

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**DERIVADOS DO LINOLEATO DE ETILA A
PARTIR DA METÁTESE DE OLEFINAS EM FUNÇÃO
DO CATALISADOR E DAS CONDIÇÕES
REACIONAIS.**

CRISTINA VIDAL DA SILVA NETA

ORIENTADOR: PROF. DR. JOSÉ LUIZ SILVA SÁ

Teresina – PI
2017

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**DERIVADOS DO LINOLEATO DE ETILA A
PARTIR DA METÁTESE DE OLEFINAS EM FUNÇÃO
DO CATALISADOR E DAS CONDIÇÕES
REACIONAIS.**

CRISTINA VIDAL DA SILVA NETA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração: Química de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. José Luiz Silva Sá

Teresina – PI

2017

DERIVADOS DO LINOLEATO DE ETILA A PARTIR DA METÁTESE DE OLEFINAS EM FUNÇÃO DO CATALISADOR E DAS CONDIÇÕES REACIONAIS

CRISTINA VIDAL DA SILVA NETA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração: Química de Materiais

Aprovado em 11 de Agosto de 2017.

Membros da Banca:

Prof. Dr. José Luiz Silva Sá
(Presidente da Banca – UESPI)

Prof. Dr. Geraldo Eduardo da Luz Júnior
(Membro Titular – UESPI)

Prof. Dr. José Milton Elias de Matos
(Membro Titular – UFPI)

Profa. Dra. Carla Verônica Rodarte de Moura
(Membro Suplente – UFPI)

Teresina – PI

2017

*Dedico essa dissertação para meus pais, **Dôra e Raimundo**, que são meus maiores incentivadores, e para meu marido e amigo **Danilo**.*

AGRADECIMENTOS

- ❖ Acima de tudo a Deus, por me conceder força e determinação, e por mostrar-me que mesmo com as dificuldades devo dar o melhor de mim.
- ❖ A todos do grupo de pesquisa (Grupo Zé), pela companhia e apoio durante esses anos, os quais foram essenciais para finalizar esse trabalho com sucesso.
- ❖ Ao professor/Orientador/amigo/pai Dr. José Luiz Silva Sá, por toda confiança, amizade e pelos muitos ensinamentos durante esses anos, os quais foram imprescindíveis para a finalização e sucesso deste trabalho.
- ❖ Aos meus pais Dôra e Raimundo, por todo amor, carinho e incentivo incondicional, obrigada por acreditarem em mim e por permitirem que eu lute pelos meus objetivos. Amo vocês.
- ❖ Ao meu marido Danilo, por toda paciência, amor e dedicação, obrigada querido por estar ao meu lado me incentivando e apoiando. Amo você.
- ❖ Ao meu irmão Cristian, por sempre estar presente em minha vida.
- ❖ A todos os meus amigos, por todo apoio e carinho, em especial Lucas, Thamires, Jordana e Mônica, por toda confiança e por todos os momentos inesquecíveis que me proporcionam.
- ❖ A banca de qualificação, os professores Dr. Laécio Santos Cavalcante e Dr. José Milton Elias de Matos, as sugestões foram indispensáveis.
- ❖ A todos os professores do programa de pós-graduação da UESPI.
- ❖ A UESPI, pela bolsa de estudos e por ceder o GERATEC juntamente com todo o material, que tornaram possível o desenvolvimento desse trabalho.
- ❖ Aos técnicos de laboratório, dedicados e pacientes, Thomas e Aline, pelas colaborações durante as análises.

*“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu,
mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre
aquilo que todo mundo vê. ”*

(Arthur Schopenhauer)

RESUMO

A metátese de olefinas do Linoleato de Etila (LE), com 65% de pureza, foi investigada sob diferentes condições reacionais: quantidade de substrato, temperatura e catalisador. Os produtos das reações foram analisados por CG-EM e discutidos em termos de suas percentagens relativas. Com G2 como catalisador, os cromatogramas de CG-EM foram semelhantes em todas as quantidades de LE investigadas a 50 °C por 24h, com exceção do hexadec-9-enoato de etila (composto **K**), o qual foi obtido com diferentes porcentagens nos experimentos variando a quantidade de LE. O ácido α,ω -dicarboxílico com $m/z = 444,00$ (composto **L**), produzido pelas reações de metátese do LE não sofreu mudança na sua porcentagem de formação a 50 °C no tempo de 24h, no entanto a 20 °C nesse mesmo tempo a porcentagem relativa de **L** mudou com o aumento do volume de LE. Foi ainda realizados experimentos com LE (99%) e Oleato de Etila (99%) com G2, os cromatogramas apresentaram produtos semelhantes aos dos experimentos realizados com LE (65%) exceto pela presença do dodec-6-eno (composto **H**) no cromatograma do LE (99%). A metátese de LE (65%) conduzida por G1 atingiu menor seletividade do que aquela conduzida por G2 durante 24h a 50 °C, no entanto G1 mostrou-se bastante ativo para reações de metátese do LE (65%). Vários picos intensos atingidos com G1 foram semelhantes aos obtidos com G2, além de novos picos de intensidade média. Com G1 o composto **L** foi o de maior m/z , semelhante ao apresentado com G2, porém com menor porcentagem na mistura. O $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{peridroazepina}]$ (PEP) foi inerte para a metátese de olefina do LE (65%), entretanto, foi ativo na presença de SnCl_2 a 50 °C por 24h. Obtiveram-se diferentes produtos formados e diferentes seletividade em função do tipo de catalisador e das condições reacionais.

Palavras-chave: Metátese de olefinas, Linoleato de Etila, catalisadores.

