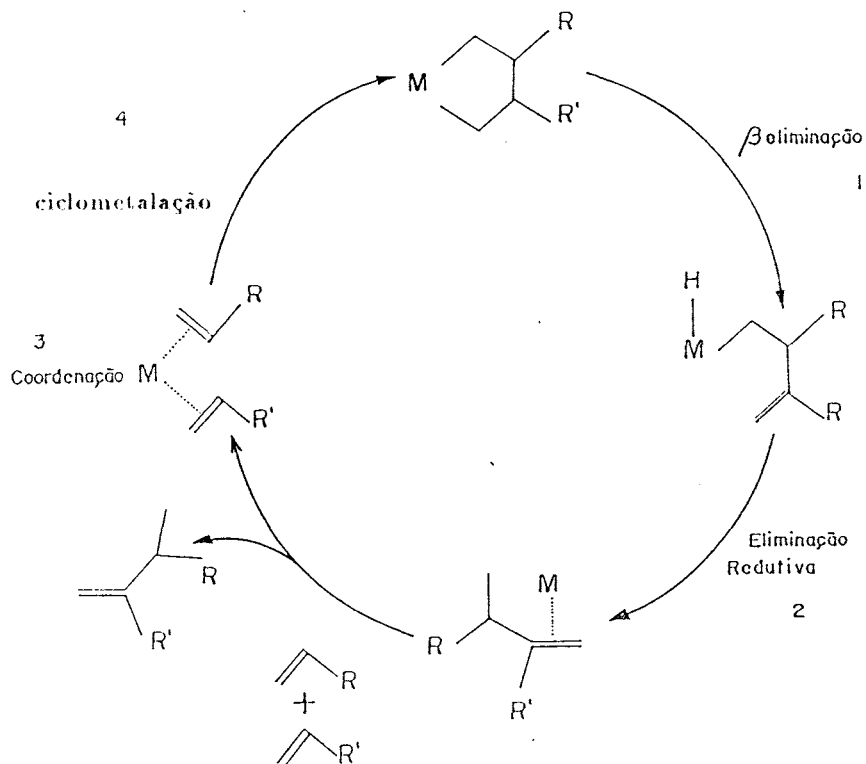


Figura 2.29: Ciclo catalítico proposto para o mecanismo metalacíclico

pode-se ter como intermediário um complexo metalacíclico do tipo (ht) (ver figura 2.15).

As etapas elementares para o mecanismo metalacíclico seriam, portanto:

1.  $\beta$ -eliminação; gerando uma espécie metal-alkil-hidreto;
2. eliminação redutiva; gerando o dímero;
3. coordenação de duas moléculas de olefina;
4. reação de ciclometalação envolvendo as olefinas coordenadas ao metal regenerando o complexo metalacíclico.

Schrock [47], com o objetivo de estudar o mecanismo da dimerização do penteno-1 com complexos de tântalo e partindo da hipótese de que um intermediário metalacíclico seria formado [49], utilizou como substrato o 2-d-penteno-1 a fim de avaliar o efeito cinético sobre a formação dos dímeros (tt), o dideutériometil-3,propil-2hexeno-1 (1) e (ht), o dideutério-4,propil-2hepteno-1 (2). Um efeito isotópico,  $k_h/k_d$ , apreciável era esperado para a formação de ambos uma vez que os intermediários metalacíclico (tt) e (ht) estariam deuterados em



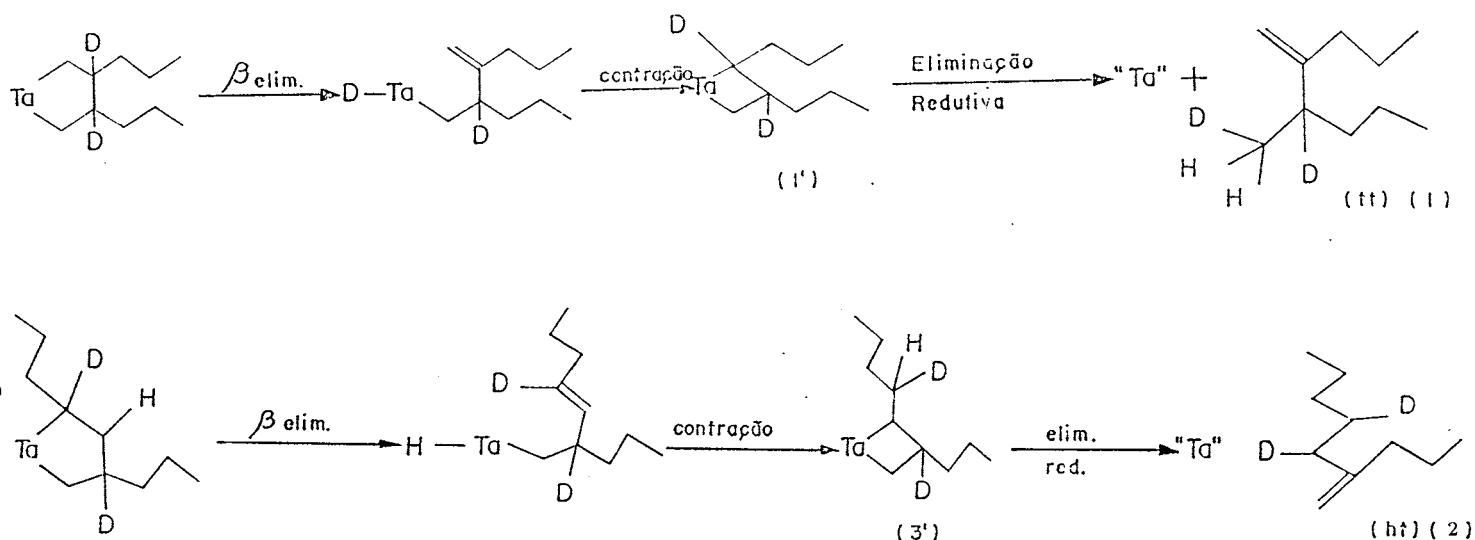


Figura 2.31: Formação dos produtos (tt) (1) e (ht) (2) a partir dos intermediários metalaclobutano (1') e (3') respectivamente

Outros experimentos envolvendo marcações isotópicas foram desenvolvidos, como por exemplo, a co-dimerização do propeno com o 2-d-penteno-1 [48]. Nestes experimentos McLain observou somente os produtos provenientes da eliminação redutiva de intermediários do tipo MC<sub>3</sub>. Dentre os produtos possíveis por este caminho, foram detectados, somando 80% dos produtos de co-dimerização, aqueles provenientes de intermediários Ta-H ou Ta-D formados por uma  $\beta$ -eliminação de hidrogênio ou deutério ligados a um carbono terciário.

Estes experimentos confirmam a etapa de contração, sendo esta a etapa determinante da cinética de formação dos produtos de dimerização e co-dimerização.

Bre, Chauvin e Commereuc, estudando reações de dimerização/co-dimerização do eteno com um sistema Ziegler-Natta (Ti(OBu)<sub>4</sub>-AlEt<sub>3</sub>) [78] encontraram evidências, analisando a distribuição dos produtos obtidos, que indicariam a existência de intermediários metalaclopentanos de titânio [79]. Esta hipótese estaria baseada em estudos dos produtos derivados da decomposição térmica de compostos titânioclopentanos. Estes compostos foram sintetizados pela reação do tetrabutóxititânio(IV) (Ti(OBu)<sub>4</sub>) com dilítiobutanos (1,4-dilítiobutano e 2-metil-1,4-dilítiobutano). Estas reações produziram o titânioclopentano (1) e o  $\beta$ -metiltitânioclopentano





Figura 2.32: Estruturas dos complexos titâniociclopentanos sintetizados

(2) conforme a figura 2.32.<sup>8</sup>

Para a reação de dimerização do eteno com o sistema Ziegler-Natta acima descrito, os autores propuseram a existência de dois intermediários além do titânio ciclopentano (1). Estes intermediários foram propostos a fim de explicar a presença de olefinas  $C_6$  nos produtos indicando a presença de co-dimerização de uma molécula de buteno-1, formada pela decomposição térmica do intermediário (1), com o eteno presente no meio reacional. O modo como estará posicionado a molécula de buteno-1 em relação ao metal ( $Ti-C_1$  ou  $Ti-C_2$ ) permitiria a formação das duas espécies mostradas na figura 2.33.

Dentre os produtos obtidos na fração  $C_6$ , foi observada a predominância dos derivados da  $\beta$ -eliminação no carbono terciário, conforme já havia observado McLain [48] para complexos de tântalo. Assim o metalacíclico (3) da figura 2.33 apresentou uma razão  $\left( \frac{\beta\text{-eliminação } C\ 3^{\text{ário}}}{\beta\text{-eliminação } C\ 2^{\text{ário}}} \right) = 2,5$  ou seja formou 2,5 vezes mais etil-butenos que metil-pentenos. Por outro lado, a soma das quantidades de etil-butenos e metil-pentenos produzidas, resultou em 90% da fração  $C_6$ , o que mostra a formação preferencial do intermediário (3) em relação ao (4).<sup>9</sup>

Recentemente, Briggs, da Union Carbide [80], relatou a formação de hexeno-1 com 74%

<sup>8</sup>Estes complexos metalacíclopentanos não foram isolados em virtude da instabilidade térmica apresentada.

<sup>9</sup>Pode-se fazer uma analogia com os intermediários metalcíclicos envolvidos na dimerização do propeno onde, a espécie (3) seria o intermediário (tt) e a espécie (4) o complexo do tipo (ht).

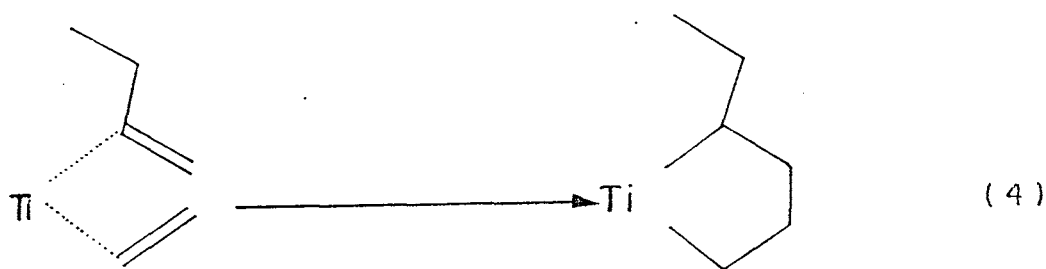
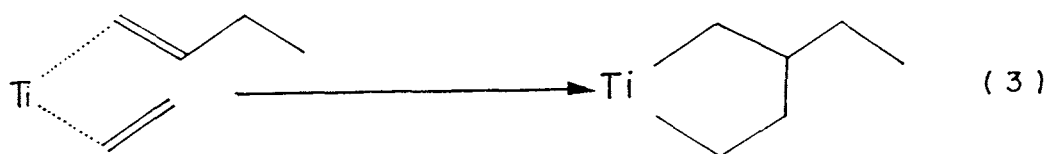


Figura 2.33: Formação dos titâniociclopentanos (3) e (4) derivados da co-dimerização buteno-1/eteno

de seletividade e  $1,2 \text{ s}^{-1}$  de frequência de rotação a partir da trimerização do eteno com um catalisador à base de cromo(III) (1), alquilalumínio e dimetóxietano (glima).

O autor propôs a trimerização do eteno via um mecanismo metalacíclico envolvendo a formação de uma espécie metalaciclopentano (2) que, por entrada de uma molécula de eteno, transforma-se em um intermediário metalacicloheptano (3) o qual originaria, por etapas de  $\beta$ -eliminação e eliminação reductiva, o hexeno-1 obtido. A figura 2.34 apresenta o ciclo catalítico proposto por Briggs.

Além do hexeno-1 foi observada a formação de polietileno, o qual apresentou-se com alta linearidade (pouca incorporação de hexeno-1 formado) e alto peso molecular (na ordem de  $10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ ). As condições típicas de reação foram  $95^\circ\text{C}$  e 30-40 bar de pressão de eteno.

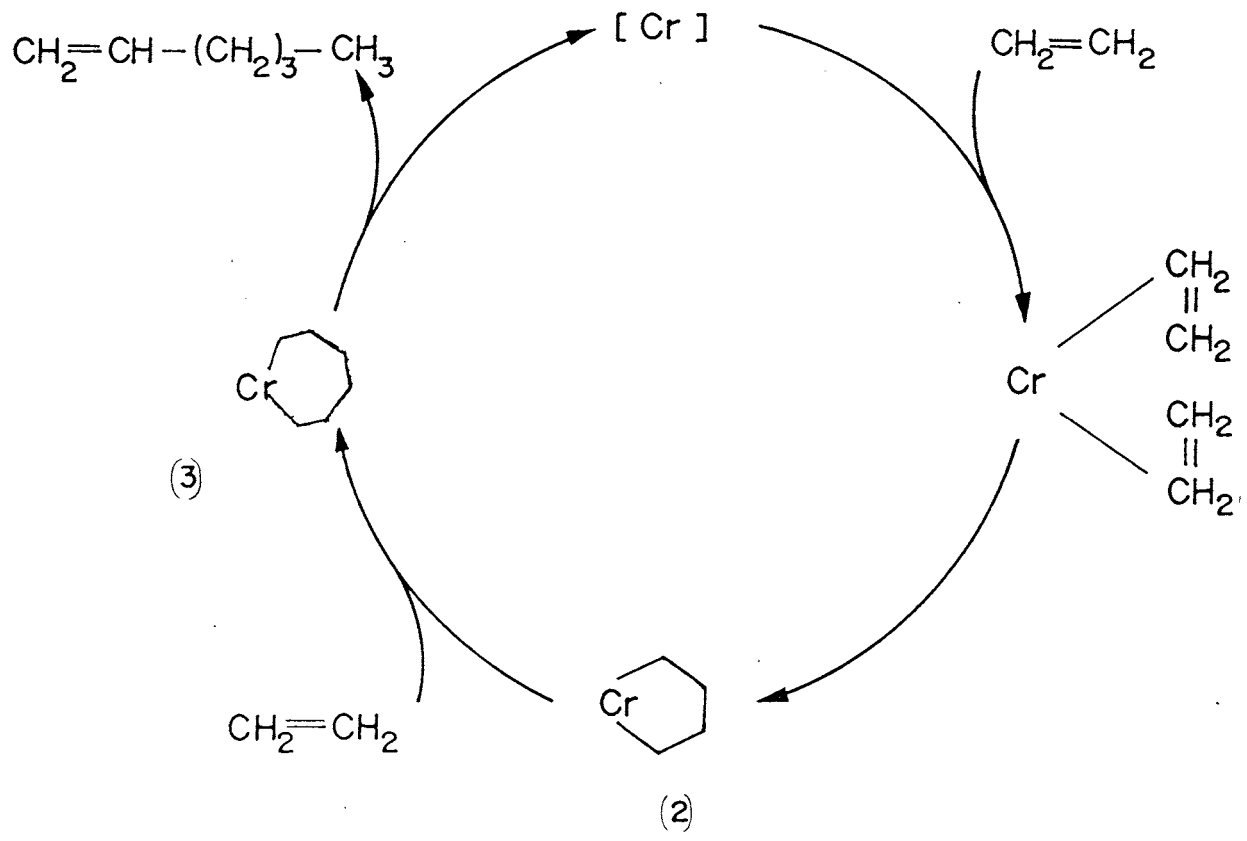


Figura 2.34: Trimerização do eteno através de um mecanismo metalacíclico

## 2.3 Sistemas Catalíticos Ziegler-Natta em fase Homogênea ativos na Oligomerização de $\alpha$ -olefinas

Os sistemas do tipo Ziegler-Natta exibem um comportamento catalítico fortemente influenciado pelas condições experimentais. Assim, mudanças na polaridade do meio reacional, na temperatura ou na pressão de substrato influenciam, de maneira importante na atividade, no tempo de vida útil e na seletividade deste catalisador [30,71,82]. Revisões bibliográficas recentes sobre dimerização de  $\alpha$ -olefinas apresentam muitos exemplos referentes à estas observações [1,22].

Por outro lado, pode-se atuar sobre a composição do sistema catalítico de modo a obter-se um catalisador mais seletivo. Um modo de se fazer isto é adicionando um terceiro componente ao sistema Ziegler-Natta como fosfinas, arsinas, aminas além de compostos de enxôfre e oxigênio. Pode-se citar exemplos importantes em que se utiliza sistemas Ziegler-Natta modificados:

- A patente depositada pela companhia japonesa Idemitsu na Europa [84] tratando da oligomerização do eteno à  $\alpha$ -olefinas lineares na faixa  $C_6$ - $C_{20}$  empregando um sistema à base de zircônio(IV) ( $ZrCl_4$ ), um composto alquilalumínio (sesquialogeneto de alquilalumínio) e uma base de Lewis (tiofeno, de preferência).
- Outro exemplo, seria o processo descrito em uma patente francesa depositada pelo Instituto Francês do Petróleo e tendo como inventores Chauvin, Lefebvre e Uchino [85]. Esta patente descreve a dimerização do propeno por um sistema do tipo Ziegler-Natta modificado à base de níquel, produzindo, seletivamente, 4-metilpentenos pela ação de um sistema composto por  $NiX_2$ , alquilalumínio e água. O composto de níquel pode ser um sal ( $X$ = halogeneto, éster, etc.), o composto de alumínio seria, preferentemente, um halogeneto de dialquilalumínio. A presença de uma quantidade específica de água mostrou-se fundamental ao bom funcionamento do sistema catalítico.

Uma abordagem mais criteriosa do problema poderia ser feita pelo estudo do modo pelo qual a espécie cataliticamente ativa seria formada. Como foi dito anteriormente, o catalisador em um sistema Ziegler-Natta forma-se, fundamentalmente, pela reação entre o precursor

catalítico (complexo de um metal de transição) e o co-catalisador (composto organometálico pertencente aos grupos 1, 2 e ou 13). Portanto, a sensibilidade dos sistemas Ziegler-Natta às condições experimentais fica explicada, uma vez que estas influenciam diretamente na reação de síntese da espécie cataliticamente ativa e não somente nas reações de produção do ciclo catalítico. Neste sentido foram desenvolvidos trabalhos, os quais mostraram ser a relação molar co-catalisador/precursor catalítico, um fator determinante, sobretudo na atividade catalítica do sistema [86,87,88]

Para os sistemas Ziegler-Natta, destacam-se como co-catalisadores os complexo organoalumínios [27,76,89]. Portanto, serão apresentados os resultados dos estudos realizados sobre a reação compostos organoalumínios/complexos de metais de transição.

### 2.3.1 Estudos da Interação de Compostos Organoalumínio com Complexos de Metais de Transição

Nicolescu [86] estudou sistemas do tipo Ziegler-Natta em fase homogênea à base de  $V^{+5}$ ,  $Cr^{+3}$  e  $Co^{+3}$  empregando trietilalumínio ( $AlEt_3$ ) como co-catalisador. O autor procurou relacionar a razão  $Al/M$  com a atividade em promover a polimerização do acetileno. Nicolescu acompanhou a reação entre co-catalisador e precursor, variando a relação  $Al/M$ , por espectroscopia na região ultravioleta (U.V.) e medidas de condutividade elétrica das soluções. Os precursores catalíticos utilizados foram:  $VO(acac)_2$ ;  $Cr(acac)_3$  e  $Co(acac)_3$ . Foi observada uma forte dependência da atividade catalítica com a relação  $Al/M(acac)_n$ , sendo obtido, para os sistemas estudados, a maior atividade na polimerização do acetileno para  $Al/M = n$  ( $n =$  número de moléculas de acetilacetato coordenadas ao metal de transição).

Estudos espectroscópicos na região do U.V. mostraram, para esta relação  $Al/M$ , uma banda de absorção comum para os três sistemas, situada a 294nm. Neste comprimento de onda também observou-se, o maior coeficiente de extinção molar média ( $\epsilon$ ) para cada sistema. Segundo o autor, estas observações indicariam a formação de uma espécie ativa de estrutura semelhante para os três sistemas estudados.

Medidas de condutividade elétrica nas soluções destes sistemas em tolueno, apresentaram um máximo de condutividade para a relação  $Al/M(acac)_n = n$ , indicando a participação de espécies ionizadas na polimerização do acetileno por estes sistemas.<sup>10</sup>

Schmidt e colaboradores [88] também desenvolveram estudos acerca da interação entre trietilalumínio e complexos de metais de transição com ligantes do tipo  $\widehat{OO}$  (acetilacetatos). Os metais de transição estudados foram: Cr, Fe, Co, Ni e Pd. Os compostos  $M(acac)_n$  foram tratados com  $AlEt_3$  em meio a ciclohexano e/ou benzeno, sendo realizado um acompanhamento das reações, onde se variou a relação  $Al/M$ , por espectroscopia na região U.V. e medidas magnéticas. Verificou-se, para relações  $1 < Al/M < n$ , uma gradual transferência dos grupos acetilacetatos (acac) do metal para o átomo de alumínio, gerando, ao final da reação duas espécies:  $AlEt_2(acac)$  e  $Al(acac)_3$ . O aumento da quantidade de  $AlEt_3$  adicionado levou ao aumento na velocidade de formação destas espécies, sendo que para relações  $Al/M \geq n$  obteve-se unicamente  $AlEt_2(acac)$ , formado já nos primeiros minutos de reação, indicando um consumo dos complexos  $M(acac)_n$  e  $Al(acac)_3$  pelo  $AlEt_3$  adicionado em excesso.

Em todos os casos estudados, o metal de transição sofreu redução gradual pela ação do composto organoalumínio. O  $AlEt_3$  agiu como alquilante e redutor, sendo a força motriz destas reações a formação de complexos estáveis entre o átomo de alumínio e os ligantes acetilacetatos. A redução dos metais de transição ocorre após a alquilação seguindo mecanismos de transferência de hidrogênio intramoleculares culminando em uma eliminação redutiva que leva à formação de hidrocarbonetos saturados ou olefínicos e espécies metálicas reduzidas [88].

Uma observação importante foi feita no caso dos complexos  $Ni(acac)_2$  e  $Pd(acac)_2$ , para os quais foi observado a formação de um intermediário do tipo  $Et-M(acac)^{11}$  através de uma observação no espectro de U.V. em  $\lambda_{máximo} = 290\text{nm}$  em benzeno, quando empregou-se a relação  $Al/M = n$ . A atribuição desta banda, no caso do níquel foi realizada por comparação com o espectro apresentado pelo complexo  $Et-NiP(Cy)_3(acac)$  em benzeno, o qual exibiu uma absorção

---

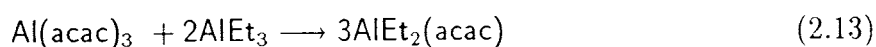
<sup>10</sup>Recentemente, Mel'nikov e colaboradores [90] observaram, também uma relação direta entre a condutividade elétrica e a atividade catalítica para um sistema á base de zircônio ( $ZrX_4-Al_2Cl_3(Et)_3$ ) ativo na oligomerização do eteno a  $\alpha$ -olefinas lineares na faixa  $C'_4-C'_{30}$ .

<sup>11</sup>Uma espécie  $EtNi(acac)$  foi proposta por Peuckert [91] como a responsável pela dimerização do eteno.

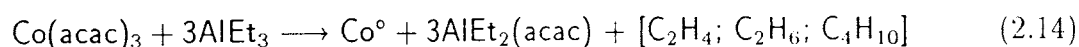
máxima no mesmo comprimento de onda. No caso do paládio, um intermediário do tipo Et-Pd(acac) foi proposto por analogia ao composto de níquel, atribuindo-lhe uma banda larga observada a 275-330nm.

Foi atribuído à espécie  $\text{AlEt}_2(\text{acac})$  a função de estabilizar os produtos metálicos formados à relações Al/M elevadas [88,89].

Goma e Kappenstein [89] desenvolveram um estudo detalhado a respeito da reação entre  $\text{AlEt}_3$  e  $\text{Co}(\text{acac})_3$  determinando, por espectroscopia nas regiões U.V. e I.V., todas as etapas envolvidas variando a relação Al/Co de 0 a 4. O acompanhamento por I.V.<sup>12</sup> revelou que, para um mesmo tempo de reação a espécie  $\text{AlEt}_2(\text{acac})$  forma-se (às expensas dos complexos  $\text{Al}(\text{acac})_3$  e  $\text{Co}(\text{acac})_3$  [88]) na medida em que se aumentava a razão Al/Co. Com vistas a estabelecer a origem do complexo  $\text{AlEt}_2(\text{acac})$ , testou-se a hipótese ( já lançada por Schmidt [88]) de uma reação direta entre o  $\text{Al}(\text{acac})_3$  e o  $\text{AlEt}_3$  obtendo-se, unicamente, o  $\text{AlEt}_2(\text{acac})$  conforme a equação (2.13) abaixo:



A reação estequiométrica total para a reação entre o  $\text{Co}(\text{acac})_3$  e o  $\text{AlEt}_3$ , segundo Goma e Kappenstein poderia ser escrita conforme a equação (2.14):



A espécie  $\text{Co}^\circ$  representa a formação de agregados metálicos<sup>13</sup> o qual seria responsável pela atividade catalítica exibida por este sistema. Da mesma forma como observaram Schmidt , Goma e Kappenstein atribuíram ao composto  $\text{AlEt}_2(\text{acac})$  o papel de estabilizante dos agregados de cobalto cataliticamente ativos.

---

<sup>12</sup>As bandas referêntes as espécies  $\text{Co}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Al}(\text{acac})_3$  e  $\text{AlEt}_2(\text{acac})$  correspondem ao estiramento  $\nu(\text{C}-\text{CH}_3)$  do ligante acetilacetonato verificando-se a: 1.282, 1.289 e 1.295,5  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

<sup>13</sup>Tyrlic [92] já havia proposto a formação de agregados de cobalto hidreto do tipo  $[\text{Co}_2\text{H}]_x$ , onde x é o grau de polimerização. Sendo x suficientemente pequeno, seria possível ter estes agregados em solução.

### 2.3.2 Oligomerização de $\alpha$ -Olefinas catalisada por Sistemas do tipo Ziegler-Natta formados por Complexos de Níquel e Alumínio

Bestian e Claus, no início da década de 60, desenvolveram um sistema à base de titânio e um halogeneto de alquilalumínio capaz de oligomerizar  $\alpha$ -olefinas na faixa C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> a oligômeros do tipo RR'C=CH<sub>2</sub>(vinilidenos) [82]. Entretanto, sistemas do tipo Ziegler-Natta em fase homogênea formados por um complexo de níquel(II) e um organoalumínio como co-catalisador na presença ou não de promotores (bases ou ácidos de Lewis) são os mais efetivos na oligomerização/isomerização de  $\alpha$ -olefinas (sobretudo eteno e propeno) [13,39,89,93].

Bogdanović, Spliethoff e Wilke, relataram os resultados obtidos na dimerização do propeno a 2,3-dimetilbuteno-1 (76% de seletividade) catalisada por um sistema composto por bromotrialkilfosfina( $\eta^3$ -alil)níquel(II) (1) e dicloreto de etilalumínio em clorobenzeno. A reação foi realizada a -55°C, obtendo-se uma atividade de 230 s<sup>-1</sup>. A temperaturas próximas à ambiente, esta atividade poderia ser extrapolada para 6,0×10<sup>4</sup> s<sup>-1</sup>, a qual seria da ordem encontrada para enzimas como, por exemplo, a catalase [94]<sup>14</sup>.

Recentemente, Masters e Brown desenvolveram um sistema catalítico à base de Ni(II) empregando ligantes quelatos do tipo  $\widehat{SS}$  (ditioacetilacetatos) (2) e cloreto de dietilalumínio como co-catalisador, extremamente ativo na oligomerização do eteno. Contrariamente ao sistema desenvolvido por Bogdanović e colaboradores, este sistema apresentou-se ativo mesmo a temperaturas pouco acima da ambiente ( $\approx 25^\circ\text{C}$ ), na qual foi possível medir uma atividade (frequência de rotação) de 1000 s<sup>-1</sup> [95].

A figura 2.35 apresenta as estruturas dos precursores catalíticos estudados por Bogdanović [94] (1) e Masters [95] (2).

#### 2.3.2.1 Oligomerização de $\alpha$ -Olefinas superiores ao Propeno

Baseando-se na comprovada reatividade dos sistemas Ziegler-Natta à base de complexos de níquel e compostos organoalumínio face à  $\alpha$ -olefinas, tomou-se como objetivo desta

---

<sup>14</sup>Bogdanović comunicou entretanto não ser possível medir esta atividade uma vez que o sistema mostrou-se instável à temperatura ambiente, decompondo-se .





Tabela 2.1: Sistemas Ziegler-Natta à base de níquel em fase homogênea ativos na oligomerização de  $\alpha$ -olefinas

$\alpha$ -olefinas	Sistemas Catalíticos	Produtos Principais	Referências Bibliográficas
C <sub>4</sub>	Ni(OAc) <sub>2</sub> /AlEt <sub>2</sub> Cl	Isoocteno(+ isododecenos)	[76]
C <sub>2</sub> -C <sub>18</sub>	Ni(acac) <sub>2</sub> /BR <sub>3</sub> <sup>a</sup>	Dímeros	[98]
C <sub>4</sub>	Ni(acac) <sub>2</sub> /AlEt <sub>2</sub> Cl/H <sub>2</sub> O	Dímeros ramificados	[85]
C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub>	NiCl <sub>2</sub> .PR <sub>3</sub> <sup>b</sup> /AlEt <sub>2</sub> Cl/H <sub>2</sub> O	Dímeros	[99]
C <sub>4</sub> -C <sub>6</sub>	Ni(acac) <sub>2</sub> /AlEt <sub>2</sub> OEt	Dímeros lineares(>75%)	[77]
C <sub>4</sub> -C <sub>6</sub>	Ni(diisobut) <sub>2</sub> <sup>c</sup>	Dímeros lineares(>70%)	[100]
C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub>	Ni(sacsac) <sub>2</sub> /AlR <sub>3-n</sub> <sup>d</sup> Cl	Dímeros	[97]

<sup>a</sup>R= alquila ou fenila <sup>b</sup>R= fenila ou butila <sup>c</sup>diisobut= diisobutirilmetano

<sup>d</sup>R = alquila

o sistema deve apresentar uma baixa reatividade em relação à isomerização da dupla ligação e percorrer a rota:  $M-C_1$ ,  $M-C_2$ , seletivamente em relação as demais possibilidades, de modo a produzir oligômeros lineares (ver figura 2.26).

### 2.3.3 Cooligomerização de $\alpha$ -Olefinas

Como se observa na tabela 2.1, os sistemas descritos apresentam uma seletividade pronunciada para a dimerização (além da isomerização, que ocorre sistematicamente nestes sistemas). A fim de se obter a fração oligomérica desejada, pode-se lançar mão do emprego de dois ou mais monômeros, obtendo-se dímeros e codímeros, principalmente. A proporção entre os monômeros pode, também ser ajustada de modo a controlar a seletividade em uma determinada fração desejada. Outra forma de controle dá-se pela introdução de  $\alpha$ -olefinas com reatividades diferentes face ao catalisador [101].<sup>16</sup>

Poucos exemplos importantes envolvendo a cooligomerização de  $\alpha$ -olefinas são conhecidos. Talvez o mais importante seja, o Processo Dimersol desenvolvido pelo Instituto Francês do Petróleo [101,102] no qual a cooligomerização do propeno e buteno-1 é catalisada por complexos de Ni(II) em presença de compostos organoalumínio, como já foi citado. Este processo e o processo SHOP, são os exemplos mais importantes do emprego tecnológico de sistemas catalíticos homogêneos na oligomerização de  $\alpha$ -olefinas.

Chauvin [101,102] e colaboradores estabeleceram a reatividade relativa entre os monômeros propeno e buteno-1. Os valores das constantes de velocidade  $k$  para as reações de dimerização ( $k_{nn}$ ) e codimerização ( $k_{mn}$ ) foram determinadas e resultaram em:

propeno + propeno:  $k_{33}=50,00$ ;

propeno + buteno-1:  $k_{34}=1,00$ ;

buteno-1 + buteno-1:  $k_{44}=0,02$ .

---

<sup>16</sup>Segundo Chauvin [101], a ordem crescente de reatividade de olefinas na faixa  $C_2$ - $C_4$  frente à espécie Ni-H seria: eteno  $\gg$  propeno  $>$  buteno-1  $>$  isobuteno.

A fração C<sub>7</sub> e C<sub>8</sub> olefínica, importante na produção de álcoois por oxidação tem sua presença comprometida face aos baixos valores de k obtidos para as constantes k<sub>34</sub> k<sub>44</sub>, respectivamente. Para se obter o máximo de seletividade para a fração C<sub>7</sub> (≈55%) foi necessário trabalhar-se com relações molares C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub> = 0,025, durante todo o processo [102].

Por outro lado as frações C<sub>7</sub> e C<sub>8</sub> exibiram boa linearidade, tornando-as adequadas à etapa oxo do processo Dimersol destinada à produção de álcoois<sup>17</sup>

## 2.4 Conclusão

Esta revisão bibliográfica mostrou a existência de diversos sistemas catalíticos, baseados ou não em complexos de metais de transição, capazes de oligomerizar de modo eficiente,  $\alpha$ -olefinas à produtos, predominantemente, ramificados.

As diversas aplicações tecnológicas de olefinas lineares na faixa C'<sub>8</sub>-C'<sub>16</sub> entretanto, exigem que se desenvolva processos em que estes produtos sejam majoritários. Neste sentido no entanto, pouco sucesso foi conseguido até hoje, sendo os casos onde se obteve melhores resultados, coincidentes com a utilização de sistemas do tipo Ziegler-Natta, baseados em complexos de níquel (tabela 2.1).

---

<sup>17</sup>O processo Dimersol produz, majoritariamente, isohexenos (85%) a partir do propeno; isoheptenos (47-50%) pela co-dimerização do propeno com o buteno-1 e isoocanos, pela dimerização do buteno-1.

## Capítulo 3

### Procedimento Experimental

O trabalho experimental foi conduzido empregando a técnica de Schlenk, utilizando de uma linha vácuo/argônio e um conjunto de recipientes e conexões em vidro, intercambiáveis permitindo manipulações integralmente sob atmosfera inerte [103].

Além de conduzir as sínteses e testes catalíticos sob atmosfera inerte, torna-se necessário, eliminar tanto quanto possível, a umidade e o oxigênio dissolvidos nos solventes e reagentes utilizados. Para isto, empregou-se como técnica de desaeração e secagem dos materiais líquidos, a destilação sob atmosfera inerte em presença do reagente dessecante adequado. Para os compostos sólidos utilizou-se, além das técnicas de purificação, como a recristalização, a secagem sob vácuo ( $\approx 10^{-5}$  bar) sob aquecimento controlado. Todos os materiais sólidos foram estocados sob atmosfera inerte após as etapas de purificação e secagem. Os líquidos foram estocados sob atmosfera inerte sobre agentes dessecantes e destilados na hora de sua utilização.

O gás inerte utilizado foi o argônio (Air Products, 99,997%) cujo cilindro encontrou-se conectado a uma linha de purificação de gases formada por uma torre de secagem, contendo peneira molecular (Merck, 3Å) e outra contendo um catalisador à base de óxidos de cobre e manganês (BASF, R3-11), destinado à remoção de oxigênio.

A tabela 3.1 apresenta uma listagem dos reagentes utilizados nas etapas de síntese e de testes catalíticos, bem como suas origens, purezas e técnicas de purificação adotadas.

A tabela 3.2 apresenta os solventes utilizados além de suas procedências, purezas e métodos de purificação.

Tabela 3.1: Listagem dos reagentes utilizados nas sínteses e testes catalíticos

Reagentes	Origem	Pureza e/ou Observações	Técnicas de Purificação
Trietilalumínio	Alkyl do Brasil	>99%	
Cloreto de dietilalumínio <sup>a</sup>	PPH	Solução a 20% em heptano	
Dietiletoalumínio <sup>b</sup>	LRC		
Cloreto de níquel hexahidratado	Riedel	97%	
Acetilacetona	Riedel	99,5%	
Acetato de sódio	Grupo Química	99%	
Bis(acetilacetonato) de níquel(II) <sup>b</sup>	LRC		Vácuo (10 <sup>-5</sup> bar), 8h, 80°C e recristalização em metanol
Ácido esteárico	Vetec	95%	
Ácido n-caprílico	Vetec	99,5%	
Bis(estearato) de níquel(II) <sup>b</sup>	LRC		Vácuo (10 <sup>-5</sup> bar), 5h, 80°C
Bis(octoato) de níquel(II) <sup>b</sup>	LRC		Vácuo (10 <sup>-5</sup> bar), 5h, 80°C
Hidróxido de sódio	Merck	97-98%	
Ácido clorídrico	Merck	36%	
Paládio sobre carbono	Merck	10% em Pd	
Hidrogênio	White Martins	99,95%	
Etanol	Merck	95%	Destilado sobre magnésio metálico
Tetrahydrofurano	Merck	>99,5%	Destilado sobre sódio metálico

<sup>a</sup> Fornecido pela PPH-Companhia de Polipropileno;

<sup>b</sup> Sintetizado no Laboratório de Reatividade e Catálise

Tabela 3.2: Solventes empregados nas etapas de sínteses e de testes catalíticos

Solvente	Origem	Pureza e/ou Observações	Técnicas de Purificação
Tolueno	Merck	>99,5%	Destilado sobre sódio metálico
Benzeno	Merck	>99,5%	Destilado sobre sódio metálico
Benzeno-d <sub>6</sub>	Merck	>99,5%	
Clorofórmio-d <sub>1</sub>	Merck	>99,5%	
Metanol	Grupo Química	>99,5%	

Na tabela 3.3 encontra-se as olefinas utilizadas como substratos e os padrões cromatográficos empregados na quantificação dos resultados.

### 3.1 Procedimentos Analíticos

#### 3.1.1 Cromatografia em Fase Gasosa

A cromatografia em fase gasosa foi empregada na determinação qualitativa e quantitativa dos produtos obtidos nas reações de oligomerização/cooligomerização dos substratos olefínicos utilizados bem como, dos produtos resultantes da hidrogenação de amostras destas reações. As metodologias empregadas nas determinações qualitativas e quantitativas foram:

**análises qualitativas:** adição de padrões cromatográficos, cujos tempos de retenção haviam sido previamente determinados nas mesmas condições analíticas adotadas para todas as análises;

**análises quantitativas:** interpolação em uma curva padrão construída a partir dos pontos de um gráfico, onde se relacionou as razões massa de um produto/ massa do padrão interno

Tabela 3.3: Substratos e padrões cromatográficos utilizados neste trabalho

Compostos	Origem	Pureza	Técnicas de Purificação
Buteno - 1 <sup>a</sup>	White Martins/Polisul	>98%	Condensado sobre peneira molecular, 3Å
Hexeno - 1 <sup>a</sup>	Aldrich	97%	Destilado sobre peneira molecular, 3Å
Octeno - 1 <sup>a</sup>	Aldrich	98%	Destilado sobre peneira molecular, 3Å
Ciclohexano <sup>b</sup>	Merck	>99,5%	Destilado sobre sódio metálico
Hexenos-2(cis + trans) <sup>c</sup>	Aldrich	>99%(34,4%cis e 65,6%trans) <sup>d</sup>	
Hexeno-3 trans <sup>c</sup>	Aldrich	>99%	
Deceno - 1 <sup>c</sup>	Aldrich	94%	
Dodeceno-1 <sup>c</sup>	Aldrich	95%	
Tetradeceno-1 <sup>c</sup>	Aldrich	92%	
Hexadeceno-1 <sup>c</sup>	Aldrich	94%	
Octadeceno-1 <sup>c</sup>	Aldrich	90%	

<sup>a</sup>substratos <sup>b</sup>padrão interno <sup>c</sup>padrões cromatográficos

<sup>d</sup>determinado por cromatografia em fase gasosa



(ciclohexano) e as respectivas relações de áreas obtidas como resposta da integração dos picos no cromatograma.

Esta curva pode ser expressa pela equação (3.1):

$$M_i/M_p = K_i \times A_i/A_p + C \quad (3.1)$$

onde:

$M_i$  = Massa de um produto;  $M_p$  = Massa do padrão interno;  $K_i$  = Fator de resposta;  
 $A_i$  = Área de um produto;  $A_p$  = Área do padrão interno e  $C$  = Parâmetro linear

As curvas padrão para cada olefina foram planejadas para cobrir os intervalos experimentais típicos para o valor da razão massa de olefina/massa de padrão interno. Procurou-se obter o valor médio do fator de resposta para cada olefina reagente ou produto dentro de um razão  $M_i/M_p = 0,5$  a 4. Estas curvas foram construídas pela análise cromatográfica de quatro amostras, onde as massas das olefinas e do padrão interno foram determinadas por pesagens em uma balança analítica com precisão até o centésimo de miligrama. Os valores de  $M_i/M_p$  para estas quatro amostras foram: 0,5; 1,0; 2,0 e 4,0.

Na tabela 3.4 estão representados os fatores de resposta, determinados por cromatografia em fase gasosa, para as  $\alpha$ -olefinas utilizadas como substrato e/ou produzidas neste trabalho. Admitiu-se que os fatores de resposta para os isômeros de cada fração seriam os mesmos para as respectivas olefinas terminais.

As análises foram realizadas em um cromatógrafo HP-5890A equipado com uma coluna SE-30 (metil-silicone) de 0,25mm de diâmetro interno ( $\phi$ ) e 23m de comprimento, conectada a um detector de ionização de chama sendo o sinal resultante processado por um integrador HP-3392A.

As condições operacionais foram as seguintes:

$$\text{Detector(FID)} \left\{ \begin{array}{l} \text{fluxo de H}_2 = 33\text{ml/min} \\ \text{fluxo de ar} = 400\text{ml/min} \\ \text{fluxo de N}_2 = 20\text{ml/min} \end{array} \right.$$

Tabela 3.4: Fatores de resposta obtidos experimentalmente para as olefinas utilizadas neste trabalho

Olefinas	Fator de Resposta <sup>a</sup> $K_i \pm \sigma$
buteno-1 <sup>b</sup>	1,00
hexeno-1	1,07 $\pm$ 0,02
octeno-1	1,06 $\pm$ 0,02
deceno-1	1,07 $\pm$ 0,02
dodeceno-1	1,13 $\pm$ 0,02
tetradeceno-1	1,17 $\pm$ 0,02
hexadeceno-1	1,18 $\pm$ 0,02

<sup>a</sup> obtido pela média aritmética de cinco análises para cada ponto da curva  $M_i/M_p \times A_i/A_p$ ;

<sup>b</sup> o fator de resposta para o buteno-1 não foi determinado dada as dificuldades técnicas de análise de compostos gasosos, sendo o valor aqui expresso, assumido arbitrariamente.

$$\text{Gás de arraste} \left\{ \begin{array}{l} \text{fluxo de N}_2 \quad \quad \quad = 1\text{ml/min} \\ \text{taxa de divisão de fluxo} = 61 \\ \text{fluxo de purga do septo} = 6\text{ml/min} \end{array} \right.$$

$$\text{Temperatura} \left\{ \begin{array}{l} \text{Injetor} \quad \quad \quad = 280^\circ\text{C} \\ \text{Detector} \quad \quad \quad = 280^\circ\text{C} \\ \text{Programação do forno} = \left\{ \begin{array}{l} P_1 = \left\{ \begin{array}{l} \text{Inicial} \quad \quad = 30^\circ\text{C}(5\text{min}) \\ \text{Aquecimento} = 20^\circ\text{C/min} \\ \text{Final} \quad \quad = 130^\circ\text{C}(1\text{min}) \end{array} \right. \\ P_2 = \left\{ \begin{array}{l} \text{Inicial} \quad \quad = 130^\circ\text{C} \\ \text{Aquecimento} = 20^\circ\text{C/min} \\ \text{Final} \quad \quad = 180^\circ\text{C}(8,5\text{min}) \end{array} \right. \end{array} \right. \end{array} \right.$$

### 3.1.2 Espectroscopia no Infravermelho

As análises dos produtos de síntese empregando a técnica de espectroscopia no infravermelho foram de natureza qualitativa. O espectrômetro utilizado foi um Perkin-Elmer 1430 Ratio Recording, sendo analisada a faixa espectral de  $600\text{ cm}^{-1}$  a  $4.000\text{ cm}^{-1}$ . Este equipamento oferece uma precisão de  $\pm 6\text{ cm}^{-1}$  para a faixa de  $2.000\text{ cm}^{-1}$  a  $4.000\text{ cm}^{-1}$  e de  $\pm 3\text{ cm}^{-1}$  na faixa de  $200\text{ cm}^{-1}$  a  $2.000\text{ cm}^{-1}$ . As frequências foram calibradas tomando-se como referência a banda em  $1.601\text{ cm}^{-1}$  de um filme padrão de poliestireno.

As amostras foram analisadas em células com janelas de cloreto de sódio sob forma de filme quando líquidas e em suspensão de Nujol<sup>®</sup> quando sólidas.

### 3.1.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Foi utilizada a ressonância magnética nuclear protônica (RMN-<sup>1</sup>H) para análises qualitativas e quantitativas dos produtos. Estas análises foram realizadas em um espectrômetro VARIAN VXR 200 sendo os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) expressos em partes por milhão (ppm) e calculado em relação ao pico do tetrametilsilano (TMS,  $\delta=0\text{ppm}$ ). ou do benzeno-d<sub>6</sub> ( $\delta=7,3\text{ppm}$ ).

As amostras instáveis ao ar foram preparadas e analisadas sob atmosfera de argônio. Os solventes deuterados utilizados nestes casos, foram previamente desaerados e estocados sob atmosfera de argônio.

### 3.1.4 Espectrometria de Massas

Utilizou-se como técnica de análise qualitativa, a cromatografia em fase gasosa associada a um espectrômetro de massas (CG/MS). O equipamento empregado era composto por um cromatógrafo HP 5890 conectado a um espectrômetro de massas HP 5988A sendo as fragmentações e os cromatogramas analisados com o auxílio de um computador HP 7946. O resultado da fragmentação de cada componente da mistura injetada no cromatógrafo era apresentado sob forma gráfica, onde as ordenadas representavam a intensidade ou abundância relativa daquele íon em relação ao pico de maior intensidade e as abcissas, a razão massa/carga do mesmo.

Os cromatogramas foram expressos graficamente, tendo como ordenadas o número de unidades de área e como abcissas o tempo de retenção de cada componente da mistura analisada. A cromatografia das amostras injetadas era feita em coluna tendo como fase estacionária um filme de metil-silicone (SE-30), de 12 metros de comprimento e 0,32 milímetros de diâmetro interno.

A programação de temperaturas do cromatógrafo foi a seguinte:

$$\text{Temperaturas} \left\{ \begin{array}{l} \text{Injetor} \quad \quad \quad = 250^{\circ}\text{C} \\ \text{Fonte Ionizadora} \quad = 250^{\circ}\text{C} \\ \text{Programação do Forno} = \left\{ \begin{array}{l} \text{inicial} \quad \quad = 30^{\circ}\text{C}(10\text{min}) \\ \text{aquecimento} = 15^{\circ}\text{C}/\text{min} \\ \text{final} \quad \quad = 250^{\circ}\text{C} (20\text{min}) \end{array} \right. \end{array} \right.$$

Cada componente, ao sair da coluna cromatográfica, entrava na câmara de ionização do espectrômetro de massas, mantida a 250°C, sendo bombardeado com um feixe eletrônico resultando em sua fragmentação sob forma de íons.

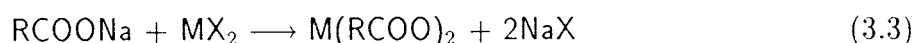
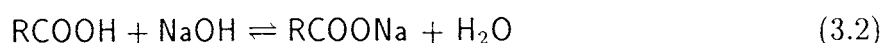
### 3.1.5 Espectrofotometria de Absorção Atômica

A espectrofotometria de absorção atômica foi empregada na determinação quantitativa de íons  $Al^{+3}$ , provenientes da hidrólise ácida de amostras das soluções dos complexos alquilalumínio utilizados. Foi utilizado o forno de grafite como meio ionizante, sendo todas as análises realizadas no Centro de Ecologia–U.F.R.G.S..

## 3.2 Sínteses e Caracterizações

### 3.2.1 Síntese do Bis(estearato) de Níquel(II)

O complexo bis(estearato) de níquel(II) foi sintetizado conforme as reações expressas a seguir (equações(3.2) e (3.3)), as quais representam um processo genérico para a síntese de “sabões metálicos” [104,105]:



$X = Cl^-; SO_4^{2-};$  etc.

Em um copo de becker de 300ml preparou-se uma solução saturada de  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  (17,7mmóis) em água destilada. Em seguida, adicionou-se a quantidade estequiométrica de ácido esteárico ( $C_{18}H_{36}O_2$ ) (35,4mmóis) dissolvido em 53ml de clorofórmio sob agitação. Após a perfeita homogeneização desta mistura, acrescentou-se uma solução contendo 35,4mmóis de NaOH dissolvidos em 20ml de água destilada.

Quando foi acrescentada a base (NaOH) ocorreu a precipitação do produto (bis(estearato) de níquel(II)). O produto foi lavado com água destilada em um funil de büchner de modo a remover os excessos dos reagentes de partida. O rendimento obtido, após a etapa de secagem à vácuo (ver tabela 3.1) foi de 85%.

O produto, depois de seco, teve seu ponto de fusão determinado resultando em uma temperatura média de fusão ( $T_m$ ) de 155,5°C.

Além do ponto de fusão para este complexo, realizou-se uma análise por espectroscopia na região do infravermelho comparando-se a evolução do espectro do ácido orgânico de partida (ácido esteárico) para o espectro do sal complexo de níquel conforme está apresentado na figura 3.1. A tabela 3.5 permite tal comparação observando-se as listagens das bandas referentes a cada um dos compostos acompanhados das respectivas atribuições.

Observando-se a figura 3.1 e a tabela 3.5 verifica-se que a região de  $1.707\text{ cm}^{-1}$  a  $1.400\text{ cm}^{-1}$ , referente aos estiramentos  $\nu(\text{C}=\text{O})$  e  $\nu(\text{C}-\text{O})$ , é a mais importante na comparação dos compostos em questão. Isto se deve à formação do complexo de níquel se dar pela coordenação de ambos os átomos de oxigênio do ácido orgânico ao metal, gerando um sistema quelato onde os elétrons  $\pi$ , que formavam a carbonila do ácido esteárico, encontrem-se deslocalizados. Portanto, com a formação do complexo, não se tem mais estiramentos do tipo  $\nu(\text{C}=\text{O})$  e  $\nu(\text{C}-\text{O})$  como se verificava na estrutura do ácido, mas sim um sistema de energia intermediária correspondendo a  $\nu(\text{C}\cdots\text{O})$ . Este estiramento apresenta-se como duas bandas largas correspondendo ao estiramento assimétrico em  $1.602\text{ cm}^{-1}$  a  $1.534\text{ cm}^{-1}$  e ao estiramento simétrico em  $1.465\text{ cm}^{-1}$  a  $1409\text{ cm}^{-1}$  situadas entre os estiramentos  $\nu(\text{C}=\text{O})$  e  $\nu(\text{C}-\text{O})$  como foi previsto.

A banda observada a  $1.707\text{ cm}^{-1}$  na figura 3.1 deve-se, provavelmente, à presença de carbonilas referentes ao ácido esteárico não convertido misturado ao sal quelato de níquel.

### 3.2.2 Síntese do Bis(octoato) de Níquel(II)

A síntese deste complexo foi realizada da mesma forma que a síntese do bis(estearato) de níquel(II) exceto pela utilização do ácido *n*-caprílico (ácido *n*-octanóico -  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ ) como reagente (ver tabela 3.1)[104]. Empregou-se as mesmas quantidades molares para os reagentes de modo a satisfazer as equações 3.2 e 3.3. O rendimento obtido para o produto seco à vácuo foi de 33% e seu ponto de fusão médio de  $278^\circ\text{C}$  (sendo  $T_i=275^\circ\text{C}$  e  $T_f=280^\circ\text{C}$ ).

A análise dos espectros de I.V. do ácido *n*-caprílico e do bis(octoato) de níquel ( $\text{Ni}(\text{oct})_2$ ) reunidos na figura 3.2 e dos dados referentes a eles constantes na tabela 3.6, mostra a formação de um complexo do tipo quelato pela reação do sal de níquel(II) com o ácido *n*-caprílico uma vez que se observa o deslocamento da banda de estiramento da carbonila do ácido orgânico

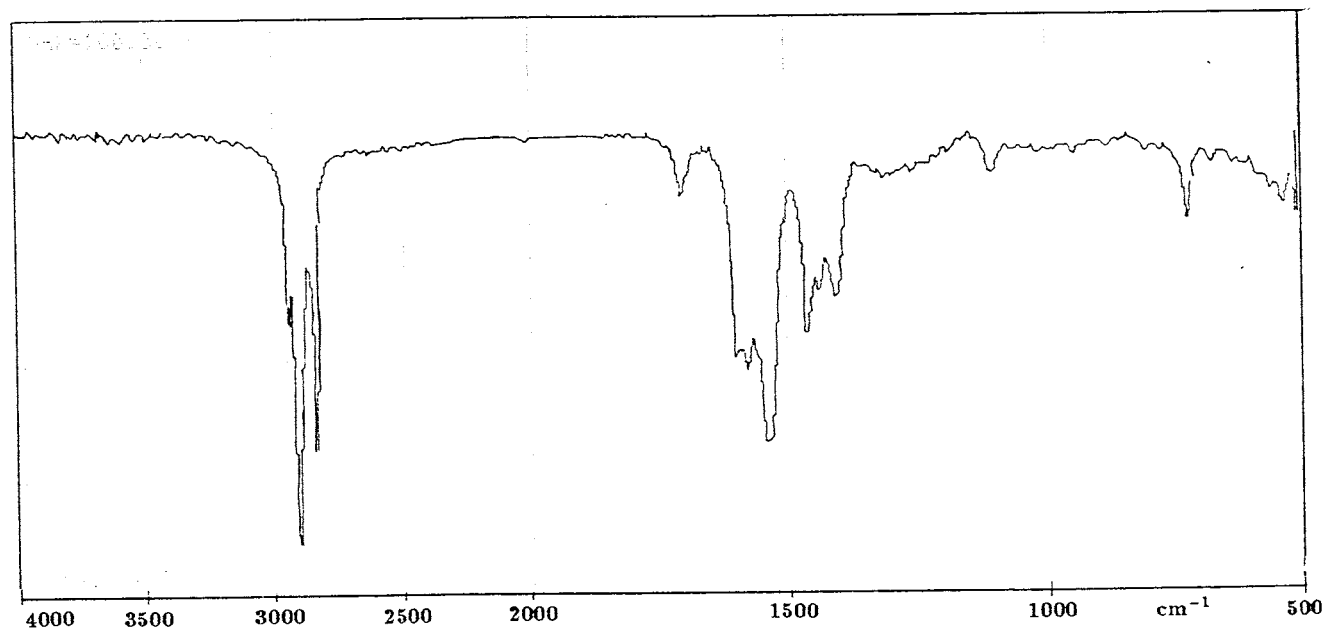
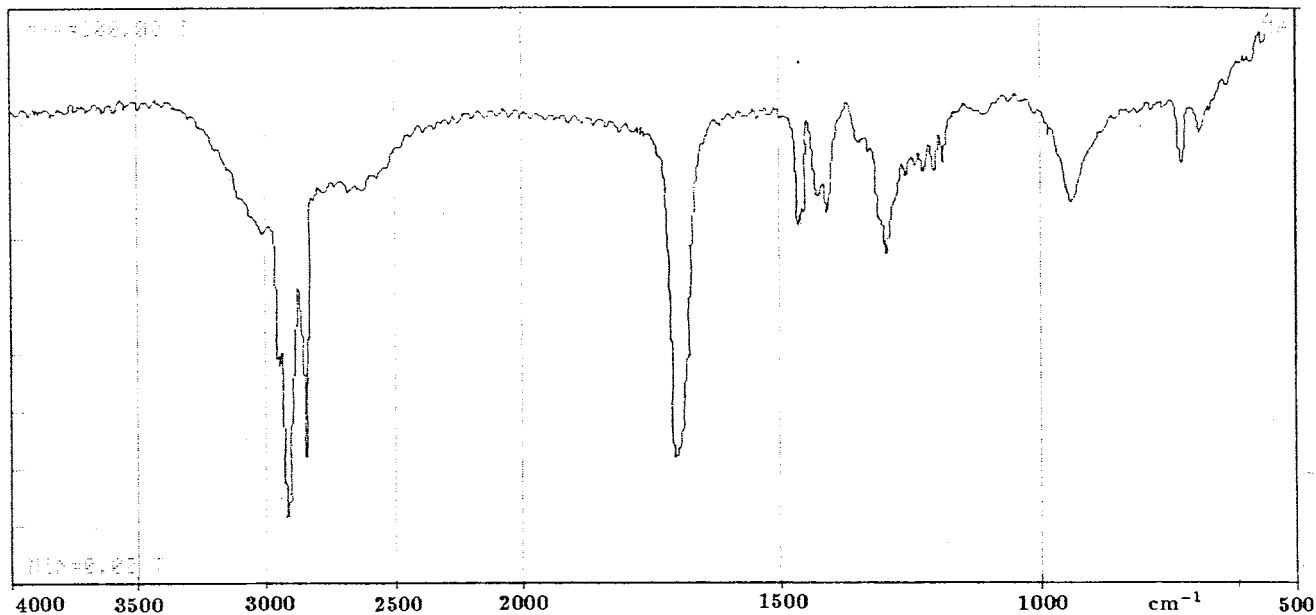


Figura 3.1: Espectros no infravermelho do ácido esteárico (nujol) e do bis(estearato) de níquel(II) (nujol)

Tabela 3.5: Atribuição dos espectros no infravermelho apresentados na figura 3.1

Ácido Esteárico			Bis(estearato) de Níquel(II)	
Experimental cm <sup>-1</sup>	Observado[106] cm <sup>-1</sup>	Atribuição[107]	Experimental cm <sup>-1</sup>	Atribuição[107,108]
3.300-2.500		$\nu(\text{O-H})$		
2.953	2.955		2.949	
2.918	2.917	$\nu(\text{C-H})$	2.912	$\nu(\text{C-H})$
2.846	2.850		2.845	
1.701	1.703	$\nu(\text{C=O})^a$	1.707 <sup>b</sup>	$\nu(\text{C=O})^b$
1.461	1.464	$\delta(\text{C-H})$	1.602	
1.428	1.431	$\delta(\text{C-O-H})^a$	1.579	$\nu_{\text{assim.}}(\text{C}\cdots\text{O})$
1.409	1.410	$\delta(\text{C-O-H})^a$	1.534	
1.294	1.289	$\nu(\text{C-O-H})^a$	1.465	
940	940	$\pi(\text{O-H})^a$	1.441	$\nu_{\text{sim.}}(\text{C}\cdots\text{O})$
			1.409	

<sup>a</sup>característica da presença de estrutura dimérica;

<sup>b</sup>corresponde à carbonila de ácido orgânico presente como impureza no sal de níquel sintetizado.



Tabela 3.6: Atribuição dos espectros no infravermelho apresentados na figura 3.2

Ácido n-caprílico			Bis(octoato) de Níquel(II)	
Experimental cm <sup>-1</sup>	Observado[106] cm <sup>-1</sup>	Atribuição[107,108]	Experimental cm <sup>-1</sup>	Atribuição[107,108]
3.500-2.500	3.500-2.400	$\nu(\text{O-H})$	3.750-3.100 <sup>b</sup>	$\nu(\text{O-H})^b$
2.951	2.958			
2.922	2.930	$\nu(\text{C-H})$		
2.852	2.858		1.561	$\nu_{sim.}(\text{C}\cdots\text{O})$
1.705	1.712	$\nu(\text{C=O})^a$		
1.461	1.457	$\delta(\text{C-O-H})^a$	1.459	
1.412	1.412	$\delta(\text{C-O-H})^a$	1.413	$\nu_{assim.}(\text{C}\cdots\text{O})$
1.274	1.277	$\nu(\text{C-O-H})^a$	1.375	
1.231	1.232	$\nu(\text{C-O-H})^a$		
938	937	$\pi(\text{O-H})^a$		

<sup>a</sup>característica da presença de estrutura dimérica;

<sup>b</sup>corresponde ao estiramento  $\nu(\text{O-H})$  de moléculas água de hidratação.

para uma região de mais baixa energia (de 1.705 cm<sup>-1</sup> para 1561-1413 cm<sup>-1</sup>). O espectro no infravermelho do complexo de níquel não apresenta bandas na região de carbonilas, o que indica a ausência do ácido de partida no produto final. A banda larga centrada em 3.400 cm<sup>-1</sup> revela a existência de moléculas de água de hidratação presentes mesmo após a etapa de secagem do produto.

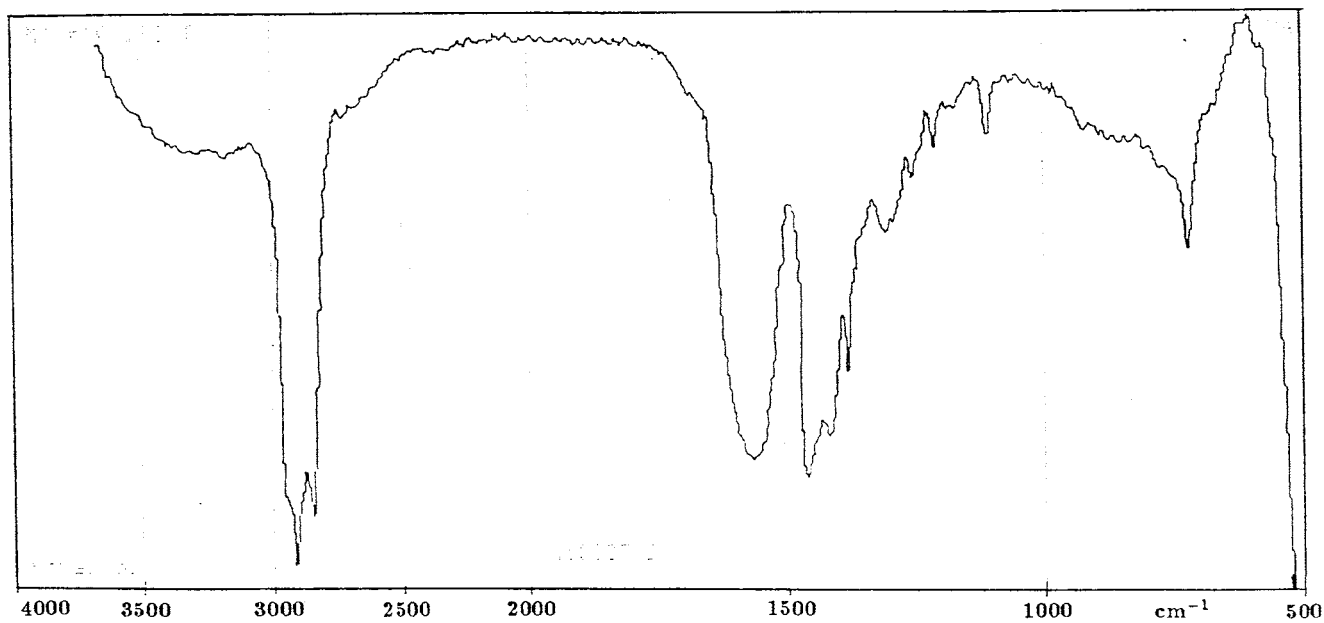
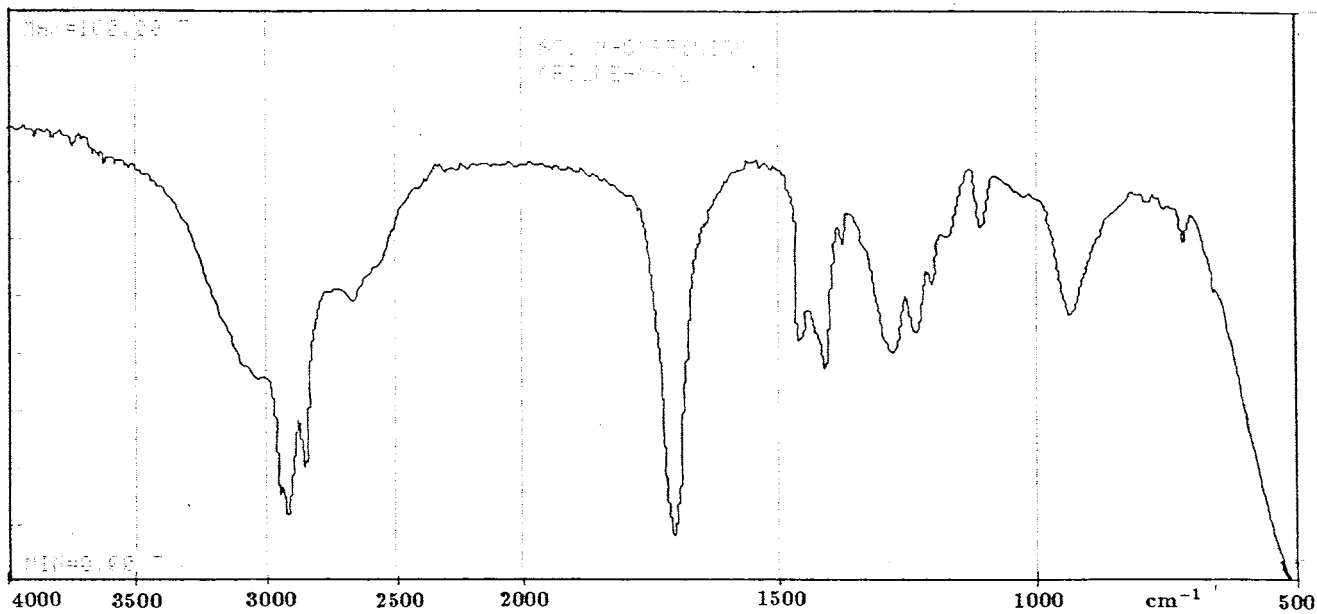


Figura 3.2: Espectros no infravermelho do ácido n-caprílico (filme líquido) e do sal de níquel,  $\text{Ni}(\text{oct})_2$  (nujol).

### 3.2.3 Síntese do Bis(acetilacetato) de Níquel(II)

O bis(acetilacetato) de níquel(II) ( $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ) foi sintetizado segundo o método desenvolvido por Pawlikowski[109]. Neste método, adicionou-se a uma solução de 0,25 mols em  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em 250ml de água destilada uma solução contendo 0,5 mols de acetilacetona em 100ml de metanol sob agitação vigorosa. A esta mistura, adicionou-se então, 0,5 mols de acetato de sódio dissolvidos em 150ml de água destilada. Esta mistura foi aquecida por, aproximadamente, 15 minutos em uma placa de aquecimento sob agitação magnética, sendo, posteriormente, resfriada à temperatura ambiente e colocada em um refrigerador onde permaneceu por 24 horas a fim de obter a cristalização do  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ .

Os cristais obtidos foram filtrados em um funil de büchner, lavados com água e recristalizados de uma solução em metanol. Após a recristalização estes cristais foram submetidos a secagem a vácuo ( $10^{-5}$  bar) sob aquecimento por um banho de óleo a  $80^\circ\text{C}$  por, no mínimo, 8 horas.