Abstract

Olefin metathesis of ethyl linoleate (EL), with 65% purity, was investigated under different conditions of substrate amount, temperature, and catalyst. Catalytic products were analyzed for GC-MS and discussed in terms of relative percent of the metathesis products. With G2 as catalyst, GC-MS chromatograms were similar in all the amounts of EL investigated at 50 °C for 24 h, except for ethyl hexadec-9-enoate (compound **K**), which was obtained with different percentage as a function of EL. The α , ω -dicarboxylic acid with $m/z = 444.00$ (compound **L**), produced by the LE metathesis reactions did not change in its formation percentage at 50 °C in 24 h, however at 20 °C in that same Time the relative percentage of L changed with increasing LE volume. Experiments were performed with LE (99%) and Ethyl Oleate (99%) with G2, the chromatograms showed products similar to the experiments performed with LE (65%) except for the presence of dodec-6-ene (compound **H**) in the LE chromatogram (99%). The olefin metathesis of EL (65%) conducted by G1 reached lower selectivity than that conducted by G2 for 24 h at 50 °C. However G1 showed to be very active for LE (65%) metathesis reactions. Several intense peaks reached with G1 were similar to those obtained with G2, in addition to new peaks of medium intensity. Compound **L** showed higher m/z , similar to that presented with G2, but with lower relative proportion in the mixture. $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{peridroazepina}]$ PEP was inert for olefin metathesis of EL; however, it was activated in the presence of SnCl_2 at 50 °C for 24h. Different compounds and selectivity as a function of the catalyst type and reaction conditions were obtained.

Keywords: Olefin metathesis, Ethyl Linoleate, catalysts.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	11
1.1 Ésteres de ácidos graxos	11
1.2 Metátese de Olefinas	13
1.3 Metátese Cruzada	16
1.4 Catalisadores utilizados na metátese de olefinas.....	17
1.5 Objetivos	21
1.5.1 Objetivo geral.....	21
1.5.2 Objetivos específicos	21
CAPÍTULO 2 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL	22
2.1 Materiais e Reagentes.....	22
2.2 Método	22
2.2.1 MC utilizando catalisador	22
2.2.1.1 Procedimentos Gerais	22
2.2.1.2 MC com G2.....	22
2.2.1.3 MC com G1.....	22
2.2.1.4 MC com PEP	22
2.2.1.5 MC com G1 + Sn	22
2.2.1.6 MC com PEP + Sn.....	22
2.2.2 MC reagentes 99% puro	24
2.2.2.1 MC do LE com G2	24
2.2.2.2 MC do OE com G2.....	24
2.2.3 MC sem catalisador (Branco)	24
2.2.4 Cromatografia Gasosa acoplada ao espectrômetro de massa GC-EM ...	24
CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	26
3.1 Metátese do LE utilizando G2	26
3.1.1 Investigação a 50°C com os volumes de 2, 5 ou 8mL de LE	26
3.1.2 Investigação a 20 °C com os volumes 2, 5 e 8 mL de LE	34
3.1.3 Investigação a 50 °C de LE (99%) e OE (99%) com o volume de 2 mL	35
3.2 Metátese do LE utilizando G1	38
3.2.1 Investigação a 50°C com os volumes de 2 e 5mL de LE	38

3.3 Metátese do LE utilizando PEP	40
3.3.1 Investigação a 50 °C com 5 mL de LE	40
CAPÍTULO 4 - CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	42
CAPÍTULO 5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	43

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1 Ésteres de ácidos graxos

Óleos vegetais são líquidos de composição complexa extraídos das inúmeras espécies de plantas, em geral de seus frutos ou sementes, compostos principalmente por glicerídeos de ácidos graxos, podendo conter baixas quantidades de fosfolipídios, constituintes insaponificáveis e ácidos graxos livres.¹⁻⁴ Os óleos vegetais contêm alta proporção de ácidos graxos insaturados em relação aos saturados, e uma digestibilidade aparente mais alta que as fontes lipídicas de origem animal.^{3,4} A presença das duplas ligações e dos grupos funcionais nos óleos vegetais dão a possibilidade de funcionalizar e obter novas moléculas, por esta razão os óleos vegetais são fontes promissoras de compostos a serem modificados quimicamente por diversas rotas sintéticas.

Os ácidos graxos (Figura 1.1), são ácidos orgânicos, que possuem de 4 a 24 átomos de carbono. Eles podem ser de cadeias curtas (4 a 6 átomos de carbono), de cadeias médias (8 a 12 átomos) e de cadeias longas (mais do que 12).^{2,3}