O  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  assim obtido e purificado, apresentou uma coloração verde intensa o que caracteriza o produto livre de moléculas de água de hidratação. Este complexo de níquel facilmente se hidrata coordenando duas moléculas de água por molécula de complexo gerando o  $\text{Ni}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . A coordenação das moléculas de água leva a uma mudança na coloração do sal, que passa de verde intenso a um azul-esverdeado (azul-turquesa).<sup>1</sup>

A figura 3.3 apresenta os espectros da acetilacetona e do  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  na região do infravermelho a fim de permitir a comparação direta entre reagente e produto respectivamente. Observando-se os dois espectros verifica-se o desaparecimento dos estiramentos simétrico e assimétricos na região de carbonilas, típico de  $\beta$ -dicetonas, e o surgimento de bandas intensas na região de  $1.600\text{ cm}^{-1}$  a  $1.400\text{ cm}^{-1}$ , onde se verificam estiramentos do tipo  $\nu\text{C}=\text{O}$  e bandas de combinação  $\nu\text{C}=\text{C} + \nu\text{C}=\text{O}$ , características da formação de um complexo do tipo quelato.

---

<sup>1</sup>O  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  existe no estado sólido e em solução ( $T < 200^\circ\text{C}$ ) sob a forma de um trímero, possuindo um caráter paramagnético em virtude da simetria octaédrica em que se encontram os átomos de níquel. No estado gasoso e em solução acima de  $200^\circ\text{C}$ , este complexo apresenta-se de coloração vermelha e exibe um caráter diamagnético, o que está relacionado com a estrutura monomérica de simetria quadrado-plana ( $D_{2h}$ ). O abaixamento da temperatura e/ou a presença de moléculas coordenantes levam à simetria octaédrica e, portanto, ao caráter paramagnético. [110,111,112]

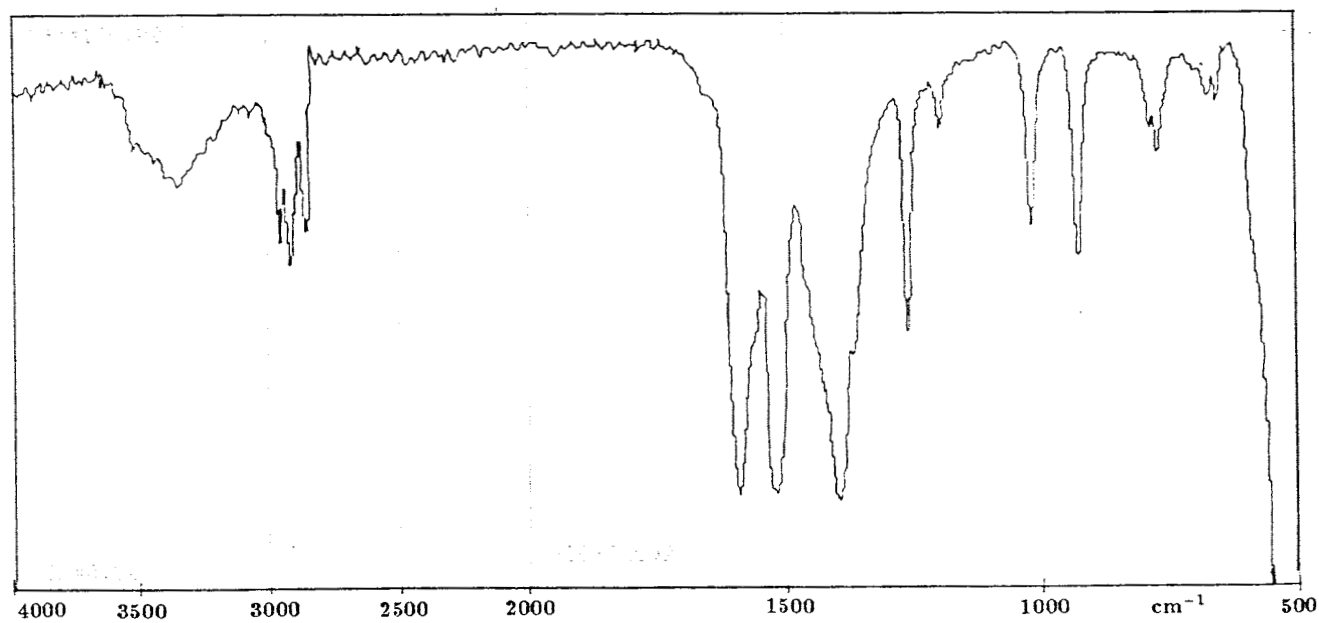
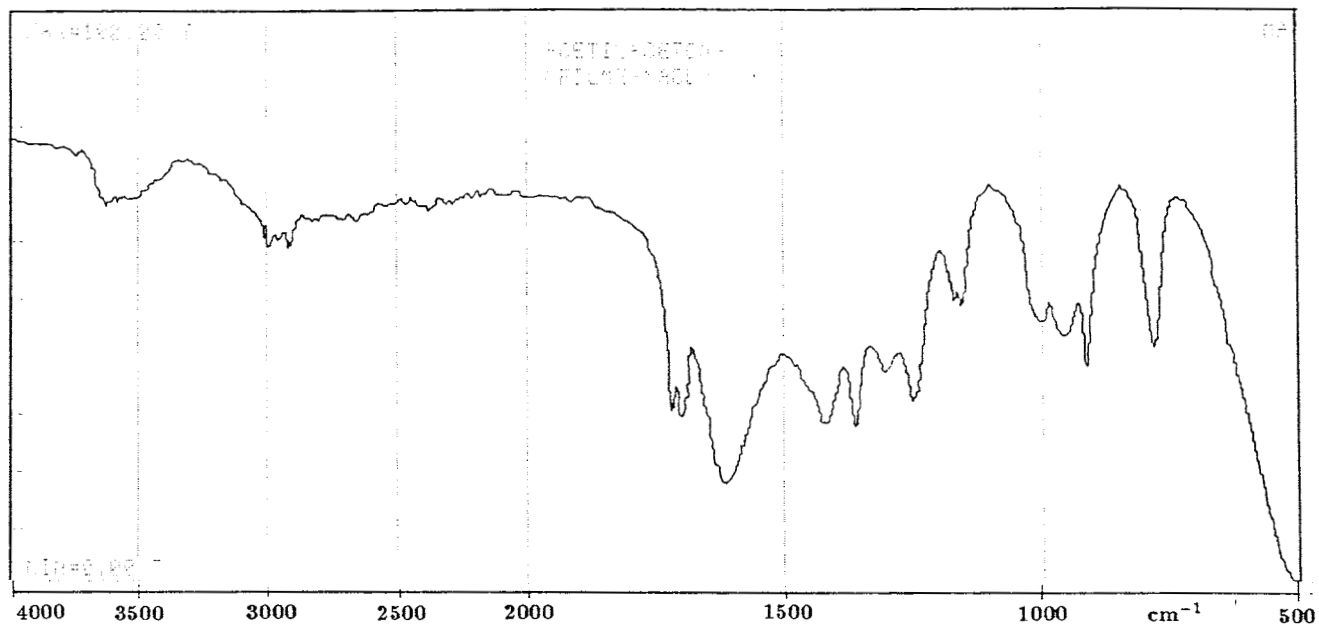


Figura 3.3: Espectros no infravermelho da acetilacetona (filme líquido) e do sal complexo de níquel,  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  (nujol)

A atribuição destes espectros pode ser observada na tabela 3.7.

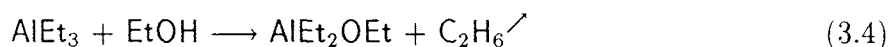
### 3.2.4 Síntese do Dietiletoxicialumínio

O dietiletoxicialumínio ( $\text{AlEt}_2\text{OEt}$ ) foi sintetizado por alcoólise parcial do trietilalumínio, partindo-se de soluções em tolueno de trietilalumínio e etanol seco e desaerado.

Esta técnica de síntese (alcoólise parcial) de compostos alquilalcoxicialumínio foi utilizada por Kissin e colaboradores [65,68]. Entretanto, como estes autores não descreveram em detalhe o procedimento experimental completo foi necessário desenvolver-se uma metodologia de síntese adaptada à utilização das técnicas de Schlenk.

Em um tubo de Schlenk de 300ml sob argônio, adicionou-se 17,6ml de tolueno. Em seguida transferiu-se, com o auxílio de uma seringa com uma válvula esfera ("stopcock"), uma quantidade equivalente a  $8,3 \times 10^{-3}$  mols de trietilalumínio puro para o tubo de schlenk contendo o tolueno.

Em um funil de adição contendo um tubo equalizador de pressão previamente purgado com argônio, adicionou-se 17,6ml de tolueno seco e purificado da maneira anteriormente descrita e  $8,3 \times 10^{-3}$  mols de etanol. A solução presente no tubo de schlenk foi, então, resfriada com um banho de acetona/nitrogênio líquido ( $\approx -55^\circ\text{C}$ ) sob agitação magnética. Após o equilíbrio térmico ser atingido, procedeu-se a adição da solução de etanol a uma velocidade de, aproximadamente, 1 gota/5 segundos ( $0,2 \text{ gotas} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Durante o processo de adição observou-se a liberação de gás, constituído, segundo Pasykiewicz e colaboradores [32], de etano e eteno. A equação (3.4) mostra a reação de alcoólise parcial do trietilalumínio:



#### 3.2.4.1 Análise Quantitativa por Espectrofotometria de Absorção Atômica

O complexo organoalumínio sintetizado teve seu conteúdo em alumínio quantificado por espectrofotometria de absorção atômica, empregando-se forno de grafite como meio ionizante. O complexo foi hidrolisado por ataque ácido empregando-se HCl em solução 0,1N. Em um frasco erlenmeyer de 250ml, adicionou-se, com uma pipeta volumétrica, 20 ml da solução de ácido

Tabela 3.7: Atribuição dos espectros no infravermelho apresentados na figura 3.3

Acetilacetona			Bis(acetilacetonato) de Níquel(II)		
Experimental cm <sup>-1</sup>	Observado[106] cm <sup>-1</sup>	Atribuição[107,113]	Experimental cm <sup>-1</sup>	Observado[106] cm <sup>-1</sup>	Atribuição[107,108]
3.626		$\nu(\text{O-H})^a$	3.355		$\nu(\text{O-H})^c$
2.997		$\nu(\text{C-H})_{(\text{CH}_3)}$	2.947		
2.915		$\nu(\text{C-H})_{(\text{CH}_3)}$	2.918		$\nu(\text{C-H})_{(\text{CH}_3)}$
			2.847		
1.724 <sup>b</sup>	1.729 <sup>b</sup>	$\nu(\text{C=O})_{sim.}^b$			
1.705 <sup>b</sup>	1.710 <sup>b</sup>	$\nu(\text{C=O})_{assim.}^b$			
1.618 <sup>a</sup>	1.620	$\nu(\text{C}\equiv\text{O}) +$ $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$			
			1.592	1.593	$\nu(\text{C}\equiv\text{C}) +$ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$
1.414	1.420	$\delta(\text{C-H})_{\text{CH}_2}$	1.516	1.514	$\nu(\text{C}\equiv\text{O}) +$ $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$
1.359	1.362	$\delta(\text{C-H})_{\text{CH}_3}$	1.458	1.463	$\delta(\text{C-H}) +$ $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$
1.246	1.250	$\nu(\text{C-CH}_3) +$ $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	1.450		
957	959		1.392	1.401	$\delta(\text{CH}_3)$
915	915	$\nu(\text{C}\equiv\text{C}) +$ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	1.259	1.260	$\nu(\text{C-CH}_3) +$ $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$
			1.198		$\delta(\text{CH}) +$ $\nu(\text{C-CH}_3)$
			1.017	1.017	$\nu(\text{C}\equiv\text{C}) +$ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$
			928	924	$\pi(\text{CH}_3-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C} \end{smallmatrix})$
782	781	$\pi(\text{C-H})$	770	773	$\pi(\text{C-H})$

<sup>a</sup>bandas características da formação de pontes de hidrogênio intramolecular devido à presença de equilíbrio ceto-enólico; <sup>b</sup>corresponde a interação de duas carbonilas de uma  $\beta$ -dicetona na forma *ceto*, ligadas a um átomo comum; <sup>c</sup>banda de estiramento  $\nu(\text{O-H})$  relativa à moléculas de água coordenadas ao níquel.

clorídrico e 20 ml de ciclohexano. Posteriormente, adicionou-se 1 ml da solução do complexo de alumínio em tolueno, com o auxílio de uma seringa sob argônio, sobre a fase superior, composta pelo ciclohexano. A reação de hidrólise começou logo após a adição da solução do  $\text{AlEt}_2\text{OEt}$  ocorrendo, de forma controlada, na interface: fase orgânica/fase aquosa. Após  $\approx 5$  minutos passados da adição do composto de alumínio, procedeu-se o aquecimento ( $\approx 60^\circ\text{C}$ ) sob agitação da mistura, utilizando-se uma placa de aquecimento/agitação magnética, por 20 minutos. Com a solução resfriada à temperatura ambiente, recolheu-se duas alíquotas de 1 ml da fase aquosa a qual foi enviada para análise por absorção atômica.

O resultado da análise indicou a existência de 268 ppm de íons  $\text{Al}^{+3}$  em 1 ml da fase aquosa da reação de hidrólise. Calculando-se para a solução de  $\text{AlEt}_2\text{OEt}$  original, obteve-se 0,20 M de concentração deste complexo organometálico.

### 3.3 Testes Catalíticos

A etapa de testes catalíticos teve dois objetivos principais:

1. estudar a reatividade dos complexos de níquel sintetizados juntamente com os compostos organoalumínio já mencionados, procurando obter o melhor sistema catalítico em fase homogênea para a produção de olefinas lineares na faixa  $\text{C}_8\text{-C}_{16}$  por oligomerização/cooligomerização de  $\alpha$ -olefinas;
2. aplicar um método de otimização empírica a fim de otimizar as variáveis experimentais eleitas para o melhor sistema encontrado na primeira etapa.

A estratégia utilizada para atingir o primeiro objetivo foi estudar a reatividade dos complexos de níquel:  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ;  $\text{Ni}(\text{est})_2$ ; e do  $\text{Ni}(\text{oct})_2$  com os compostos alquilalumínio:  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ ;  $\text{AlEt}_3$ ;  $\text{AlEt}_2\text{OEt}$  em reação frente a uma  $\alpha$ -olefina tomada como modelo. Dentre as  $\alpha$ -olefinas estudadas o hexeno - 1 foi escolhido como modelo dada a facilidade de manipulação e reconhecida reatividade frente a sistemas análogos [77].

Além de buscar a melhor composição qualitativa em termos de precursor e co-catalisador para o sistema catalítico do tipo Ziegler-Natta, procurou-se, também, encontrar a relação  $\text{Al/Ni}$

mais favorável. A temperatura de reação neste primeiro momento foi mantida a 50°C, conforme indicaram estudos anteriores [101].

Na segunda etapa procurou-se otimizar a reatividade do melhor sistema catalítico encontrado na primeira fase em relação à cooligomerização das  $\alpha$ -olefinas acima referidas. Nesta etapa, estudou-se os efeitos da composição da mistura das  $\alpha$ -olefinas substrato sobre as grandezas reacionais descritas a seguir. O plano de experimentos adotado (Simplex Modificado) considerou, além da variável composição do substrato, a temperatura e a relação Al/Ni.

### 3.3.1 Grandezas Reacionais

Os resultados dos testes catalíticos foram expressos nas seguintes grandezas reacionais:

$$\text{Taxa de Conversão (CONV\%): } \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\%$$

onde:

$A_0$  = quantidade do substrato no início da reação

$A$  = quantidade do substrato no final da reação

$A_0 - A$  = quantidade de substrato convertido

$$\text{Seletividade (SEL\%): } \frac{B}{A_0 - A} \times 100\%$$

onde:

$B$  = quantidade de produto B produzido

Quando o produto B constituiu-se em isômeros, a seletividade (SEL%) chamou-se de taxa de isomerização (ISO%) e, quando B substituiu os oligômeros produzidos, a seletividade representou a taxa de oligomerização (OLIG%).

$$\text{Rendimento (R\%): } \text{CONV\%} \times \text{SEL\%} = \frac{B}{A_0 \times 100} \%$$

$$\text{Número de Rotação (N.R.): } \frac{n(A_0 - A)}{n_{c.a.}}$$



onde:

$n(A_0 - A)$  = número de mols de A convertidos

$n_{c.a.}$  = número de mols de centros ativos

Taxa de Linearidade (LIN%):  $\frac{n(ISO_{linear})}{n_T} \times 100\%$

onde:

$n(ISO_{linear})$  = número de mols de isômero linear de uma fração

$n_T$  = número de total de mols de uma fração

Frequência de Rotação (F.R.):  $\frac{N.R.}{tempo}$

### 3.3.2 Descrição de uma Reação de Oligomerização Típica

As reações de oligomerização/cooligomerização das  $\alpha$ -olefinas: buteno - 1; hexeno - 1; octeno - 1, que compõem os testes catalíticos acima referidos, foram realizadas sob atmosfera de argônio em um reator de vidro com 100ml de volume interno, sob agitação por meio de uma barra magnética e termostalizadas por imersão do reator em um banho termostático ( $T \pm 0,5^\circ C$ ).

Em uma reação típica, pesou-se a quantidade equivalente a 0,23 mmols de um complexo de níquel sob argônio, dentro de um tubo de schlenk apropriado. Este complexo de níquel foi dissolvido em 10ml de tolueno recentemente destilado e transferido com o auxílio de uma seringa, para o reator previamente purgado por ciclos vácuo/argônio.

O reator, contendo a solução do precursor catalítico em tolueno e a barra de agitação magnética, foi pesado sendo tomado este peso como zero da balança. Em seguida, estando o reator novamente conectado à linha de vácuo/gás inerte, adicionou-se 1,3ml de ciclohexano (padrão interno), à solução contida no reator. O sistema foi pesado a fim de obter-se a massa de padrão interno ( $\approx 1g$ ) levando-se em consideração o zero anteriormente estabelecido.

Procedendo-se de forma análoga adicionou-se 57,5 mmols da  $\alpha$ -olefina ou mistura das  $\alpha$ -olefinas mencionadas, com o auxílio de uma seringa sob argônio. Da mesma forma a quantificação do substrato foi realizada por pesagem.

Previamente a sua adição ao sistema reacional, as  $\alpha$ -olefinas foram destiladas (quando líquidas) sobre peneira molecular e sob argônio. No caso do buteno - 1, este foi condensado sob argônio para um tubo de schlenk, resfriado com um banho de acetona/nitrogênio líquido ( $\approx - 55^{\circ}\text{C}$ ), fechado com um septo de borracha.

A transferência do buteno - 1 condensado para o reator foi feita com uma seringa resfriada sob argônio. Após a preparação da solução contendo o precursor catalítico, o solvente de reação, o padrão interno e o substrato olefínico, resfriou-se o reator com um banho de acetona/nitrogênio líquido mantendo-o conectado à linha de vácuo/argônio e, sob agitação vigorosa, adicionou-se o complexo organoalumínio. Ao término da adição do co-catalisador, o reator foi fechado hermeticamente e imerso no banho termostático a  $50^{\circ}\text{C}$ . A reação foi conduzida por 25 horas sendo, ao final, resfriada e analisada por cromatografia em fase gasosa.

### 3.3.3 Cálculos para o Balanço de Massas

A distribuição das  $\alpha$ -olefinas nas diversas frações produzidas pode ser obtida pelo cálculo do balanço de massas para o respectivo experimento. Estes cálculos foram fundamentais na determinação das grandezas de reação, sobretudo na determinação da taxa de isomerização do octeno - 1, uma vez que os isômeros de posição desta  $\alpha$ -olefina apresentaram a mesma faixa de tempo de retenção que os produtos da dimerização do buteno - 1, na análise cromatográfica.

Serão apresentados os cálculos para a execução do balanço de um experimento de cooligomerização genérico, seguido de um exemplo onde foram aplicados a uma reação típica deste trabalho.

Os cálculos do balanço de massas para uma reação de cooligomerização foram subdivididos em três etapas:

1. Determinação das massas de todos os componentes da mistura reacional por cromatografia em fase gasosa, empregando-se os procedimentos já descritos.
2. Determinação da origem dos produtos reacionais conforme a tabela 3.8.
3. Execução do cálculo de distribuição em massa das  $\alpha$ -olefinas substrato nas frações as

Tabela 3.8: Origem dos produtos reacionais para a cooligomerização das  $\alpha$ -olefinas buteno - 1/hexeno - 1/octeno - 1

Produtos	Reação de Origem
butenos internos ( $C'_4$ )	isomerização do $C'_{\alpha-4}$
hexenos internos ( $C'_6$ )	isomerização do $C'_{\alpha-6}$
octenos internos ( $C'_8$ )	isomerização do $C'_{\alpha-8}$
	$C'_{\alpha-4} + C'_{\alpha-4}$
decenos ( $C'_{10}$ )	$C'_{\alpha-4} + C'_{\alpha-6}$
dodecenos ( $C'_{12}$ )	$C'_{\alpha-4} + C'_{\alpha-4} + C'_{\alpha-4}$
	$C'_{\alpha-4} + C'_{\alpha-8}$
	$C'_{\alpha-6} + C'_{\alpha-6}$
tetradecenos ( $C'_{14}$ )	$C'_{\alpha-6} + C'_{\alpha-8}$
hexadecenos ( $C'_{16}$ )	$C'_{\alpha-8} + C'_{\alpha-8}$
	$C'_{\alpha-4} + C'_{\alpha-4} + C'_{\alpha-4} +$
	$C'_{\alpha-4}$

quais correspondem (tabela 3.8)

Foram adotadas rotinas de cálculo diferentes para se efetuar o balanço de massas das reações cooligomerização, de acordo com a composição em buteno-1 do substrato.

Este procedimento foi necessário dada a presença significativa de produtos de trimerização ( $C'_{12}$ ) e tetramerização ( $C'_{16}$ ) do buteno - 1 quando em excesso relativo ao hexeno - 1 e octeno - 1.

Antes da apresentação dos cálculos é necessário se fazer algumas definições:

$mC'_{\alpha-i} \rightarrow \text{olig}$ : massa da  $\alpha$ -olefina com  $i$  átomos de carbono, convertida em oligômeros;

$mC'_{\alpha-i} \rightarrow \text{isom}$ : massa da  $\alpha$ -olefina com  $i$  átomos de carbono, convertida em isômeros;

$mC'_{\alpha-i} \rightarrow \text{conv}$ : massa da  $\alpha$ -olefina com  $i$  átomos de carbono, convertida;

$mC'_{\alpha-i} \rightarrow C'_j$ : massa da  $\alpha$ -olefina com  $i$  átomos de carbonos, convertida em uma olefina com  $j$  átomos de carbono;

$mC'_{\alpha-i} \rightarrow C'_j \text{co-dim}$ : massa da  $\alpha$ -olefina com  $i$  átomos de carbonos, convertida em uma olefina com  $j$  átomos de carbono por co-dimerização;

$mC'_{\alpha-i} \rightarrow C'_j \text{trim}$ : massa da  $\alpha$ -olefina com  $i$  átomos de carbonos, convertida em uma olefina com  $j$  átomos de carbono por trimerização;

$mC'_{\alpha-i} \rightarrow C'_j \text{tetram}$ : massa da  $\alpha$ -olefina com  $i$  átomos de carbonos, convertida em uma olefina com  $j$  átomos de carbono por tetramerização;

$mC'_{\alpha-i} \leftrightarrow C'_{\alpha-i}$ : massa da  $\alpha$ -olefina com  $i$  átomos de carbonos, convertida em oligômeros isomonoméricos;

$nC'_k$ : número de mols da olefina com  $k$  átomos de carbono;

$\overline{MC}'_{\alpha-i}$ : massa molar de uma  $\alpha$ -olefina com  $i$  átomos de carbono.

### 3.3.3.1 Cálculos do balanço de massas para reações de composição equimolar entre as $\alpha$ -olefinas reagentes

Nos casos onde a composição do substrato foi equimolar em  $\alpha$ -olefinas reagentes, considerou-se as reações de isomerização, dimerização e co-dimerização, como as únicas fontes de produtos.

Para iniciar o balanço de massas de uma reação de cooligomerização procurou-se fazê-lo partindo-se de uma das  $\alpha$ -olefinas. Escolheu-se o hexeno-1 como ponto de partida uma vez que se pode determinar, de forma segura, a sua distribuição entre os diversos produtos. Observando-se a tabela 3.8 constata-se que o hexeno-1 distribui-se em isômeros de posição, facilmente determinados por cromatografia em fase gasosa, nas frações  $C'_{10}$  e  $C'_{14}$ , nas quais sua participação pode ser determinada com exatidão uma vez que estes oligômeros apresentam apenas uma reação de origem cada, e na fração  $C'_{12}$ . A massa de hexeno-1 presente nesta última fração constitui-se na única incógnita, devido a existência de duas reações preparativas deste produto (não considerando a trimerização do buteno-1). Por cromatografia em fase gasosa pode-se obter a massa de hexeno-1 convertido e a massa de isômeros formados a partir desta  $\alpha$ -olefina. Fazendo-se a diferença destes dois valores obtem-se a massa de hexeno-1 convertida em oligômeros que, descontada dos valores da massa transformada em decenos e tetradecenos resulta na massa de hexeno-1 convertida a dodecenos.

Assim, o balanço de massas para o hexeno-1 ficou estabelecido, podendo ser representado pelas seguintes equações:

$$mC'_{\alpha-6} \rightarrow \text{olig} = mC'_{\alpha-6} \rightarrow \text{conv} - C'_{\alpha-6} \rightarrow \text{isom}$$

$$mC'_{\alpha-6} \rightarrow C'_{10} = nC'_{10} \times \overline{MC}'_{\alpha-6}$$

$$mC'_{\alpha-6} \rightarrow C'_{14} = nC'_{14} \times \overline{MC}'_{\alpha-6}$$

$$mC'_{\alpha-6} \rightarrow C'_{12} = mC'_{\alpha-6} \rightarrow \text{olig} - (mC'_{\alpha-6} \rightarrow C'_{10} + mC'_{\alpha-6} \rightarrow C'_{14})$$

O balanço de massas para o buteno-1 apresentou duas incógnitas: (i) a massa de buteno-1 convertida a dodecenos e (ii) a massa de buteno-1 transformada em octenos. Nos cálculos para o hexeno-1 acima apresentados, obteve-se a massa de dodecenos proveniente da dimerização

daquela olefina, assim, subtraíndo-se este valor, da massa total da fração  $C'_{12}$  obtida na reação, foi possível determinar a quantidade de dodecenos formados pela co-dimerização  $C'_{\alpha-4} + C'_{\alpha-8}$ .

A segunda incógnita, (a massa de buteno-1 dimerizada) foi determinada por diferença, deduzindo-se da massa total de buteno-1 convertida em oligômeros, as massas desta  $\alpha$ -olefina convertida em decenos (pela co-dimerização com o hexeno-1) e dodecenos, a qual foi recentemente determinada. Do mesmo modo utilizado para o hexeno-1, esta rotina de cálculos pode ser representada por:

$$\begin{aligned} mC'_{\alpha-4} \rightarrow \text{olig} &= mC'_{\alpha-4} \rightarrow \text{conv} - C'_{\alpha-4} \rightarrow \text{isom} \\ mC'_{\alpha-4} \rightarrow C'_{10} &= nC'_{10} \times \overline{MC}'_{\alpha-4} \\ mC'_{\alpha-4} \rightarrow C'_{12} &= \frac{mC'_{12} - mC'_{\alpha-6} \rightarrow C'_{12}}{\overline{MC}'_{12}} \times \overline{MC}'_{\alpha-4} \\ mC'_{\alpha-4} \rightarrow C'_{8} &= mC'_{\alpha-4} \rightarrow \text{olig} - (mC'_{\alpha-4} \rightarrow C'_{10} + mC'_{\alpha-4} \rightarrow C'_{12}) \end{aligned}$$

Estando o balanço de massas feito para o hexeno-1 e buteno-1 restou somente determinar a massa de octeno-1 transformada em isômeros para fechar o balanço de massas global para a reação de cooligomerização. Este cálculo foi executado calculando-se do cromatograma, a massa total de octeno-1 convertida subtraíndo-se desta, a massa de octeno-1 convertida em oligômeros, dada pela soma das massas desta olefina transformadas em dodecenos, tetradecenos e hexadecenos. Esta seqüência de cálculos pode ser representada pelas seguintes equações:

$$\begin{aligned} mC'_{\alpha-8} \rightarrow \text{olig} &= mC'_{\alpha-8} \rightarrow C'_{12} + mC'_{\alpha-8} \rightarrow C'_{14} + mC'_{\alpha-8} \rightarrow C'_{16} \\ mC'_{\alpha-8} \rightarrow C'_{12} &= 2 \times mC'_{\alpha-4} \rightarrow C'_{12} \\ mC'_{\alpha-8} \rightarrow C'_{14} &= nC'_{14} \times \overline{MC}'_{\alpha-8} \\ mC'_{\alpha-8} \rightarrow C'_{16} &= mC'_{16} \\ C'_{\alpha-8} \rightarrow \text{isom} &= mC'_{\alpha-8} \text{conv} - mC'_{\alpha-8} \rightarrow \text{olig} \end{aligned}$$

### 3.3.3.2 Cálculos de balanço de massas para reações com excesso molar relativo em buteno - 1

Nas reações de cooligomerização onde se verificou um excesso de buteno-1 em relação às demais  $\alpha$ -olefinas, foi necessário levar-se em consideração nos cálculos de distribuição de massas dos substratos, as frações  $C'_{12}$  e  $C'_{16}$  provenientes da trimerização e tetramerização desta olefina, respectivamente.

Com a introdução das reações de trimerização e tetramerização do buteno-1 foi necessário estabelecer outra estratégia para a determinação da massa desta olefina convertida em dodecenos, pelo fato de se ter agora, duas rotas de produção da fração  $C'_{12}$  via buteno-1 : (i) co-dimerização do buteno-1 com o octeno-1 e (ii) trimerização do buteno-1, e hexadecenos. No caso do octeno-1, o seu balanço de massas também foi rearranjado em função das frações  $C'_8$ ,  $C'_{12}$  e  $C'_{16}$  que tem em comum com o buteno-1.

A estratégia de cálculos utilizada neste caso pode ser dividida em dois pontos básicos:

1. determinação da distribuição do buteno-1 nas frações obtidas por dimerização, trimerização e tetramerização estabelecida em uma reação de oligomerização do buteno-1, isoladamente;
2. adaptação desta distribuição em uma reação de cooligomerização em presença do hexeno-1 e octeno-1.

Na reação de oligomerização do buteno-1 mencionada no primeiro item, obteve-se a seguinte distribuição da fração oligomérica:

dimerização: 72,7% ( $C'_8$ );

trimerização: 23,6% ( $C'_{12}$ );

tetramerização: 3,7% ( $C'_{16}$ ).

Para se adaptar esta distribuição ao caso da cooligomerização, segundo o que foi considerado no segundo item, foi necessário calcular a massa de buteno-1 que reagiu com outras moléculas

da mesma fração. Para tanto, calculou-se a massa de buteno-1 convertida em oligômeros e descontou-se desta, o somatório dos valores em massa desta olefina transformada em decenos, pela co-dimerização com o hexeno-1, e dodecenos, via co-dimerização com o octeno-1.

Neste cálculo, o problema consistiu em se determinar a massa de dodecenos formada pela co-dimerização do buteno-1 com o octeno-1. Considerando-se que, nas reações onde se empregou uma composição equimolar nas três  $\alpha$ -olefinas reagentes ocorreria unicamente, dimerização e co-dimerização como reações de formação dos produtos oligoméricos, utilizou-se a razão entre a massa de dodecenos, gerada por co-dimerização buteno-1/octeno-1, e a massa de decenos, produzida pela co-dimerização buteno-1/hexeno-1, como uma medida da reatividade relativa octeno-1/hexeno-1. Ou seja:

$$\frac{mC'_{\alpha-4} \rightarrow C'_{12}}{mC'_{\alpha-4} \rightarrow C'_{10}} = 0,71$$

Admitindo-se que a fração  $C'_{10}$  possuía apenas uma rota de produção, dada pela co-dimerização  $C'_4/C'_6$ , para qualquer composição molar relativa das  $\alpha$ -olefinas utilizadas nestas reações, foi possível determinar a massa de dodecenos provenientes da co-dimerização do buteno-1 com o octeno-1, aplicando-se a razão acima apresentada.