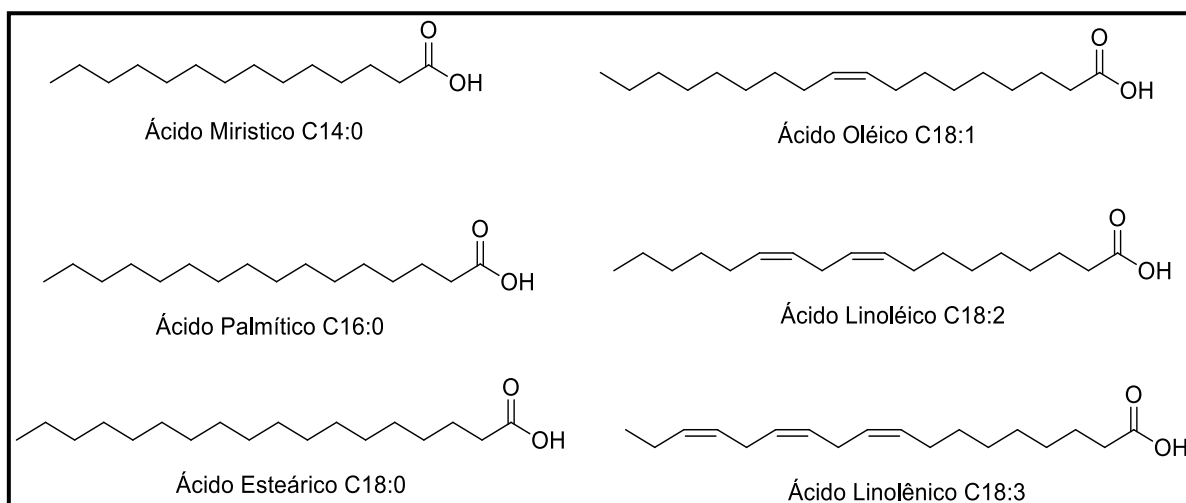


Figura 1.1. Principais tipos de ácidos graxos

Além do tamanho da cadeia de carbono, os ácidos graxos se diferenciam pelo número e pela posição das duplas ligações, como mostrado na Figura 1.1, de acordo com a quantidade e posição de duplas ligações eles podem ser classificados como saturados, monoinsaturados, poliinsaturado e hidroxilados. Em moléculas de cadeias graxas os sítios mais reativos são o grupo carboxila e as ligações duplas.²⁻⁴

Grande parte dos ácidos graxos e seus derivados apresentam, em sua estrutura molecular, ligações carbono-carbono insaturadas. Desta forma, esses substratos vêm sendo estudados como matérias-primas para produção de compostos de maior valor agregado, através de transformações nas quais a etapa principal está sedimentada em reações de metátese da porção olefínica da molécula.⁵

A formação dos ésteres derivados de ácidos graxos comumente ocorre da reação de esterificação entre óleos e gorduras (lipídios) com monoalcoóis de cadeia curta, como o metanol ou o etanol, os quais fornecem o radical metil e etil, respectivamente. Normalmente essa reação é catalisada por um ácido ou uma base forte.^{5,6} Quando a reação de esterificação é com o metanol, formam-se os ésteres metílicos de ácidos graxos, um dos mais estudados, no entanto, quando a reação é com o etanol, formam-se os ésteres etílicos de ácidos graxos. Os ésteres de ácidos graxos (EAGs) são substâncias relativamente voláteis e podem ser classificados de acordo com o comprimento e a quantidade de ligações duplas dos grupos derivados de ácidos graxos que possuem.^{3,5,6}

. O Linoleato de Etila (LE) (Figura 1.2), é um éster etílico de ácido graxo derivado da reação de esterificação entre o ácido Linoleico e o etanol, uma vez que formado o éster é estável, atóxico e pode ser utilizado em substituição ao ácido linoleico, em aditivos alimentares, medicamentos e cosméticos.⁴ O ácido linoleico é facilmente oxidado adquirindo um gosto desagradável, perdendo seu valor nutricional e por este motivo a sua utilização na forma de éster é desejada.^{5,6}

O LE possui duas instaurações ao longo de sua cadeia carbônica. As presenças das duplas-ligações propiciam sítios reativos para a reação de metátese de olefinas, processo altamente viável para formação de novas moléculas a partir de compostos naturais ou sintéticas planejados.^{3; 7-9}

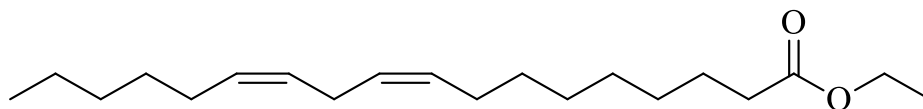


Figura 1.2. Molécula de Linoleato de Etila

Na literatura a metátese de ésteres metílicos como o Oleato de Etila (OE) é bastante abordada, apresentando a formação de diversos produtos e com altos rendimentos. No entanto, o estudo da metátese de ésteres etílicos é incipiente, ainda mais quando se trata de um éster etílico com duas instaurações. Ésteres com duas insaturações em sua cadeia possibilitam a produção de um maior número de produtos através da metátese de olefinas e uma grande tendência a reações de metátese entre os próprios produtos durante o processo reacional, reações essas que muitas vezes não são desejadas.

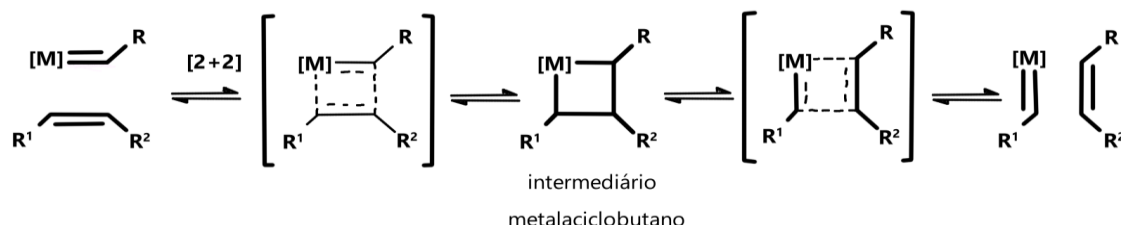
1.2 Metátese de Olefinas

As reações de metátese foram descobertas por acidente na década de 50 durante observações de Karl Ziegler sobre a polimerização do Eteno com sistemas metálicos. Patentes como a da polimerização do biciclo-(2,2,1)-2-hepteno e observações na formação de produtos não esperados durante reações com o objetivo de produzir isooctano iniciaram estudos mais aprofundados sobre o desproporcionamento de olefinas.¹⁰⁻¹³

O termo metátese refere-se a troca de átomos ou grupo entre duas moléculas. Tratando-se de olefinas, isto ocorre entre átomos de carbono que formam a dupla ligação olefínica. A reação de metátese pode acontecer tanto entre dois alcenos quanto entre alcinos. Esta reação pode ser descrita como uma redistribuição da cadeia carbônica da qual as ligações insaturadas carbono-carbono são reorganizadas na presença de metais de transição em complexos carbeno.¹⁴

Através de estudos cinéticos Chauvin & Harrison, 1971, propuseram que a reação de metátese se daria por transferência de grupo auquilidenos, sendo o metal um agente de transferência na forma metal-carbeno. O mecanismo da reação de metátese (Esquema 1.1) foi alvo de estudo por muitos anos.¹⁰ Calderon e colaboradores em seus experimentos empregando 2-butenos, 2-butenos-d₈ e catalisadores homogêneo conduziram a um único tipo de produto o 2 buteno-d₄.

Este resultado confirmou a hipótese que a reação ocorria pela clivagem e formação das ligações duplas descartando a possibilidade de troca do grupo aquila.¹⁵⁻¹⁷



Esquema 1.1. Mecanismo geral da reação de metátese de olefinas

O ciclo catalítico da reação de metátese de olefinas está ilustrado na Figura 1.3. Essa reação é catalisada por compostos de metais de transição apresentando um alquilideno na esfera de coordenação (a). Inicialmente ocorre a coordenação da olefina a esse complexo, formando um intermediário metalociclobutano (b) (etapa I). Este intermediário forma uma nova olefina e um novo metal-carbeno (c) (etapa II). Na etapa III esse novo metal-carbeno reage com outra olefina formando novamente um intermediário metalociclobutano (d) que na etapa (IV) forma uma nova olefina e regenera o complexo-metal carbeno (a) para reiniciar o ciclo catalítico.¹⁸

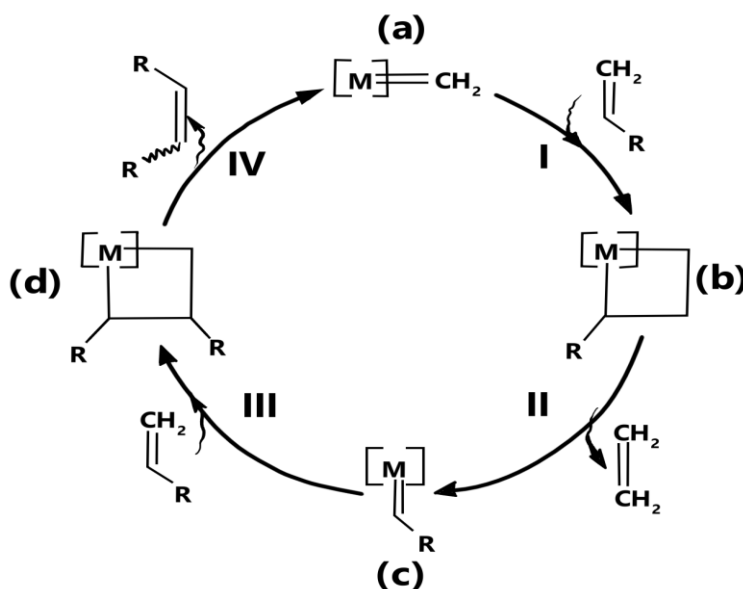
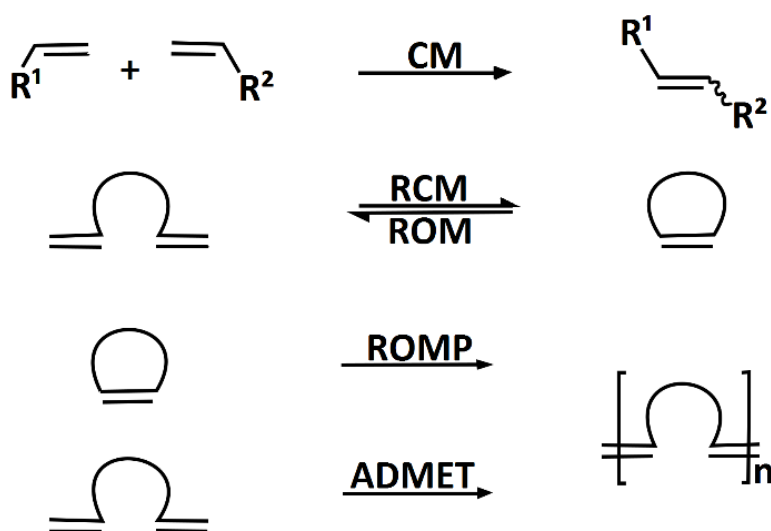


Figura 1.3. Ciclo catalítico da reação de metátese

A metátese de olefinas envolve cinco tipos principais de reações químicas. A reação entre duas olefinas distintas recebe o nome de metátese cruzada (CM do inglês “cross-metathesis”) e a sua versão intramolecular, a reação entre duas duplas

ligações duplas na mesma molécula é conhecida como metátese de fechamento de anel (RCM do inglês “ring-closing”). A formação de dienos conjugados a partir de olefinas cíclicas é conhecida por abertura de anel por metátese (ROM do inglês “ring-opening-metathesis”) e, formalmente é a reação inversa da RCM. Reações de polimerização podem ocorrer entre dienos acíclicos (ADMET do inglês “acyclic diene metathesis polymerization”) ou ainda com alcenos cíclicos, através do processo de polimerização de metátese por abertura de anel (ROMP do inglês “ring-opening metathesis polymerization”). O esquema 1.2 descreve os cinco tipos de metátese.^{15,16}