A reatividade relativa entre  $C'_6/C'_8$  calculada para reações equimolares foi igualmente aplicada nas demais reações sendo o valor 0,71 obtido, multiplicado pela razão molar entre as mesmas  $\alpha$ -olefinas em cada caso.<sup>2</sup>

Os cálculos para o balanço de massas para o buteno-1 poderiam ser dados pelas seguintes equações:

$$\begin{aligned} mC'_{\alpha-4} \rightarrow \text{olig} &= mC'_{\alpha-4} \rightarrow \text{conv} - C'_{\alpha-4} \rightarrow \text{isom} \\ mC'_{\alpha-4} \rightarrow C'_{10} &= nC'_{10} \times \overline{MC}'_{\alpha-4} \\ mC'_{\alpha-4} \leftrightarrow C'_{\alpha-4} &= mC'_{\alpha-4} \rightarrow \text{olig} - (mC'_{\alpha-4} \rightarrow C'_{10} + mC'_{\alpha-4} \rightarrow C'_{12}\text{co-dim}) \end{aligned}$$

sabendo que:

---

<sup>2</sup>Uma melhor aproximação seria obtida substituindo-se esta razão molar, pela função de variação da composição molar relativa do substrato, com o tempo de reação. Esta função, entretanto, não foi determinada devido às dificuldades experimentais impostas pela elevada reatividade dos sistemas estudados.



$$\frac{mC'_{\alpha-4} \rightarrow C'_{12\text{co-dim}}}{mC'_{\alpha-4} \rightarrow C'_{10}} = 0,71 \times \frac{nC'_{\alpha-8}}{nC'_{\alpha-6}}$$

vem,

$$mC'_{\alpha-4} \rightarrow C'_{12\text{co-dim}} = 0,71 \times \frac{nC'_{\alpha-8}}{nC'_{\alpha-6}} \times mC'_{\alpha-4} \rightarrow C'_{10}$$

substituindo, vem que

$$mC'_{\alpha-4} \leftrightarrow C'_{\alpha-4} = mC'_{\alpha-4} \rightarrow \text{olig} - mC'_{\alpha-4} \rightarrow C'_{10} \left(1 + 0,71 \times \frac{nC'_{\alpha-8}}{nC'_{\alpha-6}}\right)$$

A massa de buteno-1 que reagiu em oligomerização com outras moléculas da mesma fração assim determinada ( $mC'_{\alpha-4} \leftrightarrow C'_{\alpha-4}$ ), permitiu, pela aplicação da distribuição de oligômeros obtida para a reação de oligomerização do buteno-1 como único substrato, a determinação da distribuição do buteno-1 nas frações  $C'_8$ ,  $C'_{12}$  e  $C'_{16}$  nas seguintes proporções:

$$mC'_{\alpha-4} \leftrightarrow C'_{\alpha-4} \begin{cases} 72,7\% \rightarrow \text{octenos} \\ 23,4\% \rightarrow \text{dodecenos} \\ 3,7\% \rightarrow \text{hexadecenos} \end{cases}$$

O balanço de massas para o hexeno-1, seguiu a mesma rotina de equações já apresentada no caso anterior. Para o octeno-1, entretanto, foi necessário descontar-se da massa de hexadecenos formada, aquela proveniente da tetramerização do buteno-1, sendo que a seqüência de cálculos para esta assumiu a seguinte disposição:

$$mC'_{\alpha-8} \rightarrow \text{olig} = mC'_{\alpha-8} \rightarrow C'_{12} + mC'_{\alpha-8} \rightarrow C'_{14} + mC'_{\alpha-8} \rightarrow C'_{16}$$

$$mC'_{\alpha-8} \rightarrow C'_{12} = 2 \times mC'_{\alpha-4} \rightarrow C'_{12\text{co-dim}}$$

$$mC'_{\alpha-8} \rightarrow C'_{14} = nC'_{14} \times \overline{MC'}_{\alpha-8}$$

$$mC'_{\alpha-8} \rightarrow C'_{16} = mC'_{16} - mC'_{\alpha-4} \rightarrow C'_{16\text{tetram}}$$

$$mC'_{\alpha-8} \rightarrow \text{isom} = mC'_{\alpha-8} \rightarrow \text{conv} - mC'_{\alpha-8} \rightarrow \text{olig}$$

### 3.3.3.3 Aplicação dos cálculos apresentados para o balanço de massas em uma reação de cooligomerização de $\alpha$ -olefinas

O exemplo escolhido pertence às reações onde se verifica um excesso relativo em buteno-1, dada a maior complexidade nos cálculos de distribuição de massa dos substratos.

Sendo uma reação de cooligomerização possuindo uma composição do substrato olefínico do tipo  $4C'_{\alpha-4}/2C'_{\alpha-6}/1C'_{\alpha-8}$ , e tendo sido obtido por cromatografia em fase gasosa os seguintes valores de massa em gramas:

$$mC'_{\alpha-4} \rightarrow \text{conv} = 3,44\text{g}$$

$$mC'_{\alpha-6} \rightarrow \text{conv} = 2,56\text{g}$$

$$mC'_{\alpha-8} \rightarrow \text{conv} = 1,59\text{g}$$

$$mC'_{\alpha-4} \rightarrow \text{isom} = 1,59\text{g}$$

$$mC'_{\alpha-6} \rightarrow \text{isom} = 1,65\text{g}$$

$$mC'_8 = 1,89\text{g}$$

$$mC'_{10} = 0,92\text{g}$$

$$mC'_{12} = 0,86\text{g}$$

$$mC'_{14} = 0,42\text{g}$$

$$mC'_{16} = 0,26\text{g}$$

Foi possível executar o balanço de massas para cada  $\alpha$ -olefina, obtendo-se os seguintes resultados:

#### Cálculos para o hexeno-1

$$\begin{aligned} mC'_{\alpha-6} \rightarrow \text{olig} &= 2,56\text{g} - 1,65\text{g} \\ &= 0,91 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} mC'_{\alpha-6} \rightarrow C'_{10} &= 6,57 \times 10^{-3} \text{móis} \times 84,16\text{g/mol} \\ &= 0,55\text{g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 mC'_{\alpha-6} \rightarrow C'_{14} &= 2,14 \times 10^{-3} \text{móis} \times 84,16 \text{g/mol} \\
 &= 0,18 \text{g}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 mC'_{\alpha-6} \rightarrow C'_{12} &= 0,91 \text{g} - (0,55 \text{g} + 0,18 \text{g}) \\
 &= 0,18 \text{g}
 \end{aligned}$$

### Cálculos para o buteno-1

$$\begin{aligned}
 mC'_{\alpha-4} \rightarrow \text{olig} &= 3,44 \text{g} - 1,59 \text{g} \\
 &= 1,85 \text{g}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 mC'_{\alpha-4} \rightarrow C'_{10} &= 6,57 \times 10^{-3} \text{móis} \times 56,11 \text{g/mol} \\
 &= 0,37 \text{g}
 \end{aligned}$$

$$mC'_{\alpha-4} \leftrightarrow C'_{\alpha-4} = 1,85 \text{g} - (0,37 \text{g} + mC'_{\alpha-4} \rightarrow C'_{12\text{co-dim}})$$

sabendo que:

$$\begin{aligned}
 \frac{mC'_{\alpha-4} \rightarrow C'_{12\text{co-dim}}}{mC'_{\alpha-4} \rightarrow C'_{10}} &= 0,71 \times \frac{1}{2} \\
 &= 0,36
 \end{aligned}$$

vem,

$$\begin{aligned}
 mC'_{\alpha-4} \rightarrow C'_{12\text{co-dim}} &= 0,36 \times 0,37 \text{g} \\
 &= 0,13 \text{g}
 \end{aligned}$$

substituindo, vem que

$$\begin{aligned}
 mC'_{\alpha-4} \leftrightarrow C'_{\alpha-4} &= 1,85 \text{g} - 0,37 \text{g} (1 + 0,36) \\
 &= 1,35 \text{g}
 \end{aligned}$$

$$1,35 \text{g} \left\{ \begin{array}{l} (72,7\%) 0,98 \text{g} \rightarrow \text{octenos} \\ (23,4\%) 0,32 \text{g} \rightarrow \text{dodecenos} \\ (3,7\%) 0,05 \text{g} \rightarrow \text{hexadecenos} \end{array} \right.$$

### Cálculos para o octeno-1

$$\begin{aligned}mC'_{\alpha-8} \rightarrow C'_{12} &= 2 \times 0,13\text{g} \\ &= 0,26\text{g}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}mC'_{\alpha-8} \rightarrow C'_{14} &= 2,14 \times 10^{-3} \times 112,22\text{g/mol} \\ &= 0,24\text{g}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}mC'_{\alpha-8} \rightarrow C'_{16} &= 0,26\text{g} - 0,05\text{g} \\ &= 0,21\text{g}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}mC'_{\alpha-8} \rightarrow \text{olig} &= 0,26\text{g} + 0,24\text{g} + 0,21\text{g} \\ &= 0,71\text{g}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}mC'_{\alpha-8} \rightarrow \text{isom} &= 1,59\text{g} - 0,71\text{g} \\ &= 0,88\text{g}\end{aligned}$$

Pode-se, com estes cálculos, obter uma melhor estimativa para a taxa de isomerização do octeno-1, uma vez que se tem por um lado, uma melhor aproximação da massa de buteno-1 dimerizada e de outro, a correta distribuição em massa de octeno-1 nos produtos de oligomerização e co-dimerização.

A taxa de isomerização do octeno-1 pode ser calculada descontando-se da massa total de octenos produzida, a massa de octenos obtida pela dimerização do buteno-1 e, dividindo-se este valor pela massa de octeno-1 convertida. Por outro lado, também se pode calculá-la obtendo-se o valor percentual complementar da taxa de oligomerização. Esta grandeza por sua vez pode ser calculada dividindo-se a massa de octeno-1 convertida em oligômeros (obtida no balanço de massas apresentado para o octeno-1) pela massa de octeno-1 convertida.

### **3.4 Análise dos Produtos**

Como foi anteriormente apresentado, os produtos obtidos das reações de oligomerização/co-oligomerização das  $\alpha$ -olefinas já referidas foram analisados por cromatografia em fase gasosa, por

CG/MS e por RMN-<sup>1</sup>H. A cromatografia em fase gasosa permitiu quantificar as reações em termos de taxa de conversão, seletividade e, por conseguinte, em número de rotação e frequência de rotação. A determinação da linearidade das frações obtidas foi calculada via hidrogenação de cada fração e análise qualitativa por CG/MS e quantitativa por cromatografia em fase gasosa e RMN-<sup>1</sup>H.

### 3.4.1 Preparo de uma Amostra para Determinação de Linearidade

Tomando como exemplo a determinação da linearidade de uma fração C<sub>12</sub> obtida por dimerização catalítica do hexeno - 1 por um sistema como os anteriormente descritos, a primeira etapa foi a destilação fracionada sob pressão reduzida desta fração olefínica, a qual foi analisada por cromatografia em fase gasosa, da forma já apresentada, tendo sua composição relativa determinada.<sup>3</sup> Em seguida, esta fração foi submetida a hidrogenação completa empregando-se hidrogênio gasoso em presença do catalisador heterogêneo: paládio depositado sobre carvão ativo (Pd/C, tabela 3.1)

#### 3.4.1.1 Hidrogenação de uma Fração Olefínica

Uma reação típica de hidrogenação de uma fração olefínica destilada seria como segue. Em um reator do tipo autoclave munido de manômetro, poço termométrico e dupla camisa para a circulação do líquido termostatizante, adicionou-se ( $\approx 2$  g) a fração olefínica purificada da maneira descrita, uma quantidade próxima a 15 mg do catalisador Pd/C e uma barra magnética para agitação. O sistema foi fechado e pressurizado com  $\approx 4$  bar de hidrogênio e termostatizado a 80°C. A reação foi conduzida por, aproximadamente, 5 horas sendo mantida a pressão de hidrogênio durante todo o tempo de reação por recargas periódicas.

Ao final da reação a solução foi transferida para um frasco coletor sendo, então, separada do catalisador por decantação e filtração sobre Celite®. A etapa de decantação permitiu a recuperação do catalisador que, após lavagem com acetona e secagem em estufa a  $\approx 90^\circ\text{C}$  por

---

<sup>3</sup>Em geral as frações apresentaram uma pureza superior a 80%, admitindo-se a presença de outras frações como impurezas.

1 hora, pode ser reutilizado.

A amostra assim obtida pode ser analisada por cromatografia em fase gasosa, CG/MS e RMN-<sup>1</sup>H.

### 3.4.2 Cálculo da Linearidade

A primeira estimativa da linearidade de uma fração hidrogenada foi obtida por cromatografia em fase gasosa. Uma vez que se utilizou uma coluna cromatográfica de fase apolar SE-30 (metil-silicone), deve-se esperar uma resolução controlada, majoritariamente, pelo ponto de ebulição dos componentes das amostras e, como os alcanos ramificados possuem o ponto de ebulição mais baixo que seus isômeros lineares [114, p.110], espera-se que os primeiros apresentem tempos de retenção menores que os últimos nas mesmas condições de análise. Com a ajuda da técnica CG/MS foi possível, além desta separação cromatográfica, analisar a fragmentação de cada componente eluído da coluna. Como a fragmentação de um alcano ramificado é fundamentalmente diferente do seu isômero linear, foi possível atribuir os picos correspondentes aos alcanos lineares e ramificados no cromatograma. Assim, foi obtido um valor para a percentagem de linearidade para uma fração hidrogenada. Buscando confirmar esta estimativa, utilizou-se a ressonância magnética nuclear de próton (RMN-<sup>1</sup>H) a fim de confrontar os resultados.

A RMN-<sup>1</sup>H foi empregada na determinação da proporção relativa entre o número de prótons metilênicos (-CH<sub>2</sub>-) e o número de prótons de metilas (-CH<sub>3</sub>) esperada para os produtos lineares e ramificados.

Como o espectro de RMN-<sup>1</sup>H de uma mistura de alcanos apresenta apenas multipletos relativos a prótons destas duas origens, pode-se, através do cálculo da razão  $\frac{f_{CH_2}}{f_{CH_3}}$  obtida no espectro, estimar-se a participação percentual das estruturas ramificadas e lineares.

O cálculo resume-se a solução de um sistema de duas equações e duas incógnitas, quando se tem a presença de apenas um tipo de isômero ramificado no que se refere à relação CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>. Neste caso, este sistema poderia ser apresentado da seguinte forma:

$$\begin{cases} X.A + Y.B = C \\ X + Y = 1 \end{cases}$$

X = %linear;                      Y = % ramificados;

A = CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>(linear); B = CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>(ramificados);

C = CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>(experimental)

Este cálculo é aplicável de forma direta quando a integração dos picos referentes aos -CH<sub>2</sub>- e -CH<sub>3</sub> refletem apenas a participação dos isômeros lineares ou ramificados daquela fração. A presença de outros alcanos lineares ou ramificados como impureza devem ser devidamente descontados dos cálculos. Sendo este alcano um produto da reação de hidrogenação de uma olefina obtida nas reações de oligomerização/cooligomerização, é necessário isolá-lo em 100% de pureza e determinar-lhe a linearidade do modo expresso pelo sistema de equações lineares apresentado. No caso deste trabalho, onde não foi possível obter as amostras 100% puras, a informação que esta técnica forneceu, serviu como uma boa estimativa da linearidade de cada fração, quando cruzada com os resultados obtidos pelos outros métodos descritos.

### 3.5 Planejamento dos Experimentos para a Otimização das Variáveis Experimentais

O planejamento dos experimentos para a etapa de otimização empírica foi feito seguindo-se os valores das variáveis centradas reduzidas para um plano do tipo Simplex Modificado (ver a tabela A.2). Como levou-se em conta a influência de três fatores principais simultaneamente, o simplex inicial foi estabelecido por 4 experimentos (ver Apêndice A). As variáveis ou fatores considerados foram:

1. a relação precursor/co-catalisador (Al/Ni), por estar diretamente envolvida na formação da espécie cataliticamente ativa;

2. a temperatura (T), pelo fato das reações de formação da espécie ativa e da oligomerização serem termicamente promovidas;
3. a composição em buteno-1 da mistura de  $\alpha$ -olefinas ( $X_{\alpha-C_4}$ ), pela comprovada necessidade de  $\alpha$ -olefinas no meio reacional capazes de estabilizar termicamente a espécie ativa Ni-H, supostamente responsável pela catálise.

As condições experimentais empregadas neste plano seguiram o mesmo rigorismo já apresentado para o trabalho sob atmosfera inerte. Contudo, nesta etapa todos os experimentos seguiram algumas condições básicas de reação:

- o volume reacional foi normalizado em 25 ml;
- o solvente de reação foi o tolueno;
- a relação molar  $\alpha$ -olefinas/Níquel foi de  $\approx 520$ ;
- a concentração de níquel na solução ficou em torno de 8,3 mM.

As demais condições foram alteradas segundo o plano de experiências para o simplex modificado. Os detalhes da etapa de otimização empírica como: o centro de domínio experimental, as condições particulares de cada experimento e os resultados obtidos serão apresentados e discutidos no próximo capítulo.



## Capítulo 4

### Resultados e Discussão

Objetivando-se produzir olefinas lineares na faixa  $C'_8-C'_{16}$ , empregou-se sistemas catalíticos em fase homogênea compostos por complexos de níquel e compostos organoalumínios como co-catalisadores, em reações de oligomerização/cooligomerização de  $\alpha$ -olefinas pertencentes à faixa  $C'_4-C'_8$ . Este trabalho foi desenvolvido basendo-se, principalmente nos trabalhos de Chauvin [102], relativos ao processo Dimersol, e Jones, que estudou a reatividade de sistemas catalíticos semelhantes em reações de oligomerização de  $\alpha$ -olefinas  $C'_3-C'_8$  [77].

Como foi estabelecido no capítulo anterior, este trabalho foi subdividido em duas etapas:

1. procura de um sistema catalítico do tipo Ziegler-Natta à base de níquel para promover reações de oligomerização de  $\alpha$ -olefinas;
2. otimização das variáveis experimentais através de um plano matemático de otimização empírica.

A tabela 4.1 apresenta os resultados encontrados para a oligomerização do hexeno-1 com os sistemas catalíticos compostos pelos sais complexos de níquel:  $Ni(acac)_2$ ;  $Ni(oct)_2$  e  $Ni(est)_2$ , em presença de  $AlEt_2Cl$ ;  $AlEt_3$  e  $AlEt_2OEt$  como co-catalisadores, a  $50^\circ C$  e a uma relação molar  $\alpha$ -olefina/Níquel  $\approx 250$ .

Os testes catalíticos efetuados com  $Ni(est)_2$  e  $Ni(oct)_2$  mostraram que estes complexos são inadequados aos propósitos deste trabalho, pois apresentaram, unicamente, atividade catalítica na isomerização do hexeno-1.

Tabela 4.1: Oligomerização do hexeno-1 utilizando sistemas catalíticos à base de Ni(II) e um complexo organoalumínio

Sistemas Catalíticos			Resultados		
Ni	Al	Al/Ni	CONV%	SEL%	LIN%
Ni(est) <sub>2</sub>	AlEt <sub>3</sub>	4/1	99,0	99,0(ISOM.)	—
	AlEt <sub>2</sub> OEt	1/1	—	—	—
Ni(oct) <sub>2</sub>	AlEt <sub>2</sub> OEt	1/1	—	—	—
	AlEt <sub>2</sub> OEt	2/1	—	—	—
	AlEt <sub>2</sub> Cl	2/1	98,0	97,8(ISOM.)	—
Ni(acac) <sub>2</sub>	AlEt <sub>3</sub>	1/1	82,0	33,0(DIM.)	77,0
	AlEt <sub>2</sub> OEt	1/1	94,8	30,0(DIM.)	80,5
	AlEt <sub>2</sub> Cl	1/1	98,6	>99,0(ISOM.)	—

Estes precursores apresentaram-se insolúveis no solvente de reação (tolueno), situação esta que foi revertida quando adicionava-se o co-catalisador. Foi visualmente observada, a existência de uma ordem de facilidade na dissolução destes sais de níquel, com relação ao organoalumínio empregado, apresentando-se como segue:  $\text{AlEt}_2\text{OEt} < \text{AlEt}_3 \ll \text{AlEt}_2\text{Cl}$ . Este ordenamento corresponde à ordem crescente de acidez destes complexos organometálicos, segundo Chauvin e colaboradores [76]. Nos casos onde não houve reação ( quando se utilizou o  $\text{AlEt}_2\text{OEt}$  como co-catalisador) observou-se também, uma baixa solubilização do complexo de níquel.

Estas observações permitem concluir que a espécie cataliticamente ativa forma-se em solução, pela ação direta do co-catalisador sobre o sal de níquel e, que a natureza deste co-catalisador, mais especificamente a sua acidez, está ligada a sua capacidade de reagir com o precursor catalítico formando a espécie ativa na isomerização do hexeno-1.

Por outro lado, analisando-se os testes efetuados com o  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , pode-se verificar que tal caráter ácido está relacionado com a seletividade do sistema catalítico para a isomerização do substrato. Chauvin observou o mesmo efeito estudando reações de isomerização de  $\alpha$ -olefinas na faixa  $\text{C}_4$ - $\text{C}_8$  empregando um sistema catalítico formado por  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  e diversos complexos organoalumínio [76]. Entretanto, na bibliografia relativa a sistemas do tipo Ziegler-Natta em fase homogênea consultada, não se encontram explicações bem fundamentadas, que expliquem tal efeito.

Baseando-se nos trabalhos de Jones e colaboradores [77], estudou-se, primeiramente, o sistema  $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$ , onde R = alquila e X = etoxila ou halogenetos, com relação Al/Ni unitária. Os resultados expressos na tabela 4.1 indicam ser esta relação, para o caso do  $\text{AlEt}_3$  e  $\text{AlEt}_2\text{OEt}$ , interessante aos objetivos aos quais este trabalho se propôs.

#### 4.1 Estudo da Influência da Relação Al/Ni na Reatividade do Sistema $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{AlEt}_3$

Com o objetivo de estudar o comportamento do sistema face a modificações na variável Al/Ni estabeleceu-se um sistema modelo composto de  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , como precursor catalítico,

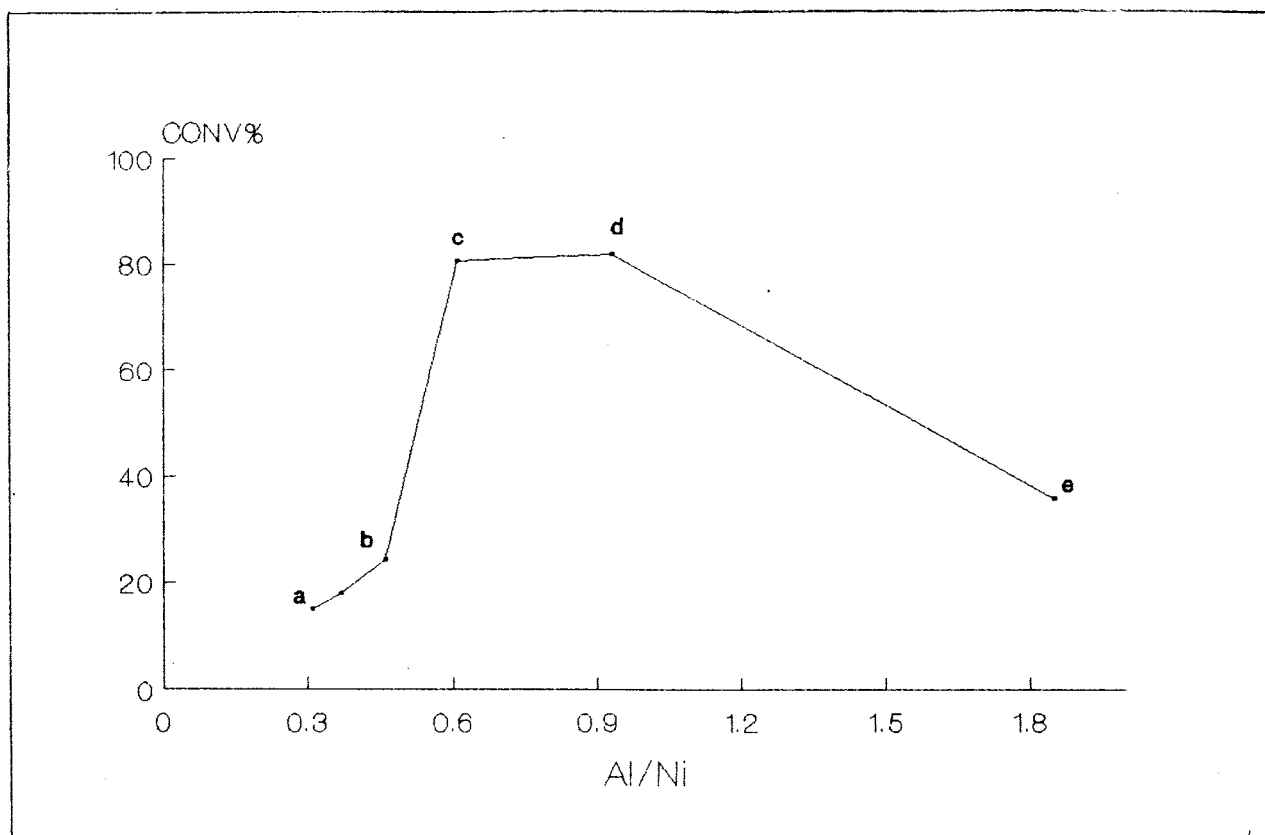


Figura 4.1: Comportamento do sistema catalítico  $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{AlEt}_3$  face a variações na relação Al/Ni

de  $\text{AlEt}_3$ , como co-catalisador e do hexeno-1, como substrato. Os resultados encontram-se expressos graficamente na figura 4.1, onde é apresentado o efeito das variações na relação Al/Ni sobre a taxa de conversão apresentada pelo sistema.

Conforme a discussão apresentada no capítulo 2 a respeito da reatividade de complexos do tipo  $\text{M}(\text{acac})_n$  em presença de compostos alquilalumínio, embasada nos trabalhos de Nicolescu [86], Schmidt [88], Goma [89] e Tyrlik [92], salientou-se a existência de uma série de reações estequiométricas decorrentes dos diversos subprodutos reativos formados ao longo da reação. Estes autores também mostraram que, ao final destas reações, restavam: agregados metálicos, produtos gasosos compostos por hidrocarbonetos na faixa  $\text{C}_2\text{-C}_4$  e, compostos estáveis e pouco reativos de alumínio como o  $\text{Al}(\text{acac})_3$  e o  $\text{AlEt}(\text{acac})_2$ .

Analisando-se o gráfico da figura 4.1 pode-se interpretá-lo subdividindo-o em quatro regiões representadas pelos segmentos:  $\overline{ab}$ ,  $\overline{bc}$ ,  $\overline{cd}$  e  $\overline{de}$ . A região  $\overline{ab}$ , correspondente ao intervalo de 0,3-

0,5 para a variável Al/Ni, mostra, no geral, uma baixa taxa de conversão e um aumento desta taxa ao longo do intervalo. Este resultado pode ser explicado em termos da baixa concentração de espécie catalítica existente nestas condições [89].

No intervalo de 0,5-0,6 para a relação Al/Ni, que corresponde ao segmento  $\overline{bc}$  deste gráfico, verifica-se um aumento muito acentuado na taxa de conversão com o aumento da relação, sendo este efeito explicado em termos do aumento da concentração do agente alquilante ( $\text{AlEt}_3$ ). A inclinação quase vertical do segmento representado por  $\overline{bc}$  indica, que o acréscimo do co-catalisador dado pelo aumento na relação Al/Ni de 0,5 para 0,6, serviu para deslocar um equilíbrio entre espécies precursoras, para espécies cataliticamente ativas.

No segmento  $\overline{cd}$ , que representa o intervalo de 0,6 a  $\approx 1,0$ , observou-se um ligeiro acréscimo na taxa de conversão com o aumento da relação Al/Ni, indicando que se atingiu o máximo na concentração de espécies cataliticamente ativas para este sistema, embora não se tenha a medida exata deste intervalo.

O segmento  $\overline{de}$  representa uma tendência a diminuição na taxa de conversão para relações Al/Ni superiores à unitária. Um excesso de trietilalumínio provocaria a redução do catalisador de níquel, decompondo-o a agregados metálicos e liberação de gases.<sup>1</sup>

O gráfico da figura 4.1 mostra claramente a importância da variável Al/Ni na reatividade do sistema sendo que, os resultados obtidos neste estudo estão de acordo com as observações feitas por Jones e colaboradores [77].

Com base nos resultados contidos na tabela 4.1 e na figura 4.1, adotou-se como melhor sistema catalítico para a dimerização de  $\alpha$ -olefinas, aquele composto por  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  e  $\text{AlEt}_2\text{OEt}$  utilizando-se uma relação  $\text{Al/Ni} = 1$ .

---

<sup>1</sup>Ocorre uma sobrealquilação das espécies Ni - Et e Ni - H gerando as espécies termicamente instáveis:  $\text{Ni}(\text{Et})_2$  e  $\text{NiHEt}$  que se decompõem liberando etano, eteno e etano respectivamente, gerando partículas metálicas que podem se agrupar formando agregados.

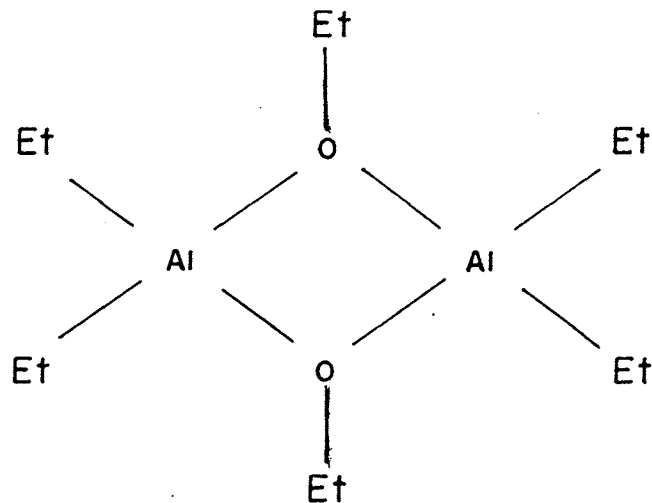


Figura 4.2: Estrutura esperada para o dietiletoxialumínio sintetizado

## 4.2 Determinação Espectroscópica da Estrutura do Complexo Dietiletoxialumínio

A exemplo do trietilalumínio, a estrutura esperada para o dietiletoxialumínio seria dimérica, sendo os dois átomos de alumínio ligados entre si por duas pontes formadas pelos grupos etóxi, através dos átomos de oxigênio[32]. A figura 4.2 apresenta a estrutura deste dímero di- $\mu$ -etóxibis(dietilalumínio).

A estrutura deste complexo organoalumínio foi determinada por RMN- $^1\text{H}$  de uma solução do complexo preparada em benzeno- $\text{d}_6$ . A síntese deste complexo em benzeno- $\text{d}_6$  foi realizada de forma análoga a anteriormente descrita.

Imediatamente após completada a síntese do complexo, transferiu-se uma amostra da solução para um tubo de RMN contido em um tubo de Schlenk previamente colocado sob argônio.

O tubo de RMN foi fechado sob argônio e mantido dentro do tubo de Schlenk sob atmosfera inerte até o momento da análise.

O espectro de RMN- $^1\text{H}$ , conforme está apresentado na figura 4.3 revelou a presença de apenas quatro multipletes. Esta observação indica a existência de uma elevada simetria na molécula deste complexo. Observando-se os dados referentes a este espectro presentes na tabela 4.2, pode-se concluir que:

1. o quadruplete ① e o triplete ③ correspondem a um  $-\text{CH}_2-$  e um  $-\text{CH}_3$  respectivamente,

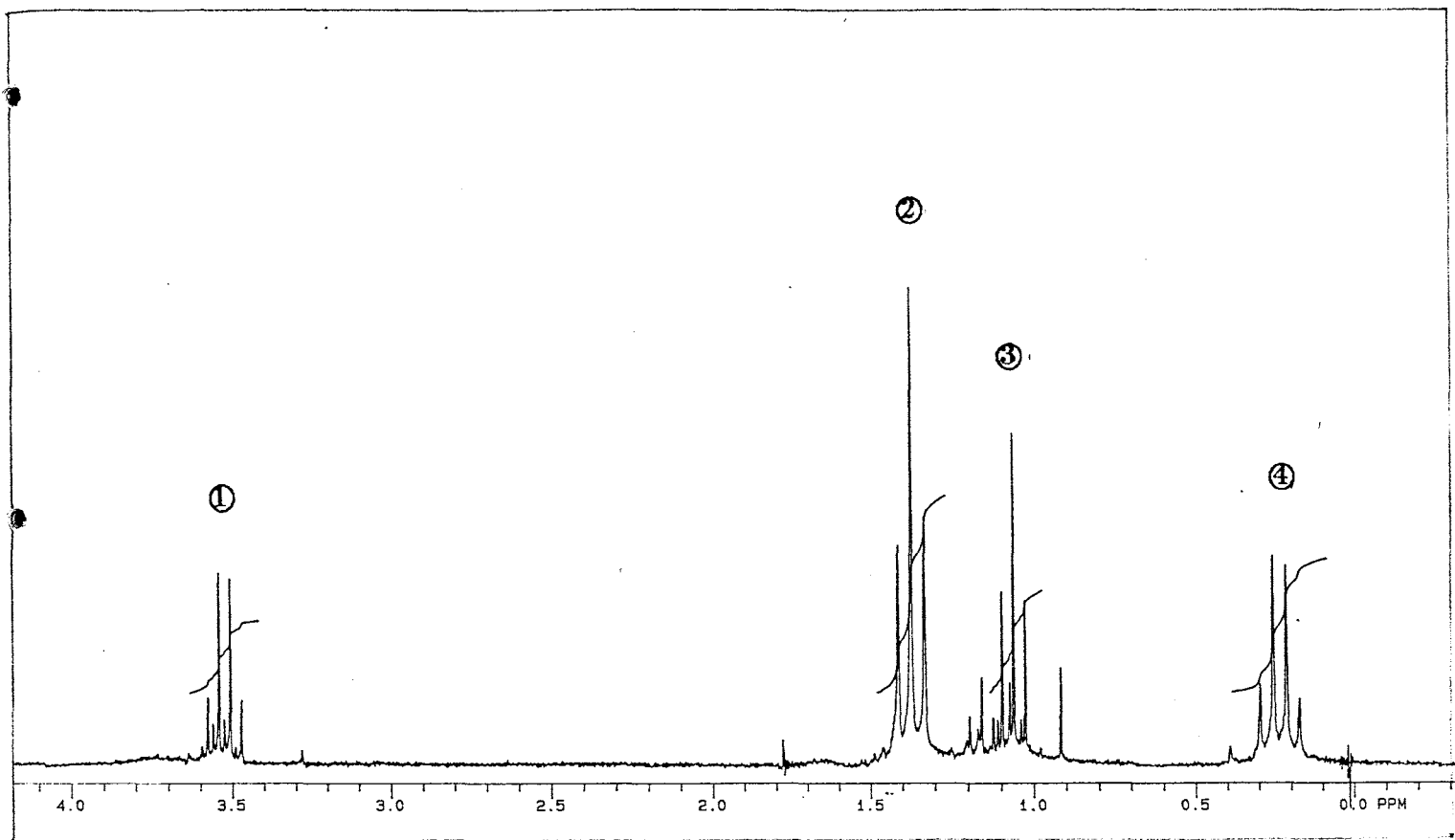


Figura 4.3: Espectro de RMN- $^1\text{H}$  do dietiletoalumínio em  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$  com 128 vareduras

- ligados entre si; uma vez que ambos os multipletes apresentam a mesma constante de acoplamento ( ${}^3J_{H-H}=6,74\text{Hz}$ );
- o triplete ② e o quadruplete ④ correspondem a um  $-\text{CH}_3$  e um  $-\text{CH}_2-$  respectivamente, ligados entre si pois ambos apresentam a mesma constante de acoplamento ( ${}^3J_{H-H}=7,87\text{Hz}$ );
  - pelo deslocamento químico ( $\delta$ ) observado para o quadruplete referente a um grupo metileno em 0,24ppm ④ pode-se deduzir que este encontra-se diretamente ligado ao átomo de alumínio [16, p.176];
  - a presença do quadruplete a 3,53ppm pode ser atribuída a um metileno ligado diretamente a um átomo de oxigênio, conforme observou Giannetti e colaboradores [33] para o deslocamento químico dos prótons da metila no sistema:  $-\text{Al}-\text{O}-\text{CH}_3$ , onde  $\delta=3,21\text{ ppm}$ ;
  - a integração de cada um dos quatro multipletes corresponde ao número de prótons esperado para uma estrutura como a que está proposta na figura 4.2. A soma dos valores das integrais dos quatro multipletes presentes no espectro, dá um total de 139,63 u.a. (unidades de área) portanto, normalizando-se a área total integrada em 100%, obteve-se um valor percentual para cada pico conforme a distribuição apresentada na tabela 4.2. A soma dos prótons do dímero  $(\text{AlEt}_2\text{OEt})_2$  na figura 4.2 resulta em 30 prótons e, quando se calculou esta distribuição percentual sobre 30 obteve-se uma distribuição em número de prótons por pico. Por exemplo, para o terceiro pico obteve-se um valor percentual de 20,25% o que, calculado sobre 30 prótons, resulta em  $30 \times 0,2025 = 6,075$  ou seja, 6 prótons, exatamente o número de prótons esperado para este triplete.

A partir da interpretação do espectro de RMN- ${}^1\text{H}$  do complexo de níquel sintetizado, considerou-se que a estrutura dimérica presente na figura 4.2 seria aquela mais provável para o dietiletoalumínio em solução e à temperatura ambiente.



Tabela 4.2: Atribuição do espectro de RMN-<sup>1</sup>H do complexo de alumínio sintetizado

n <sup>o</sup>	Picos	Multiplicidade	Acoplamento <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub>	Distribuição dos Prótons		Atribuição
	δ(ppm)			Percentual(%)	Número	
1	3,53	Quadruplete	6,74	14,21	4	O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
2	1,37	Triplete	7,87	39,03	12	Al-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
3	1,06	Triplete	6,74	20,25	6	O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
4	0,24	Quadruplete	7,87	26,51	8	Al-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>

### 4.3 Reações de Cooligomerização do Buteno - 1; Hexeno - 1 e Octeno - 1

A análise dos estudos preliminares já apresentados, mostrou que, dentre os sistemas catalíticos estudados, o mais eficiente para a oligomerização de  $\alpha$ -olefinas, conduzindo a produtos de altas taxas de linearidade, foi aquele onde se utilizou o Ni(acac)<sub>2</sub> como precursor catalítico e o AlEt<sub>2</sub>OEt como co-catalizador. Assim sendo, foram realizados testes com este sistema para reações de cooligomerização das três  $\alpha$ -olefinas, buteno-1, hexeno-1 e octeno-1, em três relações molares: C'<sub>4</sub>/C'<sub>6</sub>/C'<sub>8</sub>: 1/1/1; 2/1,5/1; 4/2/1.

A utilização destas  $\alpha$ -olefinas como substrato veio em conseqüência dos resultados obtidos na primeira etapa do Projeto  $\alpha$ -Olefinas, no qual este trabalho está inserido, desenvolvido no Laboratório de Reatividade e Catálise por Monteiro e Souza [61]. Estes autores obtiveram um sistema catalítico à base de um complexo do tipo Ni- $\widehat{PO}$ , muito reativo na oligomerização do eteno em fase homogênea. Este sistema produziu, principalmente,  $\alpha$ -olefinas na faixa C' <sub>$\alpha$ -4</sub>-C' <sub>$\alpha$ -8</sub>, mais especificamente buteno-1, hexeno-1, octeno-1 na proporção 4/2/1.

A variação na composição do substrato visou, principalmente, estudar os efeitos do enriquecimento em buteno-1 sobre a distribuição de produtos nas reações de cooligomerização em

diferentes condições reacionais.

A termodinâmica para a isomerização de olefinas, prevê uma maior taxa de isomerização, quanto maior for o número de isômeros de posição possíveis, ou seja, quanto maior for o número de átomos de carbono na cadeia. Assim sendo, prevê-se a seguinte ordem de taxa de isomerização: buteno-1 < hexeno-1 < octeno-1.

Portanto, o excesso de buteno-1,  $\alpha$ -olefina de menor tendência à isomerização, torna-se desejável, uma vez que se pode manter uma quantidade suficiente de  $\alpha$ -olefina, necessária à estabilização das espécies ativas, durante todo o tempo de reação. Jones [77] e Chauvin [76] observaram que, sistemas catalíticos análogos ao estudado neste trabalho, só apresentavam reatividade quando eram formados em solução contendo uma elevada concentração de  $\alpha$ -olefinas. Por outro lado, nos trabalhos de Masters e colaboradores [95,96,97] empregando sistemas compostos por Ni(sacsac)<sub>2</sub>/AlEt<sub>2</sub>Cl e de Kissin e colaboradores [65,68,69], utilizando sistemas catalíticos formados por Ni- $\widehat{P}OSO_3^-$ , relativos às reações de oligomerização/cooligomerização de eteno e propeno além de  $\alpha$ -olefinas mais pesadas, apresentam, como condição necessária ao funcionamento dos respectivos sistemas catalíticos, a saturação prévia do solvente com  $\alpha$ -olefinas.

Como o sistema catalítico empregado apresentou uma decomposição térmica acentuada durante a reação, procurou-se determinar um valor próximo do máximo para o número de rotação (N.R.) em que se obtivesse a maior taxa de conversão possível, elevando-se a razão molar  $\alpha$ -olefinas/níquel, progressivamente, por adição de quantidades crescentes de  $\alpha$ -olefinas da reação 1/1/1 até 4/2/1. O aumento na concentração do substrato deveria aumentar a velocidade de reação (Frequência de Rotação), uma vez que esta depende diretamente da concentração de substrato segundo uma equação cinética do tipo:

$$V = k [\text{Cat}]^m [\text{substrato}]^n \quad (4.1)$$

onde:

V = velocidade de conversão ou frequência de rotação

[Cat] = concentração do catalisador;

[substrato] = concentração do substrato;

m e n = ordem de reação do catalisador e do substrato

respectivamente;

k = constante de velocidade.

Segundo Chauvin e colaboradores [101], que estudaram um sistema análogo, formado por um sal de níquel(II) como precursor catalítico e AlEt<sub>2</sub>Cl como co-catalisador, em reações de oligomerização/cooligomerização de propeno e buteno-1 (Processo Dimersol), a equação de velocidade de oligomerização seria dada por:

$$V = k_2 C_M^2 C_{Cat} \quad (4.2)$$

onde:

V = velocidade de reação (mol.l<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>);

C<sub>M</sub> = concentração do monômero;

C<sub>Cat</sub> = concentração do catalisador;

k<sub>2</sub> = constante de velocidade.

No caso estudado pelos autores acima referidos, a velocidade de reação em relação à concentração de catalisador seguiu uma cinética de primeira ordem (m=1 na equação (4.1)), e em relação ao substrato ou monômero observou-se uma dependência de segunda ordem (n=2 na equação (4.1)). Entretanto, nos casos em que ocorreu uma desativação térmica do catalisador durante a reação (principalmente nos testes onde se procurou obter taxas de conversão elevadas), foi necessário corrigir esta equação cinética (4.2) empregando-se no lugar da concentração do catalisador, uma função que expressasse a desativação ou diminuição da concentração da espécie ativa com o tempo ( f ( C<sub>Cat</sub><sup>o</sup>,t ) ), onde C<sub>Cat</sub><sup>o</sup> é a concentração de catalisador no início da reação.<sup>2</sup>

Embora não se tenha efetuado estudos de natureza cinética sobre o sistema catalítico abordado nesta dissertação, pode-se observar um aumento no número de rotação, pelo aumento no número de mols de substrato em relação ao número de mols de níquel. A tabela 4.3 mostra

---

<sup>2</sup>Kissin e colaboradores [65] observaram uma cinética de primeira ordem para a desativação térmica do sistema Ni- $\widehat{P}OSO_3^- Na^+$ /AlEt<sub>2</sub>OEt estudando sua atividade na oligomerização do eteno.

Tabela 4.3: Resultados das reações de cooligomerização do buteno-1, hexeno-1 e octeno-1

Grandezas	Reações <sup>a</sup>								
	1/1/1 <sup>b</sup>			2/1,5/1 <sup>c</sup>			4/2/1 <sup>d</sup>		
	C <sub>4</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>8</sub>
CONV%	88,0	91,4	92,0	92,4	92,2	91,4	74,2	76,5	72,9
ISO%	52,5	60,5	65,7	47,0	58,9	61,9	46,2	64,5	61,3
OLIG%	47,5	39,5	34,3	53,0	41,1	38,1	53,8	35,5	39,7
N.R.	87,8	115,7	104,4	205,0	140,2	90,0	306,1	154,1	70,5
∑ N.R.		308,4			435,2			530,7	

<sup>a</sup>Reações feitas a 50°C em tolueno, por 25 horas, relação Al/Ni=1 sendo o número de móis de níquel (n) = 0,20 mmóis; Al = AlEt<sub>2</sub>OEt; Ni = Ni(acac)<sub>2</sub>;

<sup>b</sup>número de móis de α-olefinas (n<sub>0</sub>) = 69 mmóis; <sup>c</sup>n<sub>0</sub> = 94 mmóis; <sup>d</sup>n<sub>0</sub> = 142,11 mmóis

que, para se obter altas taxas de conversão, deve-se trabalhar na faixa correspondente à relação molar substrato/níquel de 470-710 <sup>3</sup>. Este limite máximo da capacidade do catalisador não pode ser melhorado com o aumento do tempo de reação, indicando que:

1. o sistema atingiu, nas condições experimentais utilizadas, a velocidade máxima de reação permitida pelo aumento na concentração do substrato;
2. existe um perfil de desativação do catalisador ao longo do tempo de reação o qual poderia ser expresso por uma função do tipo  $f(C_{Cat}^o, t)$  da mesma forma a que se referiu Chauvin [101].

Verificando-se a tabela 4.3 constata-se que a composição do substrato olefínico não afeta, de maneira significativa as grandezas reacionais. Pode-se observar, neste sentido, que a taxa de conversão para cada uma das α-olefinas é praticamente constante nas três reações. Assim, por

<sup>3</sup>Estes valores podem ser calculados a partir dos dados apresentados nas notas b, c e d desta tabela.

exemplo, na reação 1/1/1 a taxa de conversão média para as  $\alpha$ -olefinas buteno-1, hexeno-1 e octeno-1 é de 90,5%; na reação 2/1,5/1, este valor é de 92% e na reação 4/2/1, de 74,5%. A taxa de conversão de 74,5% verificada na reação 4/2/1 deveu-se a decomposição térmica do catalisador. Assim, não foi possível de se obter uma taxa de conversão comparável às obtidas para as reações de menor concentração inicial em substrato (reações 1/1/1 e 2/1,5/1).

A seletividade, subdividida em taxa de isomerização (ISO%) e de oligomerização (OLIG%), também mostrou-se invariante com a composição da mistura de  $\alpha$ -olefinas nas três reações citadas (tabela 4.3). Por exemplo, a taxa de isomerização apresentou um valor característico à cada  $\alpha$ -olefina das misturas, não sendo afetada por modificações na composição das mesmas. O buteno-1 apresentou, nas três reações, uma taxa de isomerização média de 48,6%, o hexeno-1 de 61,3% e o octeno-1, de 63%.

As taxas de oligomerização obtidas (em torno de 40%) constituíram-se em resultados muito interessantes aos objetivos deste trabalho sendo, também, compatíveis com os resultados relativos aos estudos efetuados com o sistema catalítico modelo, baseado em  $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{AlEt}_3$  tendo o hexeno-1 como substrato.

#### 4.3.1 Estrutura dos Produtos Olefínicos Obtidos

O conhecimento da estrutura dos produtos olefínicos obtidos pelas reações de oligomerização/cooligomerização das  $\alpha$ -olefinas buteno-1, hexeno-1 e octeno-1, catalisadas pelo sistema  $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{AlEt}_2\text{OEt}$  é fundamental na interpretação dos resultados e na proposição de um mecanismo reacional.

Os espectros de RMN- $^1\text{H}$  presentes nas figuras 4.4 e 4.5 permitem que se determine a estrutura típica de um produto de uma reação de co-dimerização no primeiro caso, pois representa a fração  $\text{C}'_{10}$ , resultado da reação entre o hexeno-1 e o buteno-1 e, no segundo caso, produtos de reações de dimerização (hexeno-1 + hexeno-1), co-dimerização (octeno-1 + buteno-1) e trimerização (buteno-1 + buteno-1 + buteno-1), uma vez que representa a fração  $\text{C}'_{12}$ . Estes espectros apresentam grande semelhança entre si, indicando serem estas frações diferentes apenas quanto ao número de grupamentos metilênicos ( $-\text{CH}_2-$ ).

A atribuição dos picos destes espectros [107, Apêndice E] revelou um pico largo centrado a 5,36 ppm, atribuído a prótons ligados aos carbonos de hibridização  $sp^2$  de olefinas internas, um pico centrado a 1,96 ppm, correspondente aos prótons metilênicos em posição  $\alpha$  à ligação dupla. Observou-se, também, um multiplete centrado a 1,57 ppm sendo atribuído a um próton ligado a carbono terciário ( $\text{-}\backslash\text{CH}$ ) em posição  $\beta$  à ligação dupla (se estivesse em posição  $\alpha$  deveria aparecer a 2,6 ppm), um pico muito intenso foi observado a 1,24 ppm, correspondendo aos prótons metilênicos ligados a carbonos secundários, o qual estaria ligado a dois radicais alquilas saturados. Finalmente, observou-se a 0,84 ppm, um multiplete intenso ao qual atribuiu-se os prótons dos grupamentos metilas ( $\text{-CH}_3$ ) pertencentes à ramificações e às extremidades da cadeia linear.

A análise destes espectros revelou que, tanto os produtos de dimerização quanto aqueles obtidos por co-dimerização ou trimerização, são compostos por olefinas internas predominantemente lineares.

#### 4.3.2 Taxas de Linearidade nos Produtos de Cooligomerização $C'_{\alpha-4}/C'_{\alpha-6}/C'_{\alpha-8}$

A taxa de linearidade para os produtos obtidos (frações  $C'_8$ - $C'_{16}$ ) foi determinada conforme o procedimento descrito no capítulo 3.

A tabela 4.4 apresenta as taxas de linearidade para cada fração produzida e hidrogenada nas três reações: 1/1/1; 2/1,5/1; 4/2/1. Do mesmo modo, a composição da mistura reacional parece não afetar esta grandeza de modo significativo, permitindo mesmo que se obtenha o valor médio de linearidade das frações nas três reações típicas.

O valor surpreendentemente elevado para a fração  $C_8$  (>98%) foi calculado, unicamente, pela resolução do sistema de equações lineares apresentado no capítulo 2 para a obtenção da taxa de linearidade por RMN- $^1\text{H}$ , por dois motivos:

1. não foi possível obter uma separação cromatográfica entre o pico do solvente (tolueno) e os picos referentes à fração  $C_8$  ramificada nas condições operacionais que se dispunha;
2. a fração  $C_8$  foi obtida por destilação fracionada, perfeitamente isolada das demais, estando

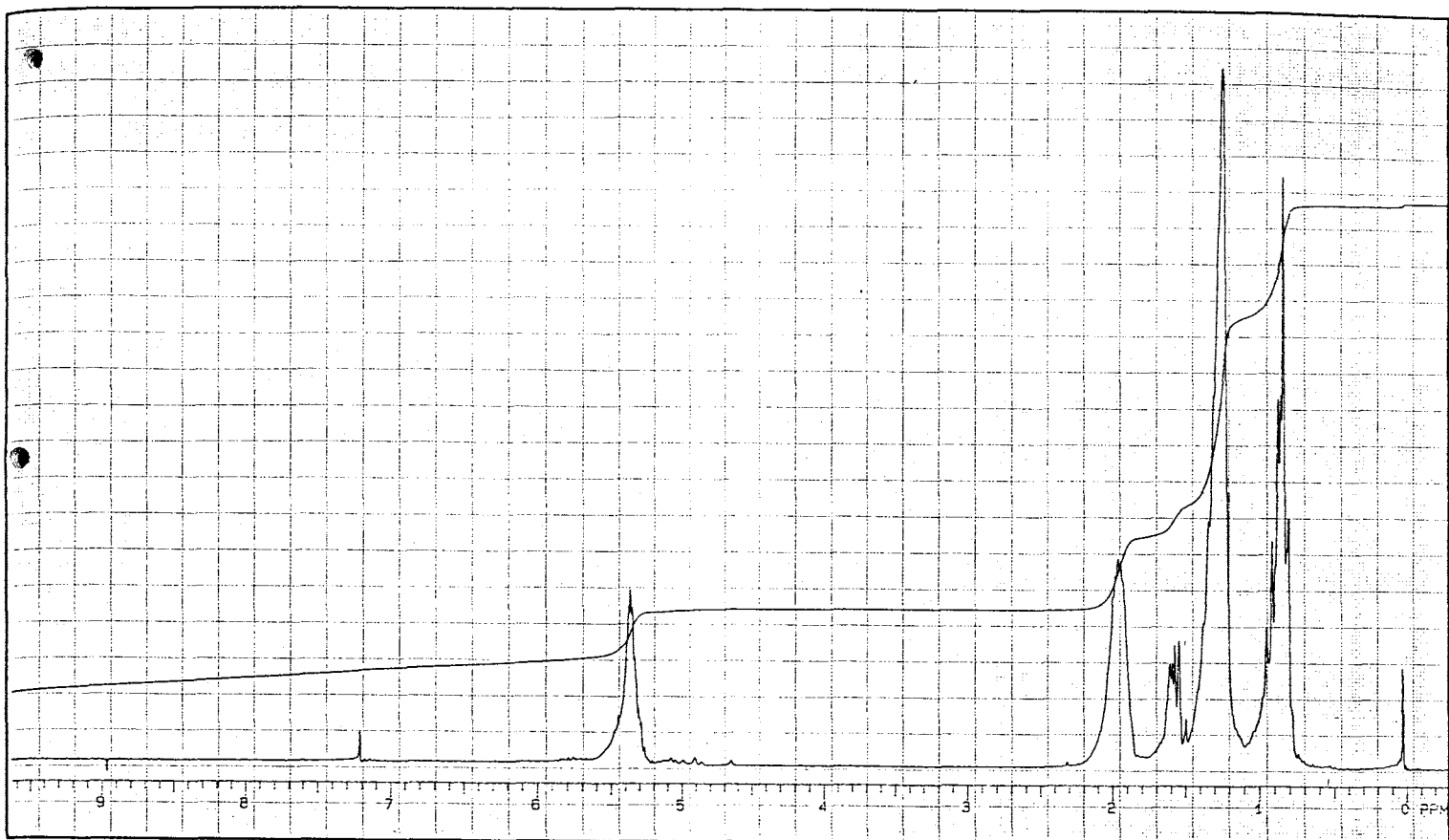


Figura 4.4: Espectro de RMN-<sup>1</sup>H da fração C<sub>10</sub> olefínica em CDCl<sub>3</sub>, 25°C com 128 varedu-  
ras.

Tabela 4.4: Taxas de linearidade obtidas nos produtos hidrogenados das reações: 1/1/1;  
2/1,5/1; 4/2/1

Fração (C <sub>n</sub> )	Taxa de Linearidade (%)		
	1/1/1	2/1,5/1	4/2/1
8	>98	>98	>98
10	77,3	77,4	81,0
12	76,4	77,2	77,0
14	69,4	73,9	70,0
16	65,4	68,4	62,0

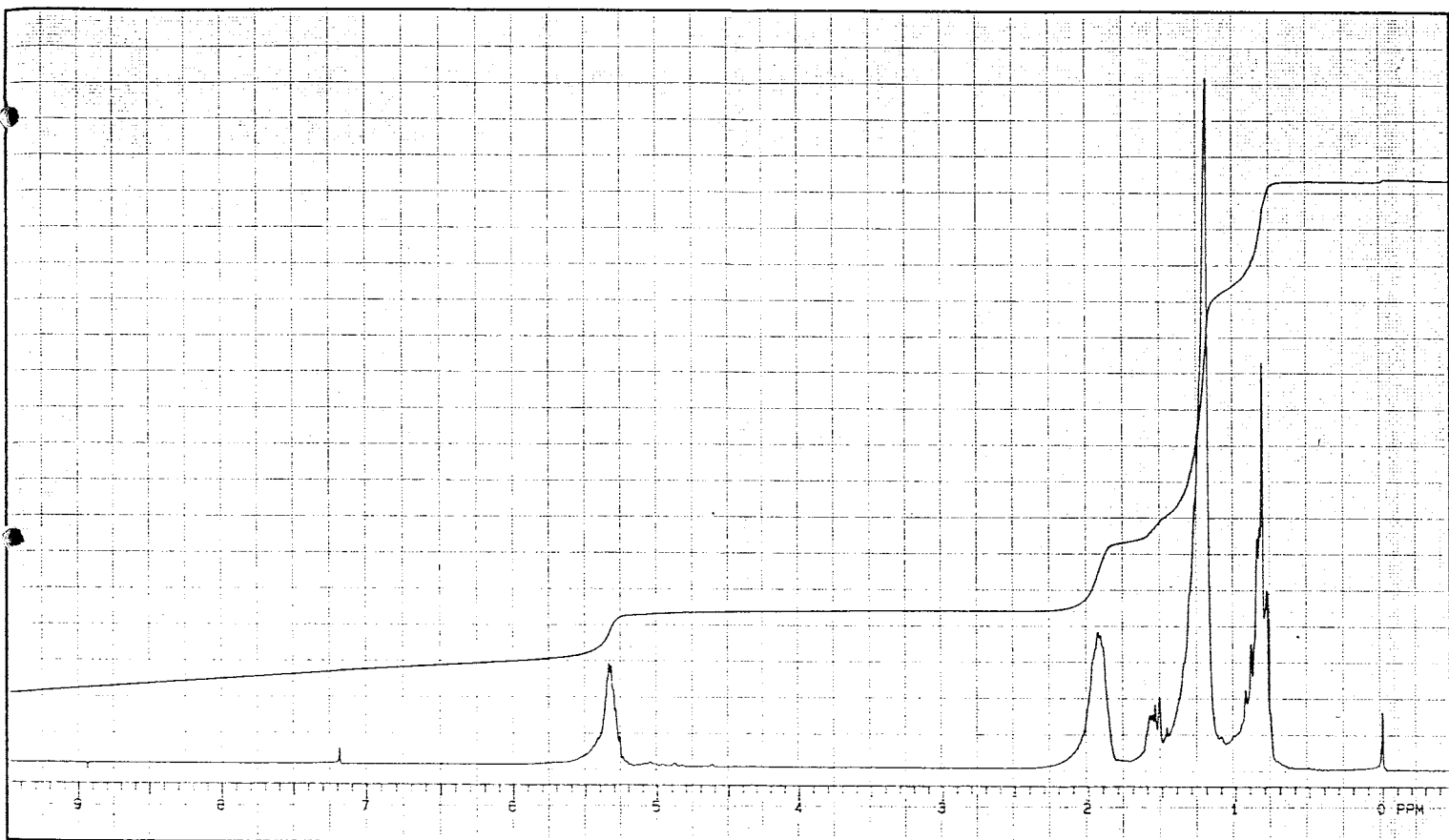


Figura 4.5: Espectro de RMN-<sup>1</sup>H da fração C<sub>12</sub> olefínica em CDCl<sub>3</sub>, 25°C com 128 varedu-  
ras.



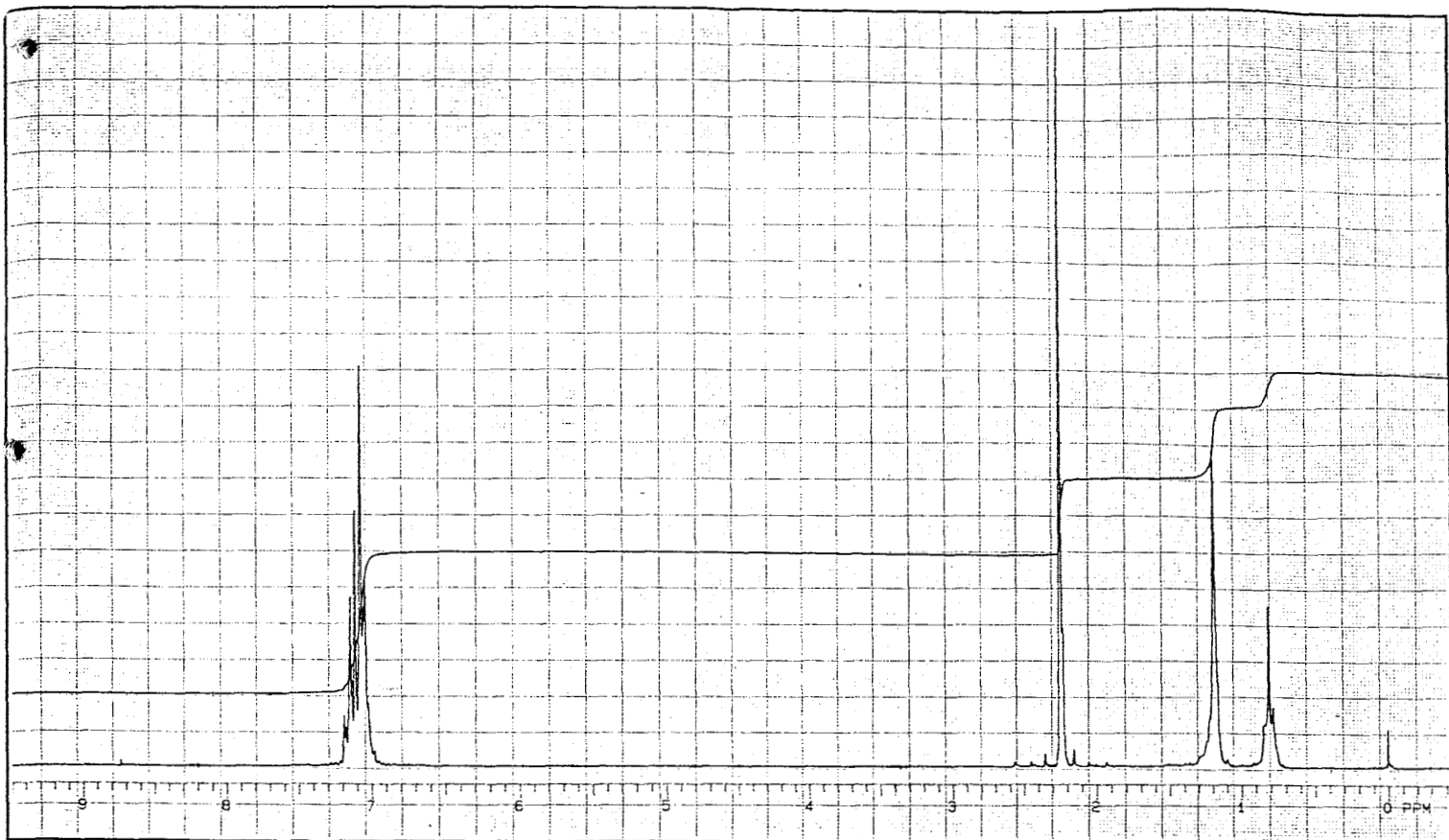


Figura 4.6: Espectro de RMN-<sup>1</sup>H da fração C<sub>8</sub> hydrogenada em CDCl<sub>3</sub>, 25°C com 32 vareduras.

apenas diluída com tolueno, o qual apresenta os deslocamentos químicos dos seus prótons em regiões não coincidentes com os dos prótons da fração olefínica hydrogenada (alcanos).

O espectro de RMN-<sup>1</sup>H de uma fração C<sub>8</sub> hydrogenada típica pode ser observado na figura 4.6. Nesta figura, atribuiu-se o singlete a 1,193ppm aos prótons metilênicos (-CH<sub>2</sub>-) e ao triplete, centrado a 0,814ppm, aos prótons metílicos (-CH<sub>3</sub>) [107]. A integração mostrada neste espectro forneceu um valor igual a dois para a razão CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>. A razão entre o número de prótons metilênicos e o número de prótons metílicos para o n-octano pode ser obtida de sua estrutura: CH<sub>3</sub>-(-CH<sub>2</sub>-)<sub>6</sub>-CH<sub>3</sub>, resultando em  $\frac{12 \text{ prótons metilênicos}}{6 \text{ prótons metílicos}} = 2$ . Pode-se calcular, da mesma forma, esta relação para o isômero mono-ramificado, o metil-heptano, obtendo-se a razão:  $\frac{9 \text{ prótons metilênicos}}{9 \text{ prótons metílicos}} = 1$ , concluindo-se que a fração analisada apresenta uma linearidade de, no mínimo, 98% (admitiu-se um erro de 2% para a integração dos sinais de próton pelo espectrômetro).

A figura 4.7 mostra, em primeiro lugar, o cromatograma de uma mistura feita com  $\alpha$ -olefinas lineares padrão Aldrich®, na faixa  $C'_8$ - $C'_{16}$ , hidrogenadas aos respectivos alcanos (a) e, um cromatograma de uma reação típica (2/1,5/1) (b).

Nesta figura, por comparação dos cromatogramas em função do tempo de retenção dos picos, torna-se clara a possibilidade de sobreposição dos picos referentes à fração  $C_8$  ramificada com o pico do tolueno, uma vez que ambos possuem tempos de retenção muito próximos. Por outro lado, pode-se atribuir os picos dos isômeros lineares e ramificados para cada fração componente do cromatograma da reação típica, tomado como exemplo, dada a semelhança obtida nos tempos de retenção dos picos em ambos os cromatogramas.

Utilizando-se a técnica de CG/MS, analisou-se tanto a mistura de padrões hidrogenados, quanto a reação típica hidrogenada, a fim de se obter uma comparação nos espectros de fragmentação dos componentes de cada amostra. Tomando como exemplo a fração  $C_{12}$  em ambas as amostras, obteve-se um espectro de fragmentação para o maior pico da fração, supostamente relativo ao isômero linear, e outro para o pico mais próximo em tempo de retenção (com tempo de retenção menor) do pico majoritário atribuído a um isômero ramificado (figuras 4.8 e 4.9).

Nas figuras 4.8 e 4.9 os espectros de massas apresentados em primeiro lugar referem-se ao pico minoritário de tempo de retenção mais próximo ao pico de maior intensidade, sendo os espectros que aparecem em segundo lugar correspondentes ao pico mais intenso da fração. Conforme estes espectros, pode-se atribuir ao pico mais intenso no cromatograma, ao isômero linear, por uma série de razões: (i) o espectro de fragmentação da amostra padrão e da amostra proveniente da cooligomerização são idênticos, (ii) pela fragmentação obedecendo uma série dada por  $C_nH_{2n+1}$ , característica de um alcano linear, (iii) pela presença do pico do íon molecular de massa  $M+1$  ( $171m/e$ ) com pequena abundância [115, p.243].