Esquema 1.2. Tipos de reações de metátese de olefinas

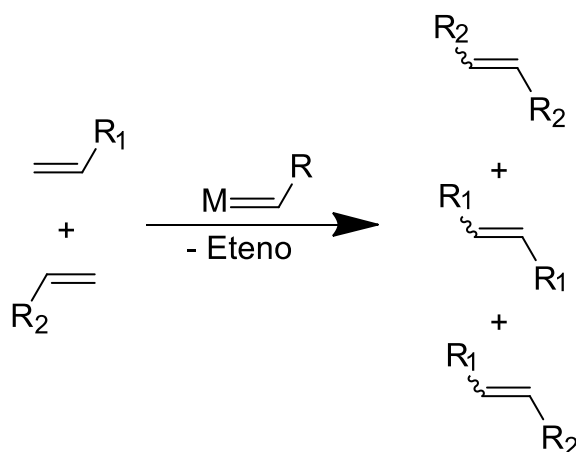
Devido à redução inevitável dos suprimentos petroquímicos, muita atenção tem-se voltado para transformações dos recursos renováveis. A metátese de olefinas tem-se revelado uma importante ferramenta para a valorização de biomassas. Na literatura podem ser encontrados vários exemplos de aplicações dessa reação na transformação de matérias-primas renováveis, um exemplo é a reação de oleatos de alquila com 1-butenos que produz hidrocarbonetos e estéres importantes para a indústria química.¹⁹ Dada a diversidade de exemplos, a metátese de olefinas catalisadas por compostos organometálicos é de considerável interesse industrial. Tem sido aplicada em sínteses orgânicas (perfumaria, pesticidas, fármacos, herbicidas, pesticidas, sabores e aromatizantes para alimentos, etc.) e na química de polímeros contendo insaturações e grupos funcionais (polímeros

condutores, polímeros solúveis em água, armazenagem/ transferência de energia, novos materiais, etc.).^{19, 20}

1.3 Metátese Cruzada

Na última década, a metátese de olefinas tornou-se um importante método sintético para formação de ligações duplas carbono-carbono. Dentre os tipos de metátese utilizada a metátese cruzada (MC) demonstrou a sua grande importância para proporcionar acesso a alcenos que continham uma ampla gama de grupos funcionais.²¹ As reações de MC podem ser utilizadas para diversas finalidades, podendo envolver, por exemplo: o aumento da cadeia carbônica, a redução da cadeia carbônica, e até a introdução de grupos funcionais, além de permitir a produção de olefinas altamente funcionalizadas de cadeias maiores a partir da formação de ligações duplas entre duas moléculas contendo ligações duplas carbono-carbono.²¹

No esquema 1.3 são representados os possíveis produtos dessa reação: o heterodímero desejado, produto do acoplamento cruzado das olefinas e dois homodímeros, produtos do homoacoplamento das olefinas (autometátese). A otimização dessa reação depende da minimização da formação desses homodímeros.¹⁴ A minimização de formação dos homodímeros é um fator crucial para a otimização da reação de metátese cruzada, uma vez que a seletividade da reação de metátese cruzada depende da eficiência relativa destes acoplamentos. Além da quimio- e regioseletividade, o controle da estereosseletividade da ligação dupla formada é outro fator importante a ser considerado.^{14, 15}



Esquema 1.3. Possíveis produtos da reação de metátese cruzada

Um protocolo foi estabelecido por Grubbs e colaboradores, baseados na velocidade relativa de formação do homodímero de uma olefina em relação à outra. Aumenta-se o rendimento para o produto de MC com o aumento da proporção de uma olefina em relação à outra. Entretanto, pode-se favorecer o homodímero da olefina de maior concentração.

Diversas são as aplicações para o uso da MC, Thomas e Marvey (2016), realizaram a autometátese e a etenólise do Oleato de Metila e do Ricinoleato de Etila, a fim de examinar a utilização de solventes verdes promissores na MC (líquidos iônicos emergidos a temperatura ambiente) como uma alternativa aos solventes orgânicos voláteis. Nickel e seus colaboradores (2012) também utilizaram a etenólise do Oleato de Metila, no entanto focados em converter o substrato em produtos de valores agregados.^{22, 23}

1.4 Catalisadores utilizados na metátese de olefinas

Inicialmente, os catalisadores utilizados na metátese de olefinas consistiam em três substâncias um óxido ou cloreto baseados em W, Ru ou Re, um cocatalisador e um promotor composto de hidroxila, dessa forma eram pouco seletivos e possuíam elevadas sensibilidade a grupos funcionais.¹² Portanto as reações de metátese de duplas C-C eram limitadas a olefinas não funcionalizadas. Com os avanços na pesquisa chegaram a catalisadores homogêneos e bem definidos tornando-se possível obter bons rendimento utilizados substratos funcionalizados.^{12,15}

Existem dois tipos de sistema catalítico utilizado para reações de metátese, em um a espécie ativa $M=CHR$ é gerada *in situ*, ou seja, geram a ligação metalo-carbeno no meio reacional e são denominados catalisadores de primeira geração, enquanto no outro, essa espécie já existe *ex situ*, ou seja, já possuem esta espécie gerada como parte do catalisador isolado e são denominados catalisadores de segunda geração. Pode-se destacar como principais tipos de catalisadores os de Grubbs e Schrock, os quais são de segunda geração.¹²

Em 1988 Richard. R Schronck e colaboradores, com o objetivo de obter catalisadores mais ativos, desenvolveram complexos alquilidenos baseados em molibdênio e tungstênio (figura 1.4) demonstrando que a escolha do ligante alcóxido

contribuía para o controle da atividade do catalisador. Esses complexos organometálicos se mostraram estáveis, demonstraram alta atividade catalítica e foram considerados os primeiros sistemas eficientes para controlar as reações de metátese, entretanto, esses catalisadores mostraram elevada sensibilidade frente a grupos funcionais polares, umidade, oxigênio e impurezas presentes nos solventes e nos reagentes, o que limitava bastante seu uso principalmente na CM.²⁴