Da mesma forma, o pico minoritário analisado nesta fração foi atribuído aos isômeros ramificados, por comparação direta da amostra padrão e pelas características dos espectros de fragmentação. Neste sentido, observou-se uma distribuição de fragmentos muito semelhante ao isômero linear a não ser pela ausência do pico do íon molecular de massa  $M$  ou  $M+1$ , sendo os fragmentos mais abundantes os íons butila ( $m/e=57$ ), pentila ( $m/e=71$ ) e hexila ( $m/e=85$ ),

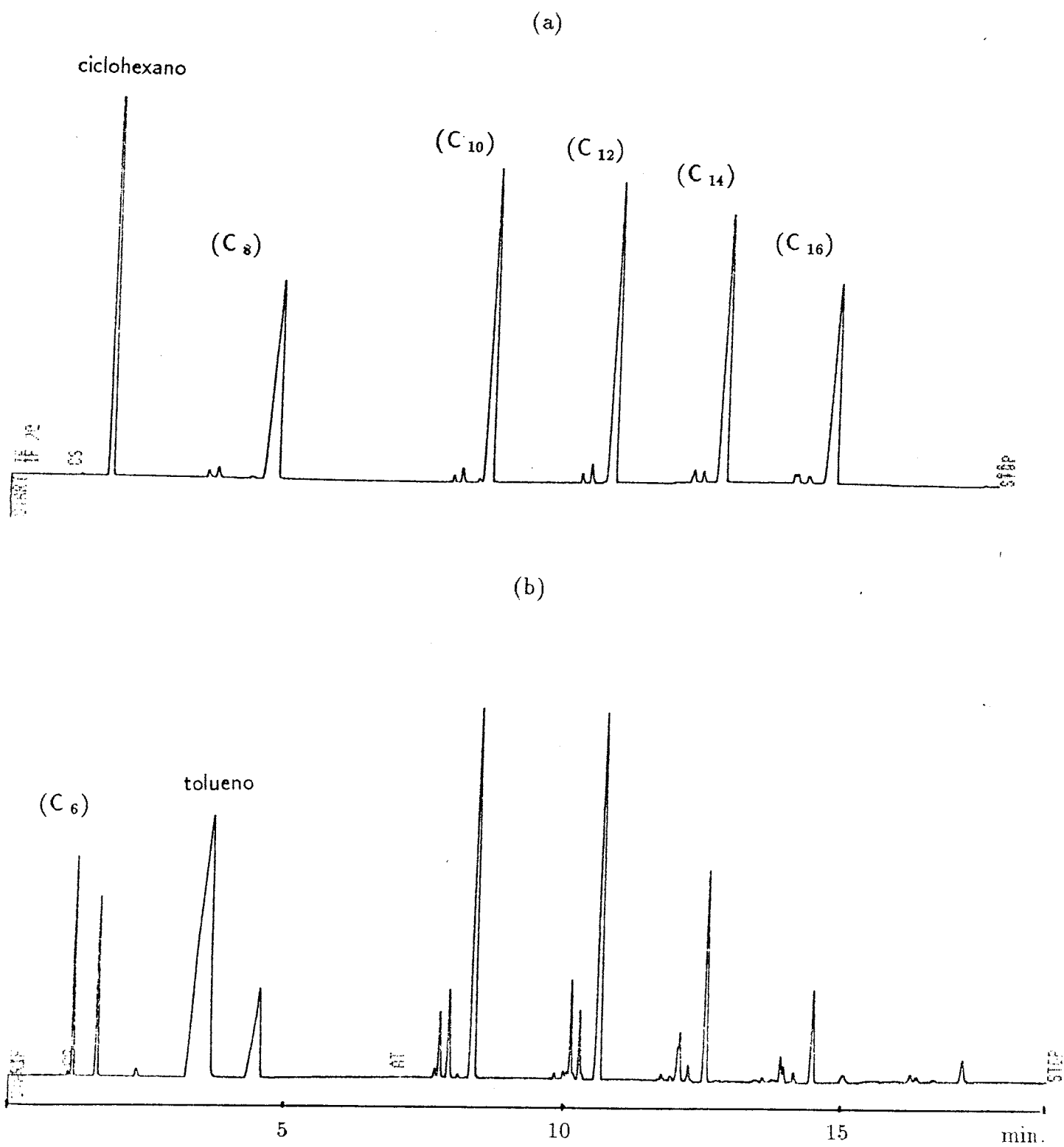


Figura 4.7: Cromatogramas de uma mistura de padrões olefínicos lineares hidrogenados (a) e de uma reação típica hidrogenada (b)

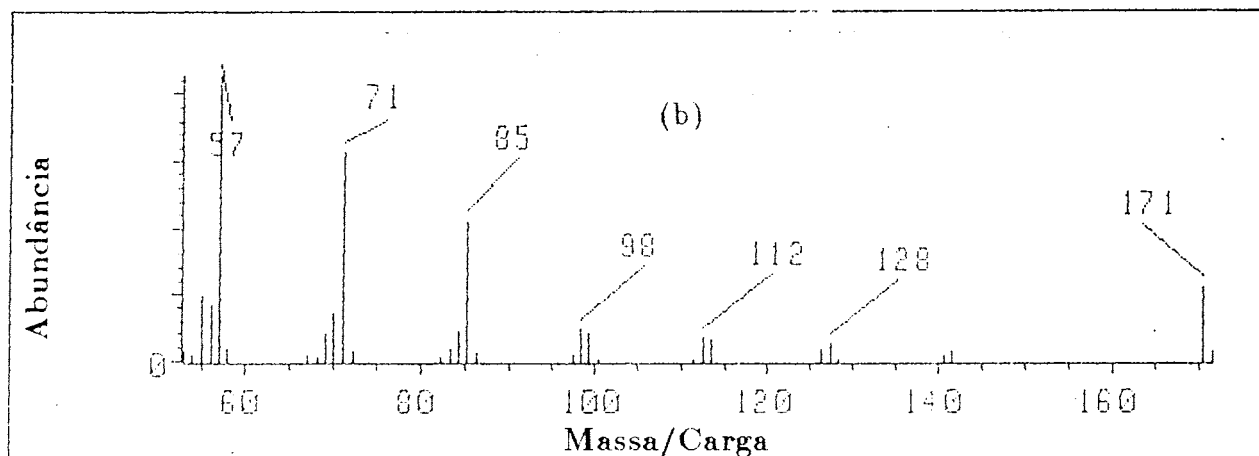
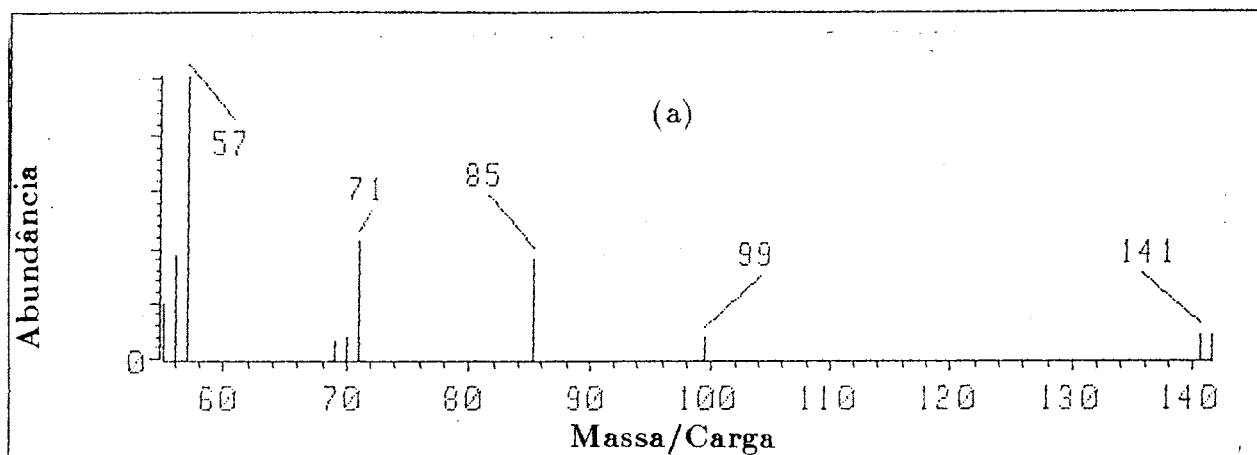


Figura 4.8: Espectro de massas da fração  $C_{12}$  padrão hidrogenada, sendo (a) o espectro de um isômero ramificado e (b) o espectro do isômero linear.

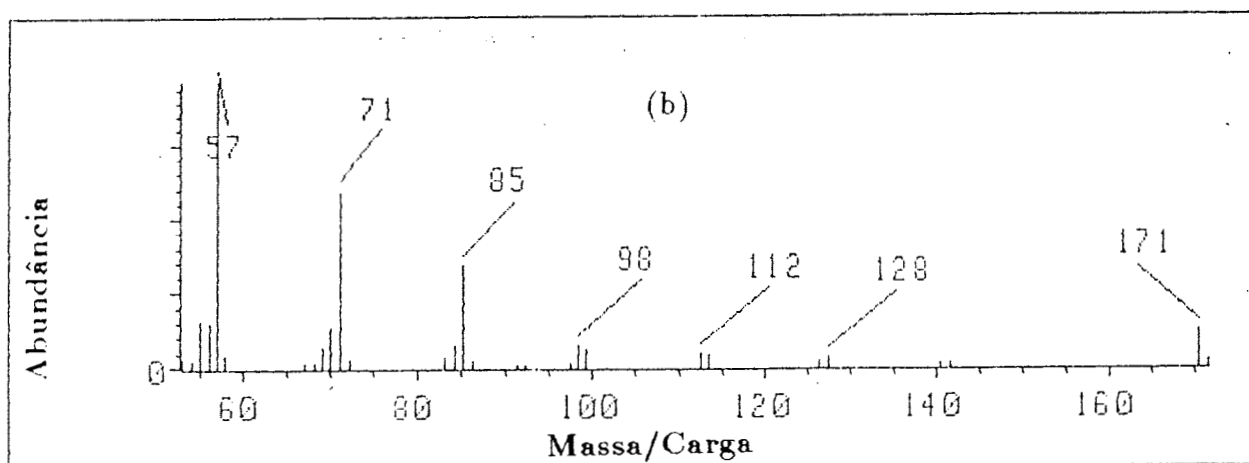
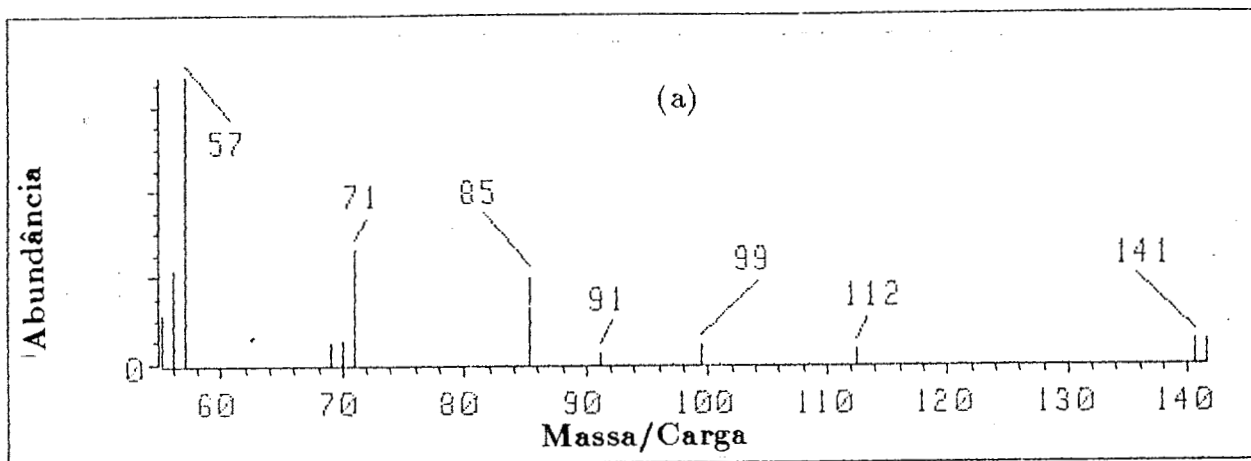


Figura 4.9: Espectro de massas da fração  $C_{12}$  obtida por cooligomerização, sendo (a) e (b) os espectros de fragmentação dos isômeros supostamente ramificado e linear, nesta ordem.

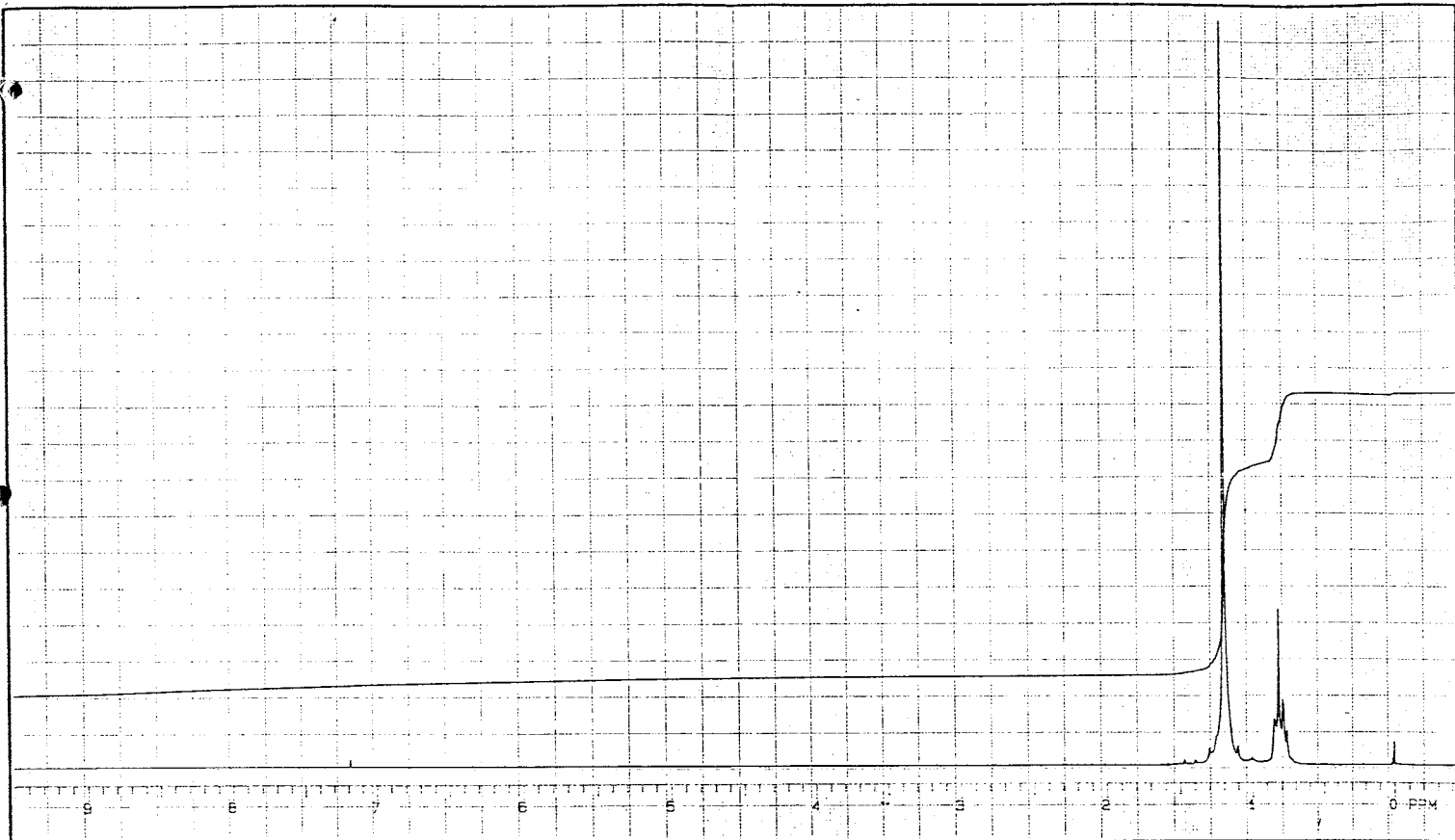


Figura 4.10: Espectro de RMN-<sup>1</sup>H da fração C'<sub>12</sub> hidrogenada para o cálculo da taxa de linearidade em CDCl<sub>3</sub>, 25°C com 32 vareduras.

nesta ordem. Estas observações indicam a presença de um alcano de baixa ramificação tal qual era esperado.

Visando confrontar resultados para se obter um valor mais confiável para a taxa de linearidade da fração C<sub>12</sub>, preparou-se uma amostra desta fração, destilada e hidrogenada de uma reação típica de cooligomerização, para a determinação espectroscópica desta grandeza.

Desta forma foi possível calcular a taxa de linearidade pela integração dos picos no cromatograma (atribuídos por comparação com uma amostra padrão e por espectrometria de massas) e, pelo espectro de RMN-<sup>1</sup>H (figura 4.10) do mesmo modo descrito para o cálculo da linearidade na fração C<sub>8</sub>.

Os resultados obtidos para o cálculo da taxa de linearidade via cromatografia em fase gasosa foi de 73,0% e, por RMN-<sup>1</sup>H, 80,6%. Como a fração C'<sub>12</sub> não se apresentou perfeitamente isolada das demais frações (obteve-se, por destilação fracionada, a fração C'<sub>12</sub> com 86% de pureza,

sendo os 14% restantes, divididos em 7% de fração C'<sub>10</sub> e 7% de fração C'<sub>14</sub>) e admitindo-se que os resultados por cromatografia gasosa podem conter erro dado a superposição de picos de produtos minoritários, optou-se por assumir um valor médio entre os obtidos por ambas as técnicas, resultando, esta forma, em 77% para a taxa de linearidade da fração C'<sub>12</sub>. Este valor é comparável aos contidos na tabela 4.4 para a mesma fração.

#### 4.4 Reações de Oligomerização do Buteno - 1, Hexeno - 1 e Octeno - 1

O estudo das reações de oligomerização com cada  $\alpha$ -olefina isoladamente, permitiu um melhor entendimento dos valores de algumas grandezas como a diminuição na taxa de linearidade com o aumento da massa molar das frações (tabela 4.4), nas reações de cooligomerização.

Visou-se, também, verificar a seletividade apresentada pelas  $\alpha$ -olefinas separadamente, em reação promovida pelo sistema catalítico adotado (Ni(acac)<sub>2</sub>/AlEt<sub>2</sub>OEt). Neste sentido, estudou-se a tendência à isomerização e a extensão da reação de propagação nas reações de oligomerização de cada substrato. Estes estudos permitiram a execução de um balanço de massa para as reações de cooligomerização, as quais são o objetivo primeiro desta dissertação.

##### 4.4.1 Oligomerização do Hexeno - 1 e Octeno - 1

As reações empregando o hexeno-1 e o octeno-1 limitaram-se a produção destes substratos<sup>4</sup> além de isômeros de posição.

A tabela 4.5 reúne os resultados obtidos para os testes de oligomerização catalítica do hexeno-1 e do octeno-1 promovidas pelo sistema catalítico anteriormente mencionado. As grandezas observadas como medida do comportamento de cada reação foram: taxa de conversão (CONV%), seletividade (SEL%), que se subdividiu em isomerização (ISO%) e dimerização (DIM%), número de rotação (N.R.) e taxa de linearidade (LIN%).

---

<sup>4</sup>Quando se utilizou o hexeno-1, obteve-se produtos na faixa C'<sub>18</sub>, correspondendo à trimerização deste substrato. Entretanto, como o rendimento nesta fração foi inferior a 2% da massa de hexeno-1 convertida

Tabela 4.5: Resultados obtidos para as reações de oligomerização do hexeno-1 e octeno-1

Substrato	Grandezas				
	CONV%	ISO%	OLIG%	LIN%	N.R.
Hexeno-1 <sup>a</sup>	94,8	70,2	29,8	80,5	237,0
Octeno-1 <sup>a</sup>	97,5	73,6	26,4	76,4	243,8

<sup>a</sup>Utilizou-se 0,05 mólis desta  $\alpha$ -olefinas ;  $0,2 \times 10^{-3}$  mólis de  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  sendo a razão  $\text{Al}/\text{Ni} = 1$

Os resultados da reação de oligomerização do hexeno-1, embora já apresentada na tabela 4.1, foram tabuladas juntamente com os obtidos para a mesma reação partindo-se do octeno-1, a fim de permitir uma comparação direta da reatividade de ambas as  $\alpha$ -olefinas. Como se pode verificar (tabela 4.5), exceto pela taxa de isomerização, mais elevada para o octeno-1, ambas as  $\alpha$ -olefinas estudadas foram igualmente convertidas a dímeros e isômeros de posição. Deve-se ressaltar as altas taxas de linearidade obtidas para a fração  $\text{C}'_{12}$ , obtida pela dimerização do hexeno-1, e para a fração  $\text{C}'_{16}$ , proveniente da oligomerização do octeno-1.

As elevadas taxas de isomerização verificadas tanto para o hexeno-1 quanto para o octeno-1, estão de acordo com os resultados obtidos por Jones e colaboradores [77] empregando o mesmo sistema catalítico, com os trabalhos realizados por Kissin e colaboradores [68,69] utilizando um sistema do tipo  $\text{Ni}-\widehat{\text{P}}\text{OSO}_3^-/\text{AlEt}_2\text{OEt}$ .

#### 4.4.2 Oligomerização do Buteno-1

Partindo-se do buteno-1 observou-se, inclusive, produtos da tetramerização desta  $\alpha$ -olefina, além de isômeros de posição. A tabela 4.6 apresenta os resultados obtidos para as grandezas reacionais na reação de oligomerização do buteno-1.

Pode-se observar valores semelhantes nas grandezas taxa de isomerização e taxa de linearidade para os dímeros (fração  $\text{C}_8$ ) nesta reação como nos testes de cooligomerização anterior-  
em oligômeros, a trimerização desta  $\alpha$ -olefina foi desconsiderada nos cálculos de balanço de massa.



Tabela 4.6: Resultados obtidos para a oligomerização do buteno-1

Substrato	Grandezas								
	CONV%	N.R.	ISO%	Dímeros		Trímeros		Tetrâmeros	
				%	LIN%	%	LIN%	%	LIN%
Buteno-1	89	347	42,6	72,7	>98	23,6	53,7	3,7	33,9

$n_0\text{Ni}(\text{acac})_2 = 0,2 \times 10^{-3} \text{móis}$ ;  $T = 50^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{reação}} = 25 \text{horas}$ ;  $\text{Al}/\text{Ni} = 1$ .

mente citados. Do mesmo modo, constata-se uma elevada taxa de conversão para o buteno-1, valor característico à quantidade de substrato empregada (0,78mmóis) (ver a tabela 4.3). Deve-se salientar, ainda, a presença de trímeros e tetrâmeros lineares como produto da oligomerização do buteno-1. As taxas de linearidade das frações  $C_{12}$  (53,7%) e  $C_{16}$  (37,9%) assim produzidas, são inferiores às aquelas obtidas por reações de cooligomerização: 77% e 65,3%, respectivamente (tabela 4.4).<sup>5</sup>

A determinação da taxa de linearidade da fração  $C'_{12}$  foi realizada da mesma forma descrita para a mesma fração obtida por cooligomerização das  $\alpha$ -olefinas reagentes. Entretanto, como a fração destilada não se apresentou completamente pura (80% em dodecenos e 20% em hexadecenos) e admitindo-se que o número de isômeros ramificados da fração  $C'_{12}$  são dois (etil-5,metil-7nonano e etil-5decano) após a etapa de hidrogenação, tornou-se complexo e pouco confiável o cálculo da taxa de linearidade por RMN-<sup>1</sup>H. Mesmo assim, a razão  $\text{CH}_2/\text{CH}_3 = 2,68$  presente no espectro da figura 4.11, indica a presença de alta taxa de isômeros lineares cuja razão  $\text{CH}_2/\text{CH}_3 = 3,33$ . A mesma razão para os possíveis isômeros ramificados é 1,89 para o etil-5decano e de 1,17, para o etil-5,metil-7nonano.

Pelos resultados obtidos na determinação da taxa de linearidade dos produtos das reações de cooligomerização, foi possível atribuir ao pico de maior tempo de retenção em cada fração

<sup>5</sup>A discussão destes resultados será encaminhada juntamente com a proposição do mecanismo reacional a ser apresentada a seguir.

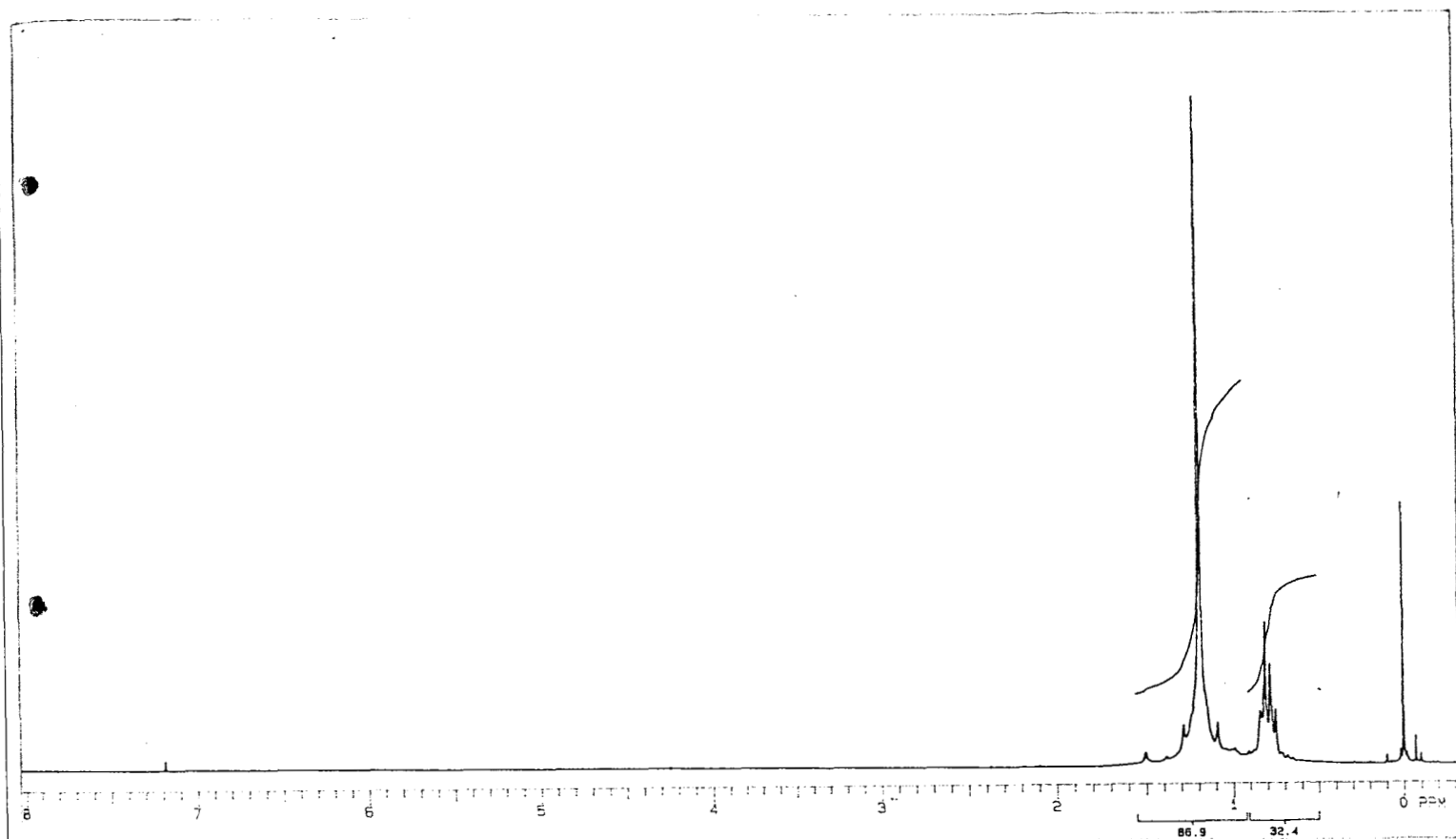


Figura 4.11: Espectro de RMN-<sup>1</sup>H da fração C<sub>12</sub> hidrogenada obtida por trimerização do buteno-1 em CDCl<sub>3</sub>, 25°C com 32 vareduras.

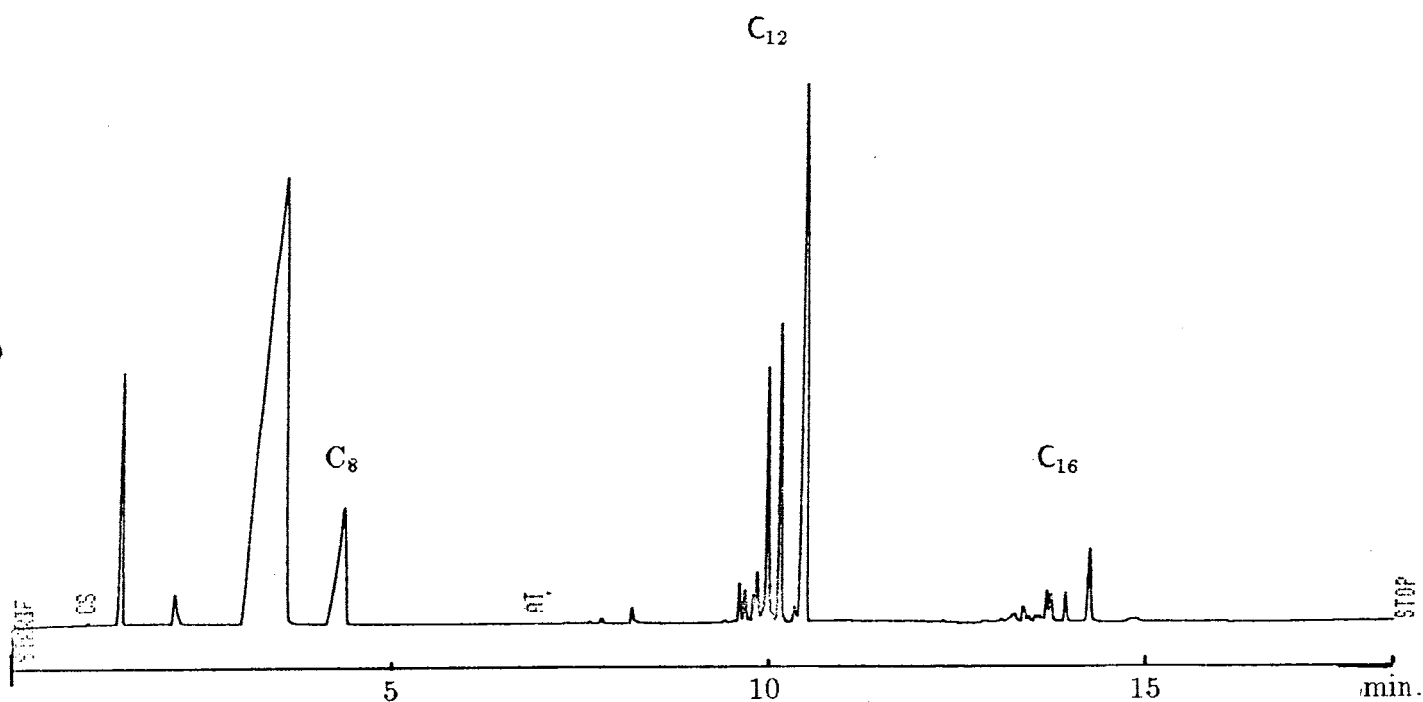


Figura 4.12: Cromatograma dos produtos da reação de oligomerização do buteno-1 hidrogenados

(o qual corresponde também, ao pico majoritário em cada fração) como sendo correspondente ao isômero linear das mesmas (figura 4.7). Neste caso, a determinação da taxa de linearidade para os produtos de dimerização, trimerização e tetramerização do buteno-1 pode ser feita por cromatografia em fase gasosa de forma segura (figura 4.12). Os produtos ramificados obtíveis pela tetramerização do buteno-1 com este sistema, levando-se em conta as estruturas possíveis discutidas anteriormente, são: o dietil-5,7dodecano e o dietil-5,7,metil-9undecano.

## 4.5 Otimização Empírica das Reações de Cooligomerização

Partindo-se do que foi apresentado no Apêndice A em relação aos procedimentos matemático-estatísticos necessários à compreensão e elaboração de um planejamento de experimentos para se obter a otimização de um determinado processo, serão apresentados e discutidos, de forma direta, os resultados obtidos pela aplicação de um plano de primeiro grau do tipo Simplex Modificado aos fatores reacionais do sistema catalítico  $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{AlEt}_2\text{OEt}$ , aplicado a reações de cooligomerização de  $\alpha$ -olefinas.

A otimização das grandezas reacionais nas reações de cooligomerização do buteno-1, hexeno-1 e octeno-1 levou em conta três fatores:

1. a relação Al/Ni – (Al/Ni);
2. a temperatura – ( $T^\circ\text{C}$ );
3. a composição em buteno-1 – ( $X_{C'_{4-\alpha}}$ )

Os centros de domínio para estes fatores foram eleitos a partir dos resultados anteriores. O domínio experimental para cada variável é dada por:

$$\text{valor da variável no centro de domínio}(X)_0 \pm \text{fator de normalização } C_i$$

Deste modo obteve-se:

$$\text{Domínio Experimental} = \begin{cases} (\text{Al/Ni})_0 & = 1 \pm 0,5 \\ (T)_0 & = 50 \pm 20^\circ\text{C} \\ (X_{C'_{4-\alpha}})_0 & = 3 \pm 1 \end{cases}$$

Aplicando-se a equação (A.2), sendo os valores de  $X_{ij}$  dado pela tabela A.2 obteve-se uma matriz de experimentos para o simplex inicial onde a resposta de cada experimento foi o rendimento em oligômeros do hexeno-1 (R%) (tabela 4.7)<sup>6</sup>

Trabalhando-se com as variáveis centradas reduzidas (tabela A.2) projetou-se um novo experimento (um novo ponto) cuja posição foi calculada em função das coordenadas dos pontos

---

<sup>6</sup>O hexeno-1 foi tomado como medida do rendimento das reações de cooligomerização dada a maior confiabilidade nas estimativas das grandezas reacionais desta olefina em relação às demais.

Tabela 4.7: Matriz de experimentos construída para o simplex inicial

Experimentos	Al/Ni	T°C	$X_{C'_{4-\alpha}}$	R%
1	0,75	44,0	2,80	27,1
2	1,25	44,0	2,80	30,0
3	1,00	61,0	2,80	28,0
4	1,00	50,0	3,60	28,4

$C_f$  (centro da face formada pelos experimentos de melhor resposta) e do ponto P (ponto experimental de pior resposta). Neste caso,  $C_f$  foi o centro da face formada pelos experimentos 2,3 e 4 sendo que o ponto P correspondeu ao experimento 1.

Chamando Al/Ni de  $x$ , T de  $y$  e  $X_{C'_{4-\alpha}}$  de  $z$ , a equação genérica utilizada para se calcular as coordenadas do ponto  $C_f$  foi:

$$C_f = \left[ \frac{\overline{BC}}{2} + \left( \frac{A - \overline{BC}/2}{3} \right) \right] \quad (4.3)$$

onde:

A,B e C seriam os pontos formadores da face de reflexão.

Esta equação, calculada para cada coordenada  $x$ ,  $y$  e  $z$ , permite determinar o centro geométrico de um triângulo equilátero (o simplex a três variáveis é representado por um tetraédro regular, cujas faces são triângulos equiláteros).

O novo ponto, portanto, foi determinado pela equação:

$$N = (\alpha + 1)C_f - \alpha P \quad (4.4)$$

sendo:

$$\alpha = 1$$

conforme está descrito no Apêndice A. A nova matriz de experimentos foi estabelecida e está apresentada na figura 4.8.

Tabela 4.8: Matriz de experimentos construída para o primeiro movimento do simplex ( $\alpha=1$ )

Experimentos	Al/Ni	T°C	$X_{C'_{4-\alpha}}$	R%
5	1,42	59,5	3,34	32,0
2	1,25	44,0	2,80	30,0
3	1,00	61,0	2,80	28,0
4	1,00	50,0	3,60	28,4

Tabela 4.9: Matriz de experimentos construída para o segundo movimento do simplex ( $\alpha=2$ )

Experimentos	Al/Ni	T°C	$X_{C'_{4-\alpha}}$	R%
5	1,42	59,5	3,34	32,0
2	1,25	44,0	2,80	30,0
6	1,68	30,7	4,15	27,3
4	1,00	50,0	3,60	28,4

As coordenadas do ponto foram determinadas da mesma maneira (sempre se trabalhando com as variáveis centradas reduzidas) sendo que a equação (4.4) foi utilizada com  $\alpha=2$ . O novo experimento veio tomar o lugar do pior experimento da tabela 4.8, o experimento 3.

Na tabela 4.9 tem-se os experimentos que compõem o novo simplex.

O último movimento realizado com o simplex sobre a superfície de resposta produziu um resultado pior do que os obtidos anteriormente, por isso, decidiu-se realizar o próximo movimento tomando como pior ponto o último experimento realizado (experimento 6) aplicando-se a equação (4.4) com  $\alpha=1$ . Realizou-se, desta maneira, uma contração em relação a última expansão uma vez que se manteve a direção do movimento. A tabela 4.10 contém aqueles

Tabela 4.7: Matriz de experimentos construída para o simplex inicial

Experimentos	Al/Ni	T°C	$X_{C'_{4-\alpha}}$	R%
1	0,75	44,0	2,80	27,1
2	1,25	44,0	2,80	30,0
3	1,00	61,0	2,80	28,0
4	1,00	50,0	3,60	28,4

$C_f$  (centro da face formada pelos experimentos de melhor resposta) e do ponto P (ponto experimental de pior resposta). Neste caso,  $C_f$  foi o centro da face formada pelos experimentos 2,3 e 4 sendo que o ponto P correspondeu ao experimento 1.

Chamando Al/Ni de  $x$ , T de  $y$  e  $X_{C'_{4-\alpha}}$  de  $z$ , a equação genérica utilizada para se calcular as coordenadas do ponto  $C_f$  foi:

$$C_f = \left[ \frac{\overline{BC}}{2} + \left( \frac{A - \overline{BC}/2}{3} \right) \right] \quad (4.3)$$

onde:

A,B e C seriam os pontos formadores da face de reflexão.

Esta equação, calculada para cada coordenada  $x$ ,  $y$  e  $z$ , permite determinar o centro geométrico de um triângulo equilátero (o simplex a três variáveis é representado por um tetraédro regular, cujas faces são triângulos equiláteros).

O novo ponto, portanto, foi determinado pela equação:

$$N = (\alpha + 1)C_f - \alpha P \quad (4.4)$$

sendo:

$$\alpha = 1$$

conforme está descrito no Apêndice A. A nova matriz de experimentos foi estabelecida e está apresentada na figura 4.8.

Tabela 4.8: Matriz de experimentos construída para o primeiro movimento do simplex ( $\alpha=1$ )

Experimentos	Al/Ni	T°C	$X_{C'_{4-\alpha}}$	R%
5	1,42	59,5	3,34	32,0
2	1,25	44,0	2,80	30,0
3	1,00	61,0	2,80	28,0
4	1,00	50,0	3,60	28,4

Tabela 4.9: Matriz de experimentos construída para o segundo movimento do simplex ( $\alpha=2$ )

Experimentos	Al/Ni	T°C	$X_{C'_{4-\alpha}}$	R%
5	1,42	59,5	3,34	32,0
2	1,25	44,0	2,80	30,0
6	1,68	30,7	4,15	27,3
4	1,00	50,0	3,60	28,4

As coordenadas do ponto foram determinadas da mesma maneira (sempre se trabalhando com as variáveis centradas reduzidas) sendo que a equação (4.4) foi utilizada com  $\alpha=2$ . O novo experimento veio tomar o lugar do pior experimento da tabela 4.8, o experimento 3.

Na tabela 4.9 tem-se os experimentos que compõem o novo simplex.

O último movimento realizado com o simplex sobre a superfície de resposta produziu um resultado pior do que os obtidos anteriormente, por isso, decidiu-se realizar o próximo movimento tomando como pior ponto o último experimento realizado (experimento 6) aplicando-se a equação (4.4) com  $\alpha=1$ . Realizou-se, desta maneira, uma contração em relação a última expansão uma vez que se manteve a direção do movimento. A tabela 4.10 contém aqueles



Tabela 4.10: Matriz de experimentos construída para o terceiro movimento do simplex ( $\alpha=1$ )

Experimentos	Al/Ni	T°C	$X_{C'_{4-\alpha}}$	R%
5	1,42	59,5	3,34	32,0
2	1,25	44,0	2,80	30,0
7	1,45	41,0	3,70	30,3
4	1,00	50,0	3,60	28,4

experimentos que compuseram este novo simplex.

Observando-se a tabela 4.10 verifica-se que a resposta do sistema às variações dos fatores é, após estes três movimentos, quase inexistente, indicando que se atingiu a região do ótimo experimental para uma aproximação com um plano de primeiro grau obtível com plano simplex. Analisando-se as etapas de otimização verificadas nas tabelas 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10 constata-se um aumento em torno de 15% na resposta do sistema (R%). Este valor foi considerado satisfatório levando-se em consideração que os valores das variáveis no centro de domínio foram previamente otimizados, pelos estudos realizados com o sistema modelo  $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{AlEt}_3/\text{Hexeno} - 1$ .

O efeito de otimização do rendimento em produtos oligoméricos provenientes do hexeno - 1 ( $R\% = \text{CONV}\% \times \text{OLIG}\%$ ) foi atribuído a uma associação correta das variáveis Al/Ni e T, oportunizando um aumento na taxa de conversão, mantendo-se a seletividade para a oligomerização ( $\approx 40\%$ ) constante.

Observando-se os experimentos 5, 6 e 7 constata-se um efeito predominante da relação Al/Ni sobre a temperatura, indicando que a espécie ativa é menos sensível ao aumento da temperatura ( $30,7 \rightarrow 59,5^\circ\text{C}$ ) do que da concentração do agente alquilante ( $11,79 \rightarrow 13,94$  mM; sendo  $[\text{Ni}] \simeq 8,3$  mM). Este resultado equivale ao obtido para o sistema  $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{AlEt}_3$  presente na figura 4.1 e representado pelo segmento  $\overline{AB}$  naquele gráfico. A relação Al/Ni ótima obtida (1,42) situa-se a um valor mais elevado neste caso em comparação com o primeiro, uma

vez que o co-catalisador  $\text{AlEt}_2\text{OEt}$  possui um poder alquilante menor que o  $\text{AlEt}_3$  [76].

O enriquecimento em buteno-1 nas reações, não levou a uma melhora na resposta dos experimentos, sendo que o experimento de melhor resposta apresentou um pequeno excesso desta olefina (3,34) em relação à condição inicial (3,00).

Portanto, as condições ótimas para uma reação de cooligomerização catalisada por um sistema como o estudado e obtidas pelo método simplex modificado resultou em:

$$\begin{cases} \text{Al/Ni} & = 1,42 \\ \text{T} & = 59,5^\circ\text{C} \\ X_{C'_{4-\alpha}} & = 3,34 \end{cases}$$

A figura 4.13 representa os movimentos que se executou com o simplex a fim de estudar-se a superfície de resposta para o processo de cooligomerização de  $\alpha$ -olefinas. Cabe salientar que os experimentos foram realizados em ordem aleatória evitando-se os erros sistemáticos.

## 4.6 Proposição de um Mecanismo Reacional

Embora não se tenha feito estudos cinéticos ou espectrocópicos refinados, foi possível, mediante o conhecimento da natureza e distribuição dos produtos formados, propor um mecanismo do tipo metal-hidreto como sendo aquele que mais se ajusta ao comportamento do sistema catalítico estudado.

O conhecimento já acumulado a respeito da reatividade de sais de níquel com agentes alquilantes do tipo  $\text{AlR}_{3-n}\text{X}_n$ , propõem uma reação de transalquilação entre ambos, gerando uma espécie do tipo Ni-R e uma subsequente reação de  $\beta$ -eliminação produzindo o níquel-hidreto (Ni-H) e uma olefina [13,39,93].

Nas experiências de oligomerização das  $\alpha$ -olefinas isoladamente, observou-se a formação de produtos correspondentes a ( $\alpha$ -olefina + etila) e ( $2 \times \alpha$ -olefina + etila) em número de carbonos. Por exemplo, na oligomerização do buteno-1 observou-se as frações  $C'_6$  e  $C'_{10}$ , cuja soma do número de móis resultou em 0,2 mmóis, idêntica ao número de móis do  $\text{AlEt}_2\text{OEt}$  utilizados. Estas observações estão de acordo com a formação de uma espécie monoalquilada de níquel (Ni-

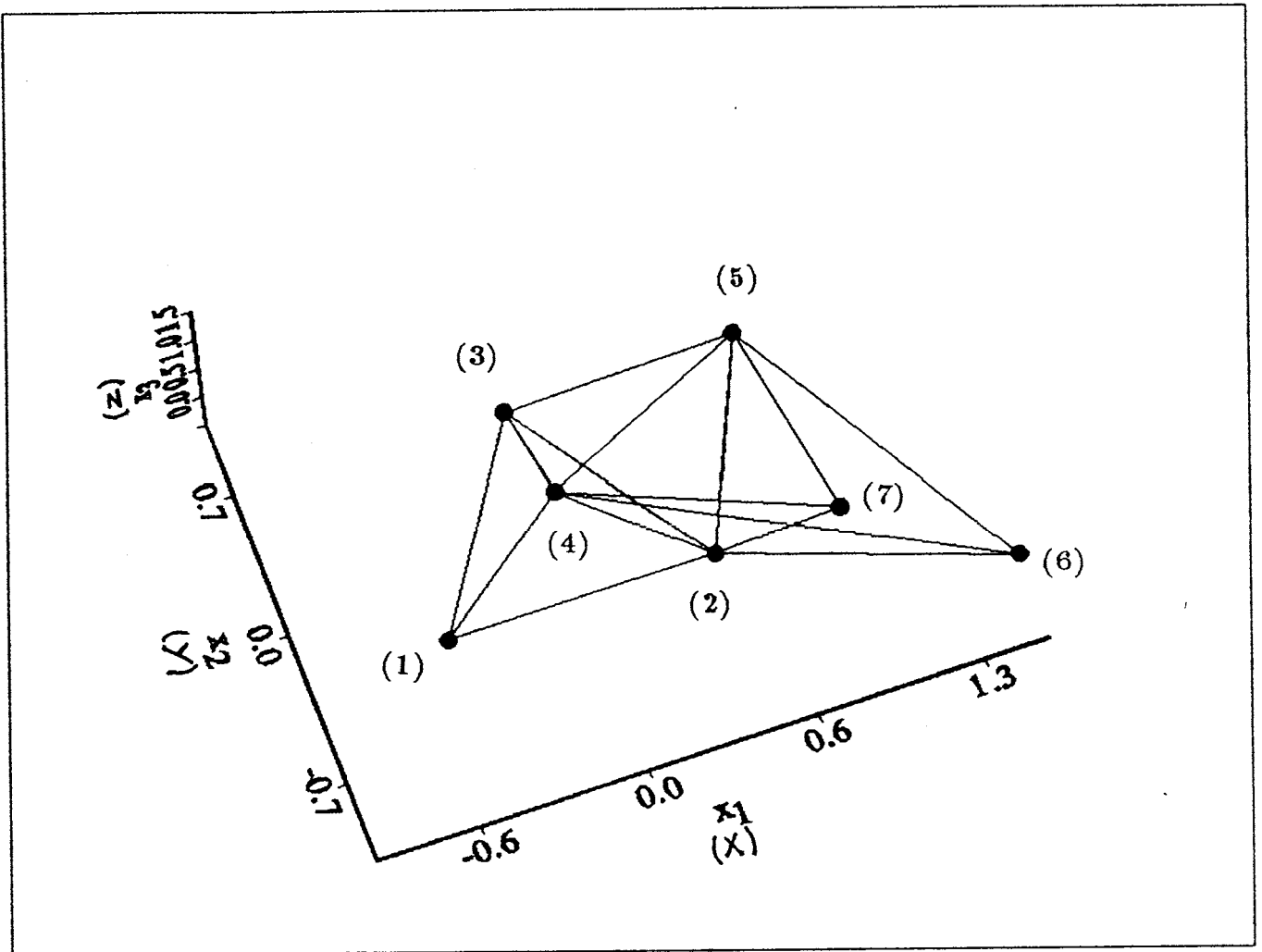


Figura 4.13: Deslocamentos do simplex no espaço das variáveis centradas reduzidas  $x$ ,  $y$ , e  $z$ . Os pontos representam os experimentos realizados

Et), também registradas nos trabalhos de Peuckert [91] e Brown [75]. Estes autores atribuíram a esta espécie o papel de intermediária na geração da espécie ativa, o Ni-H.

Por outro lado, a reação de isomerização das  $\alpha$ -olefinas substrato também é compatível com um mecanismo metal-hidreto, sendo até mesmo mais efetiva que a de oligomerização (tabelas 4.3 e 4.5). Resultados semelhantes encontram-se descritos na bibliografia [77,95,96,97]. A produção de dímeros e co-dímeros com alta taxa de linearidade foi também observada por Jones [77], Peuckert [58] e Keim [59], sendo que estes autores atribuíram o efeito catalítico a uma espécie do tipo (acac)Ni-H já referida como espécie catalítica para a reação de oligomerização do propeno estudada por Bogdanonović e colaboradores no início da década de 70 [73].

A presença de produtos lineares obtidos nas reações de trimerização e tetramerização não se pode explicar diretamente pela aplicação do mecanismo metal-hidreto, conforme se apresenta na literatura [59,73] (ver também a figura 2.26). Na figura 2.26 pode-se verificar que nenhum dos intermediários Ni-R, obtidos na segunda etapa de propagação de cadeia, de acordo com este mecanismo, produzirão, após a etapa de  $\beta$ -eliminação, oligômeros lineares.

Para explicar a presença de oligômeros lineares nos produtos de trimerização e tetramerização admitindo-se o mecanismo níquel-hidreto operante, considerou-se as seguintes hipóteses:

1. o produto olefínico dimérico ou de grau superior, pode permanecer na esfera de coordenação do catalisador após a etapa de  $\beta$ -eliminação;
2. estando a olefina coordenada à espécie níquel-hidreto, poderá ocorrer novas etapas de deslocamento e eliminação, culminando com a isomerização desta olefina interna para uma  $\alpha$ -olefina a qual, em reação com a espécie Ni-H poderá levar à formação de um intermediário Ni-R<sub>linear</sub>.

Ocorrendo estes dois processos, é possível que uma molécula de uma  $\alpha$ -olefina coordene-se ao níquel pelo carbono 2 gerando um fragmento alquila R' que, por uma reação de  $\beta$ -eliminação, produzirá uma olefina interna linear.

A entrada da  $\alpha$ -olefina pelo carbono 2 no metal ocorre a partir da segunda etapa de crescimento de cadeia, seletivamente. Esta afirmação pode ser comprovada pela ausência de

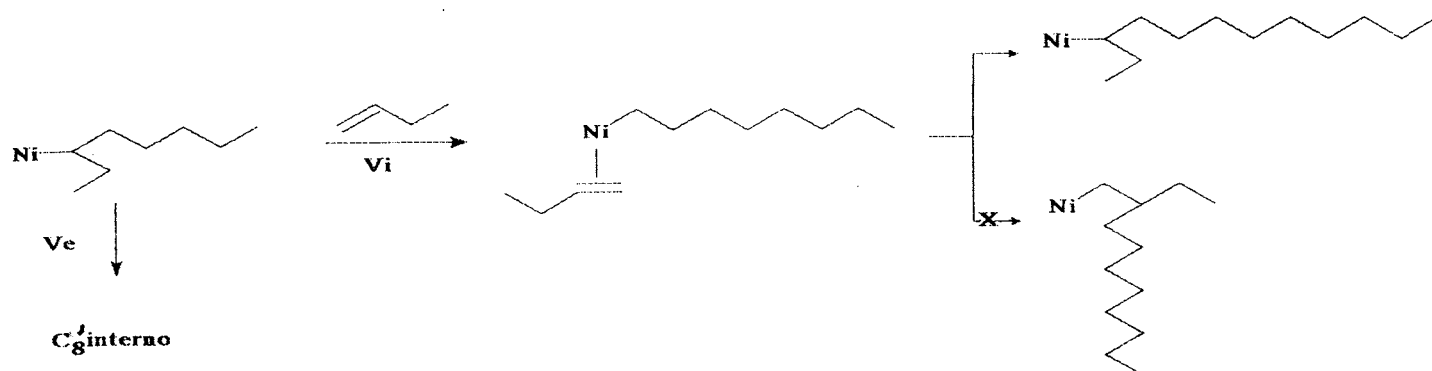


Figura 4.14: Esquema reacional apresentando as etapas envolvidas na produção de dodecenos lineares a partir do buteno-1

olefinas do tipo vinilidênicas ( $H_2C=C \begin{matrix} R \\ \backslash \\ R' \end{matrix}$ ) nas frações  $C'_{10}$  e  $C'_{12}$ , cujos espectros de RMN-<sup>1</sup>H encontram-se nas figuras 4.4 e 4.5.

Os valores calculados para a taxa de linearidade das frações  $C'_{12}$  e  $C'_{16}$  obtidos pela trimerização e tetramerização do buteno-1, respectivamente, (tabela 4.6) são inferiores àqueles correspondentes aos mesmos produtos gerados nas reações de cooligomerização (tabela 4.4). Considerando válidas as hipóteses apresentadas, este fato poderia ser explicado admitindo-se que nas reações de cooligomerização, estas frações são geradas diretamente pela reação de condensação entre as  $\alpha$ -olefinas geradoras, não sendo necessário ocorrer a etapa de isomerização interna  $\rightarrow$  terminal como é o caso nas reações de oligomerização do buteno-1. A figura 4.14 apresenta as etapas de isomerização e propagação necessárias à produção de dodecenos lineares a partir do buteno-1. Desta figura pode-se relacionar a velocidade de formação da fração  $C'_{12}$  linear ( $V_{C'_{12}}$ ) com as velocidades de eliminação ( $V_e$ ) de um fragmento olefínico  $C_8$  interno e com a velocidade de isomerização ( $V_i$ ) do radical octila ligado ao níquel para a forma linear (n-octila) de acordo com a seguinte expressão:

$$V_{C'_{12}} \propto \frac{V_i}{V_e}$$

Nesta figura está também representada, a seletividade do sistema para a coordenação da

olefina ao níquel, a qual seguirá os caminhos Ni-C<sub>1</sub>/Ni-C<sub>2</sub> para as etapas de propagação preferentemente, dada a ausência de produtos vinilidênicos, como já foi mencionado. A reação tetramerização do buteno-1 pode ser explicada da mesma forma que para trimerização considerando-se o radical dodecila e os isômeros da fração C'<sub>12</sub>, em lugar ao fragmento octila e às olefinas internas da fração C'<sub>8</sub>.

A reação de isomerização no sentido interno → terminal para uma olefina, constitui-se na tendência anti-termodinâmica, entretanto, existem exemplos onde uma argumentação semelhante foi utilizada a fim de explicar os produtos obtidos. Foi o caso com o qual Otsu e colaboradores se depararam ao estudar reações de polimerização do buteno-2 cis com um sistema composto por AlR<sub>3</sub>/TiCl<sub>3</sub>, sendo R= C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> e C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>.

Inicialmente, estes autores obtiveram uma baixa produtividade em polímeros empregando este sistema, sendo que, ao se utilizar como substrato o buteno-1 ou o buteno-2 cis, obtinham o mesmo produto: polibuteno-1 isotático e cristalino [116].

Recentemente, Otsu e colaboradores [117,118], desenvolveram um sistema catalítico composto por: TiCl<sub>3</sub>-NiCl<sub>2</sub>-AlEt<sub>3</sub>, sendo a relação Ni/Ti=1. Tal sistema mostrou-se muito ativo na polimerização do buteno-2 cis a 80°C e em n-heptano como solvente. Estudos revelaram que a função do NiCl<sub>2</sub> consistia em isomerizar o buteno-2 cis a buteno-1 e a do TiCl<sub>3</sub>, a de polimerizar o buteno-1 assim produzido. Ambas as espécies isomerizante (Ni) e polimerizante (Ti) formavam-se pela ação do AlEt<sub>3</sub> sobre os respectivos sais.

Assim sendo, pode-se escrever um mecanismo para as reações de oligomerização/cooligomerização/isomerização de α-olefinas por espécies do tipo LnNi-H, conforme mostra o diagrama apresentado na figura 4.15.

Finalmente, encontra-se apresentado na figura 4.16 a distribuição dos produtos de uma reação de cooligomerização buteno-1/hexeno-1/octeno-1 típica, segundo sua composição percentual e taxa de linearidade das frações (ver tabela 4.4). A reação apresentada pertence à relação molar entre as α-olefinas reagentes 1/1/1.

Nesta figura deve-se ressaltar a alta taxa de linearidade apresentada em todas as frações e a composição elevada em octenos lineares. Nas frações mais pesadas, destaca-se a fração C'<sub>12</sub>

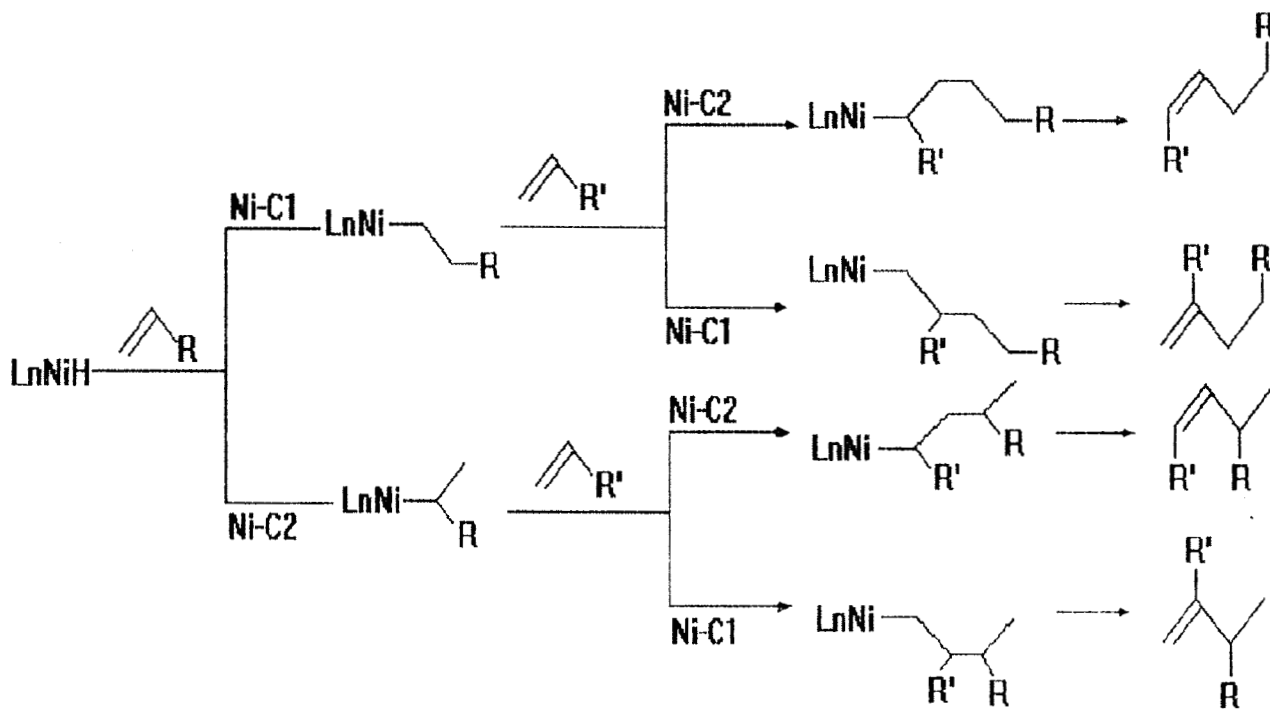


Figura 4.15: Mecanismo catalítico proposto para as reações de oligomerização/cooligomerização/isomerização de  $\alpha$ -olefinas pela espécie  $\text{LnNi-H}$  gerada

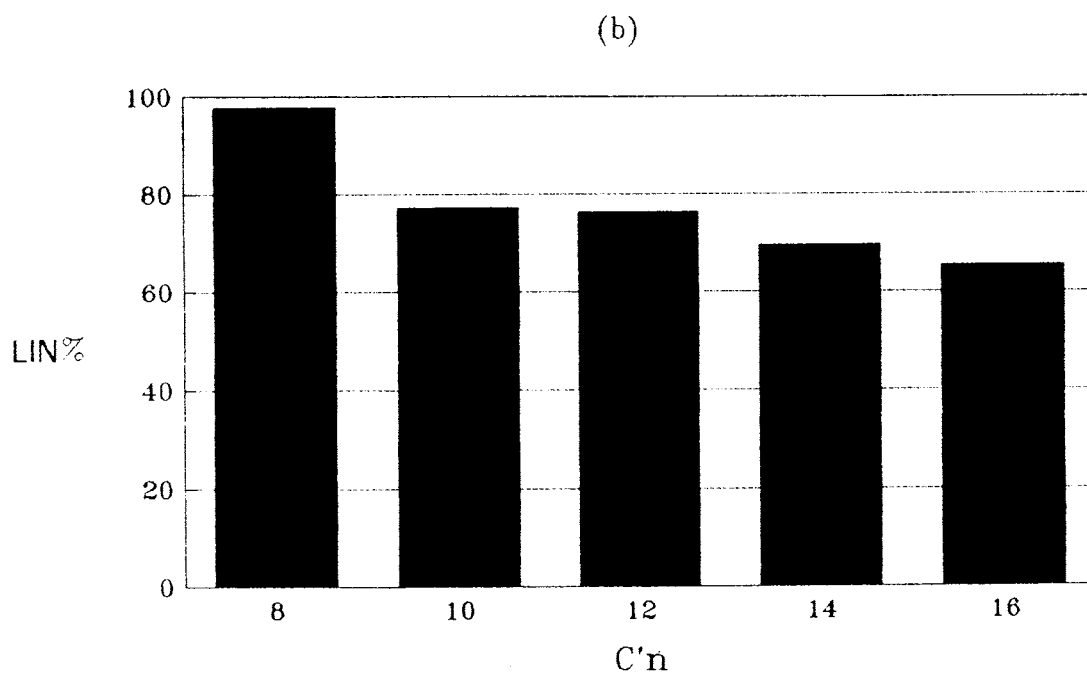
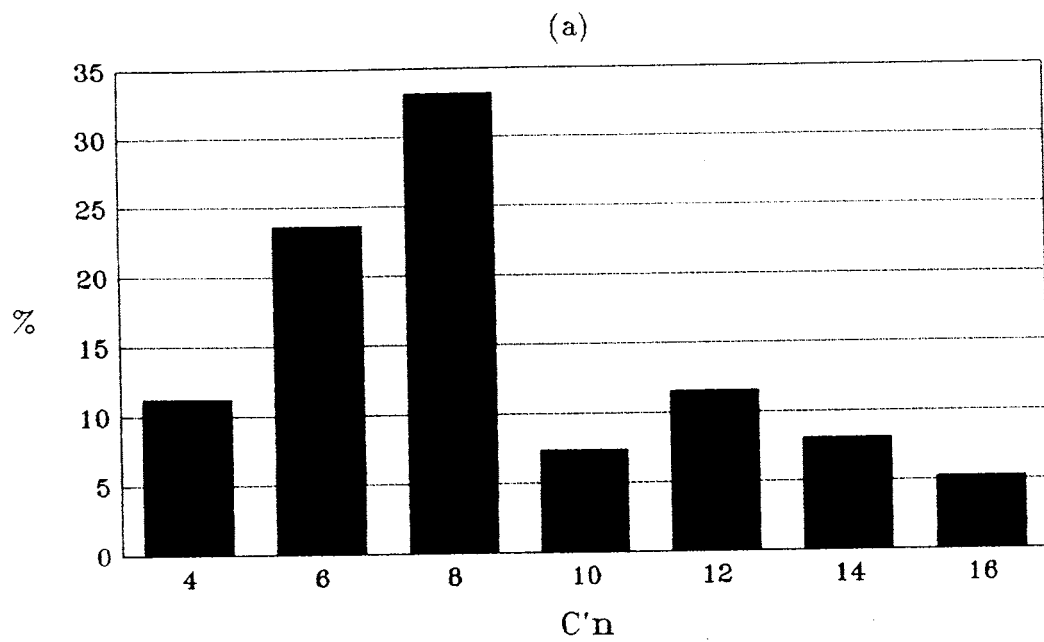


Figura 4.16: Distribuição dos produtos reacionais obtidos por cooligomerização em uma reação do tipo 1/1/1, em termos de composição (a) e taxa de linearidade (b).



como majoritária.

## Capítulo 5

### Conclusão

O estudo das reações de dimerização/codimerização da mistura de  $\alpha$ -olefinas buteno-1/hexeno-1/octeno-1, catalisada por sais de níquel combinados a compostos alquilalumínio, mostrou a alta potencialidade do método na preparação seletiva de olefinas lineares superiores, na faixa utilizada na síntese de detergentes biodegradáveis.

As principais características do sistema são:

precursor catalítico: a melhor resposta foi obtida quando se utilizou o  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ;

co-catalisador: obteve-se a menor taxa de isomerização e maior produção de oligômeros lineares com o  $\text{AlEt}_2\text{OEt}$ ;

relação Al/Ni: trabalhando-se dentro da faixa 0,8–1,4 obteve-se taxas de conversão da ordem de 92%;

relação molar substrato/níquel: o sistema apresentou altas taxas de conversão (75%–92%) quando se utilizou uma relação molar de até 710, limite imposto pela desativação térmica do sistema catalítico;

taxa de oligomerização: obteve-se uma média de 40% de seletividade para a reação de oligomerização;

temperatura: a faixa de variação que apresentou melhores resultados foi 50°C–60°C;

taxa de linearidade: variou de 98% na fração C<sub>8</sub> até 65% para a fração C<sub>16</sub>;

Os estudos realizados indicam de forma perfeitamente clara, a interveniência de um composto hidreto de níquel como catalisador do processo de oligomerização.

A principal evidência da existência destas espécies é a observação de quantidades estequiométricas, em relação ao complexo de níquel, de compostos constituídos pela  $\alpha$ -olefina de partida acrescida de dois átomos de carbonos provenientes de um dos radicais etila utilizado na monoalquilação do complexo de níquel pelo composto alquilalumínio.

Devem ser ressaltados os resultados originais obtidos na oligomerização do buteno-1 puro, onde foram observados trímeros e tetrâmeros com taxa de linearidade de 53% e 32%, respectivamente. Os compostos lineares provenientes da trimerização e tetramerização não podem ser explicados pelo mecanismo de oligomerização usualmente aceito, de forma direta. Os resultados apresentados só podem ser interpretados como provenientes de um processo de isomerização/oligomerização, sendo a primeira reação o deslocamento da ligação níquel-carbono de posição interna para terminal.

O cálculo das grandezas reacionais para as reações de co-oligomerização, só foi possível com o desenvolvimento de um balanço de massas para cada uma das  $\alpha$ -olefinas envolvidas na reação. Uma grandeza especialmente difícil de se estimar foi a taxa de isomerização do octeno-1, visto que os isômeros desta  $\alpha$ -olefina coincidiam com produtos de dimerização do buteno-1 em tempo de retenção na análise cromatográfica. Mesmo assim, a sistemática adotada provou ser eficiente permitindo uma boa estimativa destes fatores.

A otimização do processo, empregando um planejamento de experimentos, permitiu a obtenção das condições ideais de processo, visando inclusive a utilização destes estudos em processos a nível industrial.