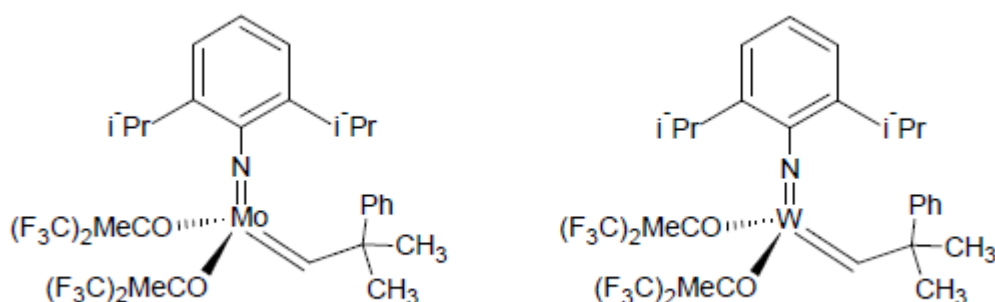


Figura 1.4. Catalisadores de Schrock. [23]

Em 1992 Grubbs e colaboradores relataram a formação do primeiro complexo carbênico de rutênio a partir da reação entre o $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e o difenilciclopropeno. Esse complexo se mostrou ativo somente para metátese de olefinas ricas em elétrons e tensionadas. Com a substituição do ligante trifenilfosfina pela tricicloexilfosfina esse complexo passou a promover as mesmas reações catalisadas pelos complexos de molibdênio e tungstênio de Schrock, e apresentavam maior tolerância a grupos funcionais.^{10,24} Esses resultados levaram ao desenvolvimento dos complexos de rutênio que viriam a ser conhecidos como catalisador de Grubbs de 1ª geração (G1) (Figura 1.5(A)). Em 1999 foi lançada a segunda geração de catalisadores para metátese de olefinas: o catalisador de Grubbs de segunda geração e o catalisador de Grubbs-Nolan. A substituição de uma das fosfinas por um carbeno N-heterocíclico de Arduengo (*NHC-N-heterocyclic carbene*), deu origem ao catalisador de Grubbs de 2ª geração (G2) (Figura 1.5(B)).

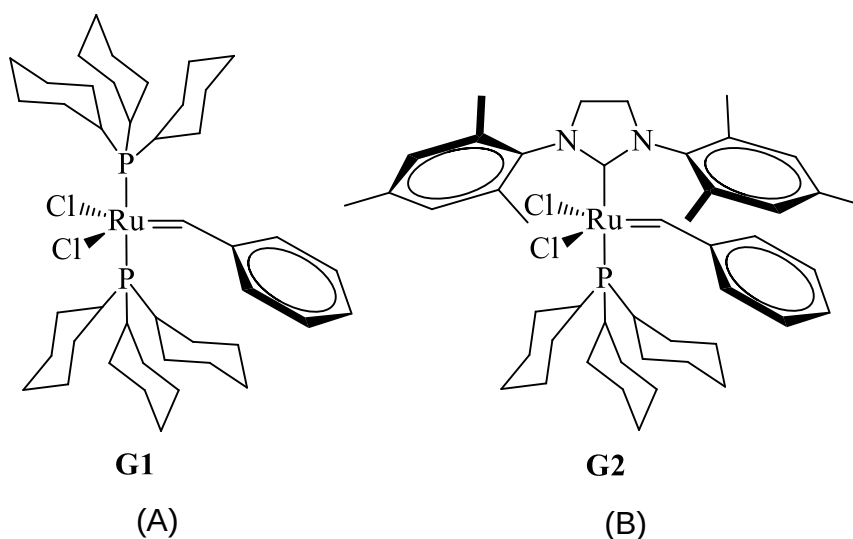


Figura 1.5. Catalisadores de Grubbs de primeira e segunda geração

O catalisador de Grubbs de segunda geração apresentou-se mais ativo que o catalisador de Grubbs de primeira geração, por resultado da presença do carbeno N-heterocíclico conferir uma maior estabilização à espécie catalítica rutênio-fosfina o que beneficia a formação do metalociclobutano.²² Vários outros catalisadores cuja estrutura é geralmente baseada nos complexos de Grubbs foram desenvolvidos. Um exemplo desses catalisadores são os catalisadores Hoveyda-Grubbs primeira geração e Hoveyda-Grubbs segunda geração. Esses catalisadores foram sintetizados pela substituição da tricicloexilfosfina do catalisador de Grubbs primeira e segunda geração pelo benzilideno contendo um grupo alcoxi na posição orto.²⁵

Com o aumento do foco nas reações de metátese de olefinas vários grupos se dedicaram nos testes para catalisadores de metátese como alternativa aos catalisadores já existentes como G1 e G2. Em 2012 Zhang e seus colaboradores sintetizaram 3 complexos de Ru monosubstituídos e testaram suas eficiências catalíticas na MC e Etenólise do Oleato de Metila.²⁶ Em 2015 Öztürk e seus colaboradores publicaram um trabalho utilizando complexos homobimetálicos alquilideno de Ru na autometátese e etenólise de uma mistura de esteres metílicos, e ainda compararam a atividade dos mesmos com seus análogos monobimetálicos.²⁷

Neste trabalho a metátese de olefina do LE é realizada utilizando os catalisadores de Grubbs de primeira geração (G1) e de segunda geração (G2) ambos catalisadores de segunda geração para metátese e por um pré-catalisador

[RuCl₂(PPh₃)₂perhidroazepina] (PEP) (Figura 1.6) classificado como catalisador de primeira geração.