## Referências Bibliográficas

- [1] J.Skupinska, *Chem. Rev.*, 91, 613 (1991);
- [2] V.Sh.Fel'dblyum, N.V.Obeshalova, *Rus. Chem. Rev.*, 37 (10), 789 (1968);
- [3] U.S.P. 3246046, C.A., 64, 19409, (1966);
- [4] U.S.P. 3133127, C.A., 61, 4212, (1964);
- [5] B.P. 933235, C.A., 60, 408, (1964);
- [6] B.P. 935288, C.A., 61, 4212, (1964);
- [7] P.Belg. 616564, C.A., 58, 2369, (1963);
- [8] A.W.Shaw, C.W.Bittner, W.V.Bush, G.Holzman, *J. Org. Chem.*, 30, 3286, (1965);
- [9] Fr.P. 1567658, C.A., 71, 123494 (1969);
- [10] H.Lehmkuhl, *Pure Appl. Chem.*, 58 (4), 495, (1986);
- [11] Ch.Elschenbroich, A.Salzer, "Organometallics: A Concise Introduction", VCH, Alemanha, (1989);
- [12] U.S.P. 2695327, C.A., 50, 1073 (1956);
- [13] P.W.Jolly, G.Wilke, "The Organic Chemistry of Nickel", vol.1 e 2, Academic Press, New York (1975);
- [14] K.Ziegler, E.Holzkamp, H.Breil, H.Martin, *Angew. Chem.*, 67, 541 (1955);

- [15] G.Natta, P.Pino, P.Carradini, F.Danusso, E.Mantica, G.Mazzanti, G.Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 1708 (1955);
- [16] A.Yamamoto, "Organotransition Metal Chemistry: Fundamental Concepts and Applications" , John Wiley & Sons, New York (1986);
- [17] S.G.Davies, "Organotransition Metal Chemistry: Applications to Organic Synthesis", Organic Chemistry series, vol.2, Pergamon Press, New York, (1986);
- [18] R.B.Woodward, R.Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 395 (1965);
- [19] J.C.W.Chien, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 86 (1959);
- [20] C.A.Jolly, D.S.Marynick, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 7968 (1989);
- [21] T.H.Upton, A.K.Rappé, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 1206 (1985);
- [22] S.Muthukumar Pillai, M.Ravindranathan, S.Sivaram, *Chem. Rev.*, 86, 353 (1986);
- [23] J.P. 7238402 (1972), *C.A.*, 78, 15478 (1973);
- [24] J.P. 77113903 (1978), *C.A.*, 88, 120589 (1978);
- [25] V.S.Tkach, F.K.Shmidt, T.N.Sergeeva, N.D.Malakhova, *C.A.*, 84, 30297 (1976);
- [26] V.S.Aliev, A.A.Khanmetov, R.Kh.Mamedov, R.K.Kerimov, V.M.Akhmetov, *C.A.*, 96, 198992 (1982);
- [27] J.Boor, "Ziegler-Natta Catalysts and Polymerization" , Academic Press, New York, (1979);
- [28] P.Cossee, *J. Catal.*, 3, 80 (1964);
- [29] O.Novaro, S.Chow, P.Magnouat, *J. Catal.*, 41, 91 (1976);
- [30] G.H.Olivé, S.Olivé, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 10 (2), 105 (1971);

- [31] H.Sinn, W.Kaminsky, H.J.Vollner, R.Woldt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19, 390 (1980);
- [32] S.Pasynkiewicz, *Polyhedron*, 9 (273), 429 (1990);
- [33] E.Giannetti, G.M.Nicoletti, R.Mazzocchi, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 23, 2117 (1985);
- [34] M.Boleslawski, S.Pasynkiewicz, K.Jawaski, A.Sadownik, *J. Organomet. Chem.*, 97, 15 (1975);
- [35] W.Kaminsky, R.Steiger, *Polyhedron*, 7 (22/23), 2375 (1988);
- [36] W.Kaminsky, A.Ahlers, N.Möller-Lindenhof, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28 (9), 1216 (1989);
- [37] P.Pino, P.Cioni, J.Wei, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 6189 (1987);
- [38] U.S.P. 4411821 (1983), C.A., 100, 35011 (1984);
- [39] W.Keim, A.Behr, M.Röper, "Comprehensive Organometallic Chemistry", Vol.8, Pergamon Press, New York (1982);
- [40] R.F.de Souza, *Tese de Doutorado*, Universidade Paul Sabatier, Toulouse, França (1987);
- [41] J.D.McClure, K.W.Barnett, *J. Organomet. Chem.*, 80, 385 (1974);
- [42] L.S.Pu, A.Yamamoto, S.Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 7170 (1968);
- [43] G.Speier, *J. Organomet. Chem.*, 97, 109 (1975);
- [44] M.I.Bruce, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16, 73 (1977);
- [45] A.D.Ryabov, *Chem. Rev.*, 90, 403 (1990);
- [46] S.Datta, M.B.Fischer, S.S.Wreford *J. Organomet. Chem.*, 188, 353 (1980);

- [47] R.Schrock, S.McLain, J.Sancho, *Pure & Appl. Chem.*, 52, 729 (1980);
- [48] S.J.McLain, J.Sancho. R.R.Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 5610 (1980);
- [49] S.J.McLain, R.R.Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (4), 1315 (1978);
- [50] J.E.Huheey, "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 3<sup>rd</sup> Ed., Harper International, New York (1983);
- [51] E.R.Freitas, C.R.Gum, *Chem. Eng. Prog.*, 17, 105 (1979);
- [52] U.S.P. 3635937 (1972), C.A., 75, 110729 (1971);
- [53] U.S.P. 3647914 (1972), C.A., 75, 88072 (1971);
- [54] U.S.P. 3686159 (1972), C.A., 76, 15196 (1972);
- [55] W.Keim, *New J. Chem.*, 11 (7), 531 (1987);
- [56] W.Keim, *J. Chem. Educ.*, 63 (3), 202 (1986);
- [57] B.Reuben, H.Wittcoff, *J. Chem. Educ.*, 65 (7), 605 (1988);
- [58] M.Peukert, W.Keim, S.Storp, R.S.Weber, *J. Mol. Catal.*, 20, 115 (1983);
- [59] W.Keim, B.Hoffmann, R.Lodewick, M.Peukert, G.Schmitt, *J. Mol. Catal.*, 6, 79 (1979);
- [60] W.Keim, F.H.Kowaldt, R.Goddard, C.Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (6), 466 (1978);
- [61] A.L.Monteiro, *Tese de Mestrado*, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil (1990);
- [62] P.Br 38904571 (1989);
- [63] W.Keim, "Catalytic Polymerization of Olefins", Elsevier, Amsterdam, p.201 (1986);
- [64] A.Behr, V.Falbe, U.Freudenberg, W.Keim, *Isr. J. Chem.*, 27, 277 (1986);

- [65] Y.V.Kissin, *J. Polym. Sci: Part A : Polym. Chem.*, 27, 147 (1989);
- [66] U.S.P. 4293727 (1981), *C.A.*, 96, 6872 (1982);
- [67] U.S.P. 4711969 (1987), *C.A.*, 108, 77632 (1988);
- [68] Y.V.Kissin, *J. Polym. Sci: Part A : Polym. Chem.*, 27, 605 (1989);
- [69] Y.V.Kissin, *J. Polym. Sci: Part A : Polym. Chem.*, 27, (1989);
- [70] G.H.Olivé, S.Olivé, *Adv. Polym. Sci.*, 15, 1 (1974);
- [71] G.H.Olivé, S.Olivé, *Chemtec*, 12, 746 (1981);
- [72] G.W.Parshall, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 1669 (1968);
- [73] B.Bogdanović, B.Henc, H.-G.Karmann, H.-G.Nüssel, D.Walter, G.Wilke, *Ind. Eng. Chem.*, 62 (12), 34 (1970);
- [74] U.Müller, W.Keim, C.Krüger, P.Betz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* , 28 (8), 1011 (1989);
- [75] S.J.Brown, A.F.Masters, M.Vender, *Polyhedron*, 7 (19/20), 2009 (1988);
- [76] Y.Chauvin, N.-H.Phung, N.Guichard-Loudet, G.Lefebvre, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (10), 3223 (1966);
- [77] J.R.Jones, T.J.Symes, *J. Chem. Soc.(C)*, 1124 (1971);
- [78] U.S.P. 2943125 (1960), *C.A.*, 54, 25746 (1960);
- [79] A.Bre, Y.Chauvin, D.Commereuc, *New J. Chem.*, 10 (10), 535 (1986);
- [80] J.R.Briggs, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 674 (1989);
- [81] T.Yamamoto, A.Yamamoto, S.Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 3350 (1971);
- [82] H.Bastian, K.Clauss, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* , 30(4), 426 (1991);



- [83] R.Benn, W.Hermann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 30(4), 426 (1991);
- [84] Eur.P. 0241.596 (1987), C.A.108, 56784 (1988);
- [85] Fr.P. 1.540.270 (1968), C.A., 71, 80633 (1969);
- [86] I.V.Nicolescu, Em.Angelescu, *J. Polym. Sci. : Part A-1*, 4, 2963 (1966);
- [87] S.Pasynkiewicz, A.Pietrzykowski, K.Dowbor, *J. Organomet. Chem.*, 78, 55 (1974);
- [88] F.K.Schmidt, G.V.Ratovskii, T.V.Dimitrieva, I.N.Ivleva, Yu-G.Borodko, *J. Organomet. Chem.*, 256, 309 (1983);
- [89] J.Goma, C.Kappenstein, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (4), 621 (1988);
- [90] V.N.Mel'nikov, P.E.Matkovskii, L.N.Russiyan, Z.G.Busheva, *Kinet. Katal.*, 29(1), 124 (1988), Tradução: Plenum Publishing Corporation, p.107 (1988);
- [91] M.Peuckert, *Tese de Doutorado*, p.209, Aachen, Alemanha (1980);
- [92] S.Tyrlik, M.Michalski, *J. Organomet. Chem.*, 102, 93 (1975);
- [93] G.Wilke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27(1), 185 (1988);
- [94] B.Bogadanović, B.Splithoff, G.Wilke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19(8), 622 (1980);
- [95] S.J.Brown, A.Masters, *J. Organomet. Chem.*, 367, 371 (1989);
- [96] S.J.Brown, L.M.Clutterbuck, A.F.Masters *Appl. Catal.*, 48, 1 (1989);
- [97] K.J.Cavell, A.F.Masters, *J. Chem. Res. (S)*, 72 (1983);
- [98] U.S.P. 3.647.883 (1972), C.A., 76, 112649 (1972);
- [99] Ger.P. 2.024.093 (1970), C.A., 74, 41866 (1971);
- [100] Ger.P. 1.813.115 (1969), C.A., 71, 123489 (1969);

- [101] D.Commereuc, Y.Chauvin, G.Léger, J.Gaillard, *Rev. I.F.P.*, 37(5), 639 (1982);
- [102] Y.Chauvin, *Chem. Ind.*, 375 (1974);
- [103] O.L.Alves, *Química Nova*, 9(4), 276 (1986);
- [104] Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 3<sup>a</sup>Ed., vol.15, p.810 e vol.8, p.34, Wiley-Interscience New York (1984);
- [105] M.Tsao, R.A.Ligabue, R.G.da Rosa, M.O.de Souza, R.F.de Souza, *I Salão de Iniciação Científica, Resumos*, p.40, UFRGS-PROPESP, Porto Alegre (1989);
- [106] K.G.R.Pachler, F.Matlok, H.-G.Gremlich, "Merck FT-IR Atlas: A Collection of FT-IR Spectra", VCH, Alemanha (1988);
- [107] R.M.Silverstein, G.Clayton Bassler, T.C.Marril, "Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos", 3<sup>a</sup>Ed., Guanabara Dois, Rio de Janeiro (1979);
- [108] A.D.Cross, "Introduction to Practical Infrared Spectroscopy", 2<sup>a</sup>Ed., Butterworths, London (1964);
- [109] R.G.Charles, M.A.Pawlikowski, *J. Chem. Soc.*, 62, 440 (1958);
- [110] J.P.Fackler,Jr., F.A.Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 5005 (1960);
- [111] F.A.Cotton, J.P.Fackler,Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 2818 (1961);
- [112] J.P.Fackler,Jr., F.A.Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 3775 (1961);
- [113] K.Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Wiley-Interscience Publication, 3<sup>a</sup>Ed., New York, p.251 (1977);
- [114] Morrison B. Boyde, "Química Orgânica", Fundação Calouste-Gulbenkian, 7<sup>a</sup>Ed., Lisboa (1980);
- [115] W.Kemp, "Organic Spectroscopy", Macmillan Publishers, 2<sup>a</sup>Ed., Hong Kong (1987);

- [116] A.Shimizu, T.Otsu, M.Imoto, *J. Polym. Sci. B*, 3, 449 (1965);
- [117] K.Endo, R.Ueda, T.Otsu, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem. Ed.*, 29, 807 (1991);
- [118] K.Endo, R.Ueda, T.Otsu, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem. Ed.*, 29, 843 (1991).
- [119] R.E.Bruns, J.F.G.Faigle, *Química Nova*, 8(2), 84 (1985);
- [120] W.Spendley, G.R.Hext, F.R.Himsworth, *Technometrics*, 4, 441 (1962);
- [121] J.G.Serrano, F.S.-Alonso, T.T.Cebeda, *Anal. Quim. Real Soc. Esp. Quim.*, 81(2), 128 (1985);
- [122] F.S.-Alonso, Curso: "Otimização Empírica", Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil (1987);
- [123] F.R.Franceschini, *Tese de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil (1989);
- [124] D.Feneuille, D.Mathieu, R.Phan-Tan-Luu, "Méthodologie de la Recherche Expérimentale", 3<sup>a</sup> Ed., p.1, Provence, França (1979);
- [125] P.B.Ryan, R.L.Barr, H.D.Todd, *Anal. Chem.*, 52, 1460 (1980);
- [126] J.A.Nelder, R.Mead, *Comput. J.*, 7, 308 (1965);
- [127] M.W.Routh, P.A.Swartz, M.B.Denton, *Anal. Chem.*, 49, 1422 (1977);
- [128] C.D.Hendrix, *Chemtech*, 167 (1979);
- [129] D.H.Doehlert, *Appl. Stat.*, 19, 231 (1970);

## Apêndice A

### Otimização Empírica

#### A.1 Introdução

A otimização empírica de um processo consiste na obtenção do melhor resultado ou resposta possível, para uma ou mais grandezas mensuráveis do sistema (rendimento, seletividade, características físico-químicas, etc).

O modo pelo qual se otimiza um sistema passa pelo planejamento dos experimentos a serem realizados. Este planejamento ou escolha dos experimentos dentre os possíveis, os quais permitirão a máxima informação sobre o sistema estudado, deverá ser feito mediante a aplicação de métodos matemático-estatísticos. Tais métodos ou técnicas envolvem a utilização de álgebra matricial, análise numérica e estatística multivariada [119].

A parte da química que se dedica a estudar procedimentos de otimização de processos é a *Quimiometria*. A quimiometria é um campo recente da química, tendo como início a década de 70. Este campo sempre esteve fortemente ligado com a química analítica, pelo importante papel que desempenha no setor da instrumentação.

Sistemas de reações são, por natureza, multivariados, dependentes de temperatura, solvente, pressão, etc. Portanto, necessita-se de uma abordagem multivariacional, que pode ser realizada através de métodos como o Simplex [120], Planos Fatoriais Completos e Fracionários [121,122] além de outros.

## A.2 Conceitos Fundamentais

O trabalho na área de otimização de processos possui um vocabulário próprio. Portanto, serão apresentados a seguir, a terminologia freqüentemente utilizada neste campo. Os conceitos e definições aqui apresentados foram também empregados por Alonso [121,122] e, recentemente por Franceschini [123].

**Fatores:** São as variáveis independentes mensuráveis que representam o sistema;

**Variáveis Centradas Reduzidas ( $x_{ij}$ ):** São as variáveis ou fatores físicos transformados ou normalizados para o campo matemático (adimensional) a fim de permitir o trabalho com sistemas multivariados.

A expressão que permite tal normalização é expressa por:

$$x_{ij} = \frac{t_{ij} - t_i^o}{c_i}$$

onde;

$t_i^o$ =variável física i no centro de interesse;

$t_{ij}$ =variável física i no experimento j;

$c_i$ =fator de normalização.

**Domínio:** É o intervalo onde as variáveis do sistema se movem;

**Domínio de Interesse:** Intervalo que se escolhe para a realização dos experimentos;

**Centro de Interesse:** Ponto dentro do domínio de interesse considerado como origem para cada variável do sistema;

**Resposta:** É o resultado do experimento ou variável dependente;

**Superfície de Resposta:** É a função que liga a resposta com os fatores.

A função da superfície de resposta teórica é dada por:

$$\eta = f(x_1, x_2, \dots, x_k)$$

A função da superfície de resposta experimental deve incluir o erro experimental ( $\epsilon$ ) sendo representada por:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_k) + \epsilon$$

**Matriz de Experimentos:** Contém os experimentos numerados de 1 a  $i$  e as variáveis reduzidas de  $x_1$  a  $x_j$  (ver a tabela A.1).

**Eficácia:** A eficácia de uma matriz de experimentos é a porcentagem do número de experimentos em relação ao número de fatores. É uma medida da economia do plano de otimização adotado. A expressão matemática que a representa é a seguinte:

$$\text{Eficácia} = \frac{k}{N} \times 100\%$$

onde:

$N$  = número de experimentos a serem realizados;

$k$  = número de fatores

No trabalho de otimização pode-se buscar:

1. ter um conhecimento mais completo do sistema determinado, para tanto, a equação da superfície de resposta;
2. obter apenas a condição experimental que levará a região do ótimo (planos de primeiro grau) ou mesmo ao ponto ótimo (planos de segundo grau ou superiores).

No primeiro caso será necessário determinar os coeficientes  $\beta$ , associados a cada variável do sistema conforme a equação da superfície de resposta genérica abaixo:

$$\begin{aligned} y = & \beta_0 + \beta_1 x_1 + \dots + \beta_k x_k + (\text{Termos Lineares}) \\ & \beta_{12} x_1 x_2 + \dots + \beta_{k-1k} x_{k-1} x_k + (\text{Termos Retangulares}) \\ & \beta_{11} x_1^2 + \dots + \beta_{kk} x_k^2 (\text{Termos Quadráticos}) \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

Tabela A.1: Matriz de Experimentos envolvendo  $i$  experimentos e  $j$  fatores

Experimentos	Fatores			
	$x_1$	$x_2$	$\dots$	$x_i$
1	$x_{11}$	$x_{12}$	$\dots$	$x_{1j}$
2	$x_{21}$	$x_{22}$	$\dots$	$x_{2j}$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$		$\vdots$
$i$	$x_{i1}$	$x_{i2}$	$\dots$	$x_{ij}$

Os termos lineares e retangulares podem ser obtidos através de planos de primeiro grau como o Simplex e os planos fatoriais, já mencionados. Para obter-se os termos quadráticos é necessário o emprego de planos de segundo grau, como as redes de Doehlert [122, p.25]. Após a aplicação dos planos de primeiro e segundo graus deve-se resolver um sistema de equações com:

$$\underbrace{k}_{\text{Lineares}} + \underbrace{C_k^2}_{\text{Retangulares}} + \underbrace{k+1}_{\text{Quadráticos}}$$

variáveis, sendo  $C_k^2$  a combinação de  $k$  variáveis duas a duas.

Portanto, para duas variáveis deve-se resolver um sistema a 6 variáveis de modo a determinar todos os coeficientes acima mencionados.<sup>1</sup>

No segundo caso basta aplicar os planos de primeiro e segundo graus. Entretanto, quando se tem experimentos onerosos em termos de tempo e/ou financeiros é comum optar-se somente pelos planos de primeiro grau.

Em todos os casos, deve-se ter sempre uma boa estimativa do erro experimental com o qual se está trabalhando, a fim de se ter uma noção real do progresso ou não da seqüência de passos utilizada na otimização. Assim, por exemplo, não terá significado estatístico uma melhora ou piora no rendimento de uma determinada reação se esta flutuação for menor do que  $2\sigma$ , sendo

<sup>1</sup>Franceschini [123] utilizou o método de Gauss para resolver um sistema a 6 variáveis.

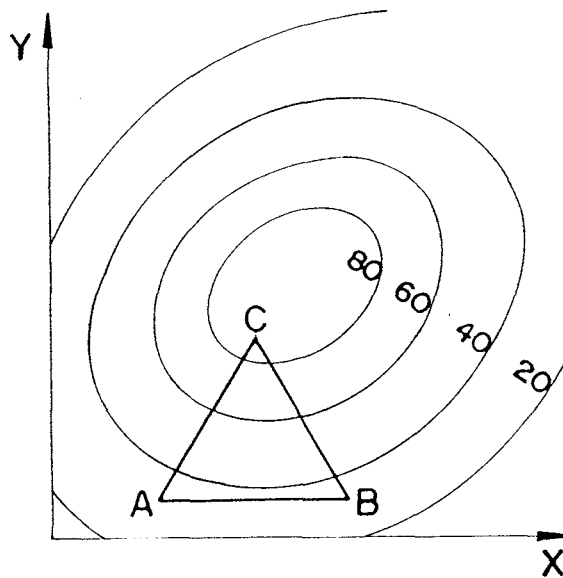


Figura A.1: Representação de um polígono Simplex ABC em relação a superfície de resposta de um determinado sistema

$\sigma$  o desvio padrão da média [122,124].

## A.3 Planos de Primeiro Grau

### A.3.1 Planos SIMPLEX

Um Simplex é um polígono regular de  $k+1$  vértices inscritos em uma hipersfera de  $k$  dimensões, sendo  $k$  o número de fatores. Portanto, se  $k=2$  tem-se um triângulo equilátero; se  $k=3$ , um tetraedro regular, etc.

A figura A.1 apresenta o Simplex ABC sobre o plano formado pelas variáveis  $x$  e  $y$  (superfície de resposta). Está representado também, por curvas de nível a posição deste Simplex em relação ao ótimo experimental.

Os vértices ABC representam as respostas obtidas nos experimentos A, B e C para os fatores ou variáveis centradas reduzidas  $x$  e  $y$ .

A matriz de experimentos para a construção matemática de um Simplex está representada pela tabela A.2.

O plano Simplex permite ao experimentador movimentá-lo sobre a superfície de resposta descartando o pior ponto e gerando um novo ponto, por reflexão do primeiro no plano formado



Tabela A.2: Matriz de Experimentos para o plano Simplex

Experimentos	Variáveis Reduzidas				
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$\dots$	$x_k$
1	-0,5	$-1/2\sqrt{3}$	$-1/2\sqrt{6}$	$\dots$	$-1/\sqrt{2k(k+1)}$
2	0,5	$-1/2\sqrt{3}$	$-1/2\sqrt{6}$	$\dots$	$-1/\sqrt{2k(k+1)}$
3	0	$2/2\sqrt{3}$	$-1/2\sqrt{2}$	$\dots$	$-1/\sqrt{2k(k+1)}$
4	0	0	$3/2\sqrt{6}$	$\dots$	$-1/\sqrt{2k(k+1)}$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
k+1	0	0	0	$\dots$	$k/k\sqrt{2k(k+1)}$

pelos melhores pontos. Matematicamente isto significa:

$$N = C + \alpha(C - P) \quad (\text{A.2})$$

onde:

N = coordenadas do novo ponto

C = coordenadas do centro geométrico da melhor face

$\alpha$  = coeficiente de reflexão

P = coordenadas do pior ponto

A figura A.2 mostra o deslocamento do Simplex inicial ABC sobre a superfície de resposta, gerando os Simplex BCD, CEF, EFG e EGH.

Além do Simplex tradicional, desenvolvido por Spendley em 1962 [120], existe o Simplex Modificado (SM) desenvolvido por Nelder e colaboradores [126] onde  $\alpha \neq 1$ , o Simplex Super-Modificado (SSM) [127] onde o valor de  $\alpha$  é otimizado, e o Simplex com centróide pesado (SCP) [125, ref.10], no qual o centro da face oposta é obtido pela média ponderal das respostas dos melhores pontos. Ryan e colaboradores desenvolveram estudos comparativos destes quatro tipos de Simplex [125]. Estes autores concluíram que, os Simplex Super-Modificados e os com

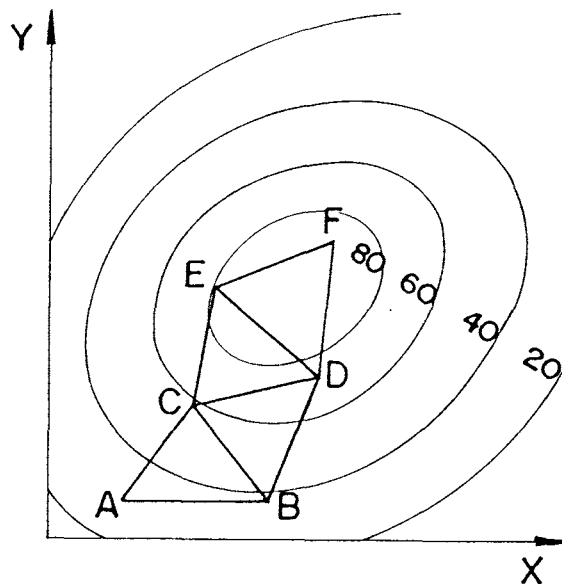


Figura A.2: Movimentos de um Simplex sobre a superfície de resposta

Centróide Pesado apesar de apresentarem uma boa velocidade de convergência para o ótimo experimental, deve-se ter cautela quanto a escolha dos fatores pois, a cada movimento é gerado uma figura (Simplex) de menor área sobre a superfície de resposta, levando a uma diminuição do poder de sondagem (figura A.3). Portanto, os fatores eleitos como representantes do processo a ser otimizado deverão, realmente, ser os de maior significado empírico, a fim de que o processo de otimização da direção de convergência utilizado por estes dois métodos (SSM e SCP) leve a uma conversão, ao ótimo, rápida e segura.

Quanto ao Simplex Clássico (SC) e o Simplex Modificado (SM), Ryan e colaboradores concluíram que estes apresentam uma velocidade de convergência pequena entretanto, as respostas obtidas oferecem boa segurança, pois existe pouca (SM) ou nenhuma (SC) deformação do polígono ao longo das etapas de convergência à região do ótimo experimental.

### A.3.2 Planos Fatoriais

#### A.3.2.1 Planos Fatoriais Completos

Em um plano fatorial os fatores assumem dois níveis: + e -. O número de experimentos para compor um plano fatorial completo (ou seja, o número de possibilidades de se arranjar os fatores tomados a dois níveis) é dado por  $2^k$ , onde  $k$  é o número de fatores [122].

O nível superior(+) e o inferior(-) de cada fator é admitido arbitrariamente pelo experi-

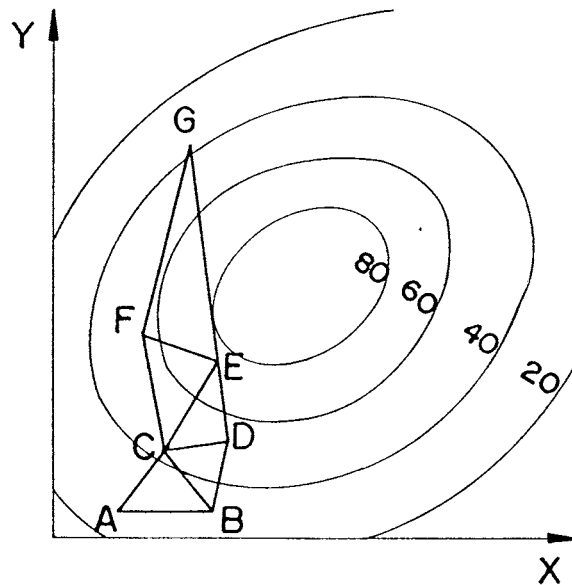


Figura A.3: Representação dos efeitos de deformação ocorrida em Simplex do tipo SSM e SCP.

mentador. Assim, por exemplo, pode-se considerar que, para uma reação química onde um dos fatores eleitos seja a temperatura, o nível superior pode ser 100°C(+) e o inferior 60°C(-). Portanto a matriz de experimentos para o caso de duas variáveis ou fatores será composto por  $2^2$  experimentos como está representado na tabela A.3.

Pode-se utilizar um plano fatorial completo na determinação do centro de domínio para cada fator. Esta metodologia é bastante simples e constitui-se em, ao final do  $2^k$  experimentos, efetuar-se o somatório das  $2^k$  respostas mantendo-se a seqüência de sinais obtidos para cada coluna representante do fator analisado. Em seguida, divide-se o valor deste somatório pelo número de experimentos total do plano ( $2^k$ ) obtendo a média. O sinal associado ao valor da média calculada indicará que o valor a ser admitido por àquela variável deverá ser:

- o extremo superior, caso o sinal seja positivo;
- o extremo inferior, caso o sinal seja negativo;
- o valor médio, caso obtenha-se o valor nulo para o cálculo da média.

Portanto, no caso apresentado na tabela A.3 se  $x_1$  for a temperatura tendo como limites

Tabela A.3: Matriz de Experimentos para um plano fatorial completo  $2^2$

Experimentos	Fatores	
	$x_1$	$x_2$
1	-	-
2	+	-
3	-	+
4	+	+

$100^\circ\text{C}(+)$  e  $60^\circ\text{C}(-)$  e  $x_2$  a concentração variando entre os limites  $2\text{M}(+)$  e  $1\text{M}(-)$  e sendo

$$Z_1 = \frac{-y_1 + y_2 - y_3 + y_4}{4}$$

e

$$Z_2 = \frac{-y_1 - y_2 + y_3 + y_4}{4}$$

o valor que  $x_1$  e  $x_2$  deverão assumir no centro de interesse será:

$$Z_1 = \begin{cases} 100^\circ\text{C} & \text{se } Z_1 > 0 \\ 60^\circ\text{C} & \text{se } Z_1 < 0 \\ 80^\circ\text{C} & \text{se } Z_1 = 0 \end{cases}$$

e

$$Z_2 = \begin{cases} 2\text{M} & \text{se } Z_2 > 0 \\ 1\text{M} & \text{se } Z_2 < 0 \\ 1,5\text{M} & \text{se } Z_2 = 0 \end{cases}$$

### A.3.2.2 Planos Fatoriais Fracionários

Os planos fatoriais fracionários são subconjuntos dos planos fatoriais completos. Estes planos são constituídos por  $2^{k-p}$  experimentos, onde  $p$  é a fração tomada do plano fatorial

Tabela A.4: Matriz de Experimentos para um plano fatorial fracionário  $2^{3-1}$

Experimentos	Fatores			
	$x_1$	$x_2$	$x_1x_2$	(Z)
1	-	-	+	+
2	+	-	-	-
3	-	+	-	-
4	+	+	+	+

completo  $2^n$  sendo n igual a (k-p). Portanto, por exemplo, um plano  $2^{4-1}$  estuda 4 fatores com  $2^3$  experimentos tomados de um plano fatorial completo  $2^3$ .

Na tabela A.3 onde se tem o caso de um plano fatorial completo  $2^2$ , considerou-se apenas os efeitos dos fatores principais  $x_1$  e  $x_2$ . Agora, multiplicando-se as colunas referentes a estes dois fatores entre si, obtém-se uma terceira coluna ( $x_1x_2$ ) a qual refletiria um efeito conjunto de ambos. Se, entretanto, este efeito tiver pouco significado<sup>2</sup>, esta coluna poderá ser utilizada para medir o efeito de um terceiro fator (Z). Desta forma tem-se um plano fatorial fracionário  $2^{3-1}$  sendo  $Z=x_1x_2$  conforme mostra a tabela A.4.

Portanto, se empregado de forma rigorosa, um plano fatorial fracionário pode ser de grande valia para sistemas com muitos fatores a otimizar. Hendrix da Union Carbide [128], relatou o uso de planos fatoriais fracionários ditos *super-saturados* (estuda um número de fatores superior ao de experimentos) com os quais otimizou-se de forma eficiente processos envolvendo até 24 variáveis simultaneamente.

<sup>2</sup>O efeito de cada fator pode ser calculado resolvendo-se um sistema de equações e determinando o valor dos coeficientes  $\beta$  para cada um. Se este efeito for menor que  $2\sigma$  poderá ser desconsiderado [122,124].

## A.4 Planos de Segundo Grau

Existem muitos exemplos de planos de segundo grau como os planos fatoriais  $3^k$ , as redes de Doehlert os planos equiradiais concêntricos, etc [122, p.22]. Para representar os planos de segundo grau, será apresentado, de maneira geral, as redes de Doehlert.

### A.4.1 Redes de Doehlert

As redes de Doehlert [129] apresentam uma distribuição uniforme de pontos no espaço experimental dispostos segundo uma rede rômica. Estas redes são contruídas a partir de um plano Simplex tendo como centro, o melhor experimento obtido por ele.

Além da vantagem que representa o aproveitamento de experimentos realizados na construção do plano de primeiro grau (Simplex), as redes de Doehlert apresentam um fácil deslocamento sobre a superfície de resposta [122].

O número de experimentos necessários para montar uma rede de Doehlert é dado pela seguinte expressão:

$$k^2 + k + 1$$

onde  $k$  = número de fatores.

A figura A.4 apresenta uma rede de Doehlert para o caso de dois fatores,  $k=2$  formada a partir do Simplex [1], [2], [3]. Na tabela A.5 tem-se a construção matemática da rede apresentada na figura anterior (figura A.4).

O deslocamento de uma rede de Doehlert sobre a superfície de resposta dá-se pela construção de uma nova rede tendo como centro, o melhor experimento da rede anterior. Assim, em uma rede hexagonal ( $k=2$ ), cada movimento implica em três novos experimentos, sendo mantidos os quatro melhores resultados anteriores.

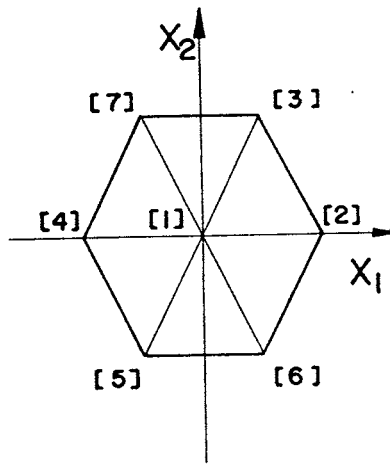


Figura A.4: Rede de Doehlert para um sistema com dois fatores a otimizar

Tabela A.5: Construção matemática da rede de Doehlert mostrada na figura A.4

Experimentos	Fatores		Operações
	$x_1$	$x_2$	
1	0	0	
2	1	0	
3	0,5	0,866	
4	-1	0	= (1 - 2)
5	-0,5	-0,866	= (1 - 3)
6	0,5	-0,866	= (2 - 3)
7	-0,5	0,866	= (3 - 2)

## Apêndice B

### Lista de Abreviaturas e Definições

est = estearato;

oct = octoato;

acac = acetilacetato;

sacsac = ditioacetilacetato;

COD = ciclooctadieno-1,5-cis,cis;

R = radical alquila;

Et = radical etila;

Ph = radical fenila;

Bu = radical butila;

i-Bu = radical iso-butila;

n-pr = radical n-propila;

O-n-Bu = radical n-butóxido;

OR = radical alcóxido;

OEt = radical etóxido;



L = ligante;

M = metal de transição;

M-H = ligação entre um metal de transição e um átomo de hidrogênio em um complexo;

M-C = ligação entre um metal de transição e um átomo de carbono em um complexo organometálico;

$\widehat{OO}$  = ligante quelatante que se liga a um metal por dois átomos de oxigênio;

$\widehat{PO}$  = ligante quelatante que se liga a um metal por átomos de fósforo e oxigênio;

$\widehat{PN}$  = ligante quelatante que se liga a um metal por átomos de fósforo e nitrogênio;

$\widehat{PP}$  = ligante quelatante que se liga a um metal por dois átomos de fósforo;

I.V. = infravermelho;

$\nu$  = estiramento;

$\delta$  = deformação no plano;

$\pi$  = deformação fora do plano;

assim. = assimétrico;

sim. = simétrico.