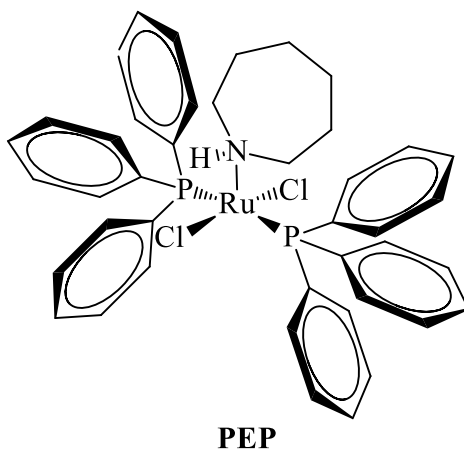


Figura 1.6. Pré-catalisador [RuCl₂(PPh₃)₂perhidroazepina]

O PEP foi sintetizado pelo grupo de Química Inorgânica e Analítica do Instituto de Química de São Carlos, que se concentra na síntese e caracterização de novos complexos de Ru, como iniciadores nas reações de metátese de olefinas. A síntese do PEP partiu do precursor do tipo [RuCl₂P₃]. O PEP é chamado de precursor catalítico pois tem sua espécie ativa gerada *in situ*, pela adição do etil diacetato. Este precursor catalítico é um complexo de Ru(II) e suas características estão associadas aos seus ligantes ancilares, os quais contribuem para suas propriedades eletrônicas e estéricas no processo catalítico.^{28, 29}

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo geral

Realizar estudos catalíticos da aplicação de diferentes iniciadores na modificação da molécula de Linoleato de Etila via metátese de olefinas.

1.5.2 Objetivos específicos

- I. Realizar homo-metátese do Linoleato de Etila utilizando catalisador de Grubbs de 2^a geração;
- II. Caracterizar os produtos obtidos no item I utilizando CG-EM;
- III. Otimizar o processo catalítico proposto no item I por modificações nas condições reacionais como temperatura, razão substrato/catalisador e tempo;
- IV. Caracterizar os produtos obtidos no item 3 utilizando CG-EM;
- V. Realizar os procedimentos propostos nos itens de I-IV para outros iniciadores;
- VI. Discutir os resultados baseados na química de metátese de olefinas e catálise;
- VII. Publicar os resultados.

Capítulo 2

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1 Materiais e Reagentes

- Catalisadores de Grubbs G1 e G2, *Sigma-Aldrich*
- Linoleato de Etila (99% e 65%), *Sigma-Aldrich*
- Oleato de Etila (99%), *Sigma-Aldrich*
- Etil Vinil Éter, *Sigma-Aldrich*
- Etildiazoacetato (EDA), *Sigma-Aldrich*
- Cloreto de estanho hidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), *Sigma-Aldrich*
- Clorofórmio (CHCl_3), *Dinâmica*
- Nitrogênio, 5.0 de pureza da W. Martins.
- Hélio, 5.0 de pureza da W. Martins.
- $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{perhidroazepina}]$ (PEP) foi sintetizado no Instituto de Química de São Carlos (IQSC), na Universidade de São Paulo (USP) e caracterizado pelo grupo que o sintetizou.^{28,29}

2.2 Método

Todos os procedimentos de MC foram realizados sob atmosfera de Nitrogênio (N_2).

2.2.1 MC utilizando catalisador

2.2.1.1 Procedimentos Gerais

Adicionaram-se (2, 5 ou 8 mL) do LE e 5 mL de CHCl_3 em um balão de schlenk de 100mL e em seguida o balão foi levado a um banho de óleo termostatizado (20 °C ou 50 °C) durante o tempo proposto (24 ou 48h) sob temperatura e agitação constante. Após o tempo devido, foi adicionado Etil vinil éter

para desativação do catalisador e término da reação. O balão foi retirado do banho, em TA, a solução foi armazenada para posterior análise.

2.2.1.2 MC com G2

Para o estudo da metátese utilizando G2 a reação ocorreu nos tempos de 24 e 48h a 50 °C e 24h a 20 °C, com os volumes de substrato de 2, 5 e 8 mL. Foi adicionado 0,0089g de G2, os demais passos da reação foram análogos aos descritos no item 2.2.2.1.

2.2.1.3 MC com G1

Para o estudo da metátese utilizando G1 a reação ocorreu no tempo de 24h a uma temperatura de 50° com os volumes de substrato de 2 e 5mL. Foi adicionado 0,0086g do catalisador G1 e os demais passos da reação foram semelhante aos descritos no item 2.2.2.1

2.2.1.4 MC com PEP

Para o estudo da metátese usando o PEP a reação ocorreu no tempo de 24h a uma temperatura de 50°C com os volumes de substrato de 2 e 5mL. Foi adicionado 0,0081g de PEP e 1μL de EDA, os demais passos da reação foram análogos ao descrito no item 2.2.2.1

2.2.1.5 MC com G1 + Sn

Para o estudo da metátese usando o PEP + SnCl₂.2H₂O foram realizadas 2 reações variando apenas a proporção de SnCl₂.2H₂O {1:1mol(0,0025g) e 1:2mol(0,0005g)} que ocorreram no tempo de 24h a uma temperatura de 50°C com o volume de substrato de 5mL. Foi adicionado 0,0081g de PEP, 1μL de EDA e SnCl₂.2H₂O. Os demais passos da reação foram análogos ao descrito no item 2.2.2.1.

2.2.1.6 MC com PEP + Sn

Para o estudo da metátese usando o PEP + SnCl₂.2H₂O foram realizadas 2 reações variando apenas a proporção de SnCl₂.2H₂O {1:1mol(0,0025g) e 1:2mol(0,0005g)} que ocorreram no tempo de 24h a uma temperatura de 50°C com o

volume de substrato de 5mL. Foi adicionado 0,0081g de PEP, 1 μ L de EDA e SnCl₂.2H₂O. Os demais passos da reação foram análogos ao descrito no item 2.2.2.1.

2.2.2 MC reagentes 99% puro

2.2.2.1 MC do LE com G2

Para o estudo da metátese utilizando o Linoleato de Etila com pureza de 99% a reação ocorreu no tempo de 24h a uma temperatura de 50° com o volume de substrato de 2mL. Foi adicionado 0,0089g do catalisador G2 e os demais passos da reação foram semelhante aos descritos no item 2.2.2.1.

2.2.2.2 MC do OE com G2

Para o estudo da metátese utilizando o Oleato de Etila com pureza de 99% a reação ocorreu no tempo de 24h a uma temperatura de 50° com o volume de substrato de 2mL. Foi adicionado 0,0089g do catalisador G2 e os demais passos da reação foram semelhante aos descritos no item 2.2.2.1.

2.2.3 MC sem catalisador (Branco)

A síntese do branco foi realizada utilizando 5 mL do LE e 5 mL de CHCl₃, na temperatura de 50°C durante 24h. Os passos de síntese do branco foram os mesmos descritos no item 2.2.1.1, com a diferença da não adição do catalisador não sendo necessário também a adição do Etil vinil éter.

2.2.4 Cromatografia Gasosa acoplada ao espectrômetro de massa GC-EM

As análises de CG-EM foram realizadas em um cromatógrafo Shimadzu QP2010-SE equipado com uma coluna Rtx®-5MS de 30m, contendo 5% fenil, 95% dimetilpolissiloxano. Como gás de arraste utilizou-se o Hélio. A temperatura do injetor: 270°C e a do detector 350°C. A coluna foi inicialmente aquecida a 100°C com taxa de aquecimento de 10°C·min⁻¹ até 180°C por 1 minuto e em seguida com taxa de aquecimento de 4°C·min⁻¹ por 10 minutos até 270°C. A análise com o detector de massa foi realizada, com o tempo de aquisição de 41,50 min; corte do solvente em

3,5 minutos; a aquisição dos espectros de massa foi feita na faixa de 35 a 500 Daltons pelo método de ionização por impacto de elétrons, com energia de ionização de 70eV (voltagem 1.5KV, analisador do tipo quadrupolo) e fonte de íons a 270°C.

O programa utilizado foi o GCMS solutions que possui uma biblioteca para detecção do composto.

Capítulo 3

RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Metátese do LE utilizando G2

3.1.1 Investigação a 50 °C com os volumes de 2, 5 ou 8 mL de LE

No experimento na ausência de G2, não se observou qualquer reação, os tempos de retenção no cromatograma da amostra sem G2 são idênticos aos do cromatograma de uma amostra do substrato mostrado na figura 3.2 (A).

Após 24h de agitação constante a 50 °C, sem catalisador, quatro picos principais são observados no cromatograma (Figura 3.1), o pico em 12 min corresponde ao hexadecanoato de etila $m/z = 284,00$ (composto **A**) com 10,3% na mistura.

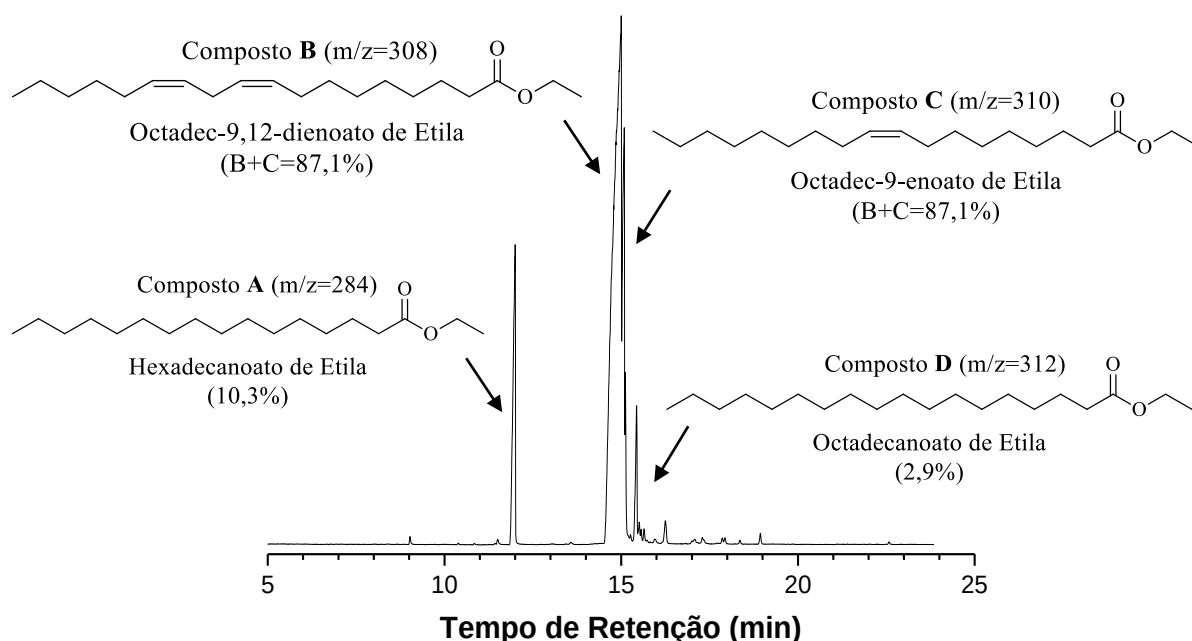


Figura 3.1. Cromatograma do LE, após 24 h, a 50 °C, sem a presença de catalisador.

O pico em 15 min corresponde ao octadec-9,12-dienoato de etila (Linoleato de Etila) $m/z = 308,00$ (Composto **B**) o qual, em adição ao octadec-9-enoato de etila (Oleato de Etila), composto **C** ($m/z = 310,00$), com pico relativo em 15,2 min, representam 87,1% na mistura. Estes sinais coalescem dificultando a integração deles separadamente, no entanto, é claramente visto que o LE é predominante. O pico em 15,5 min é relativo ao octadecanoato de etila $m/z = 312,00$ (composto **D**) com 2,9% na mistura.

A Figura 3.2 apresenta o cromatograma obtido das análises do substrato (Figura 3.2 A) e dos produtos da reação de metátese de LE catalisada por G2 em diferentes concentrações do substrato, após 24h, a 50 °C.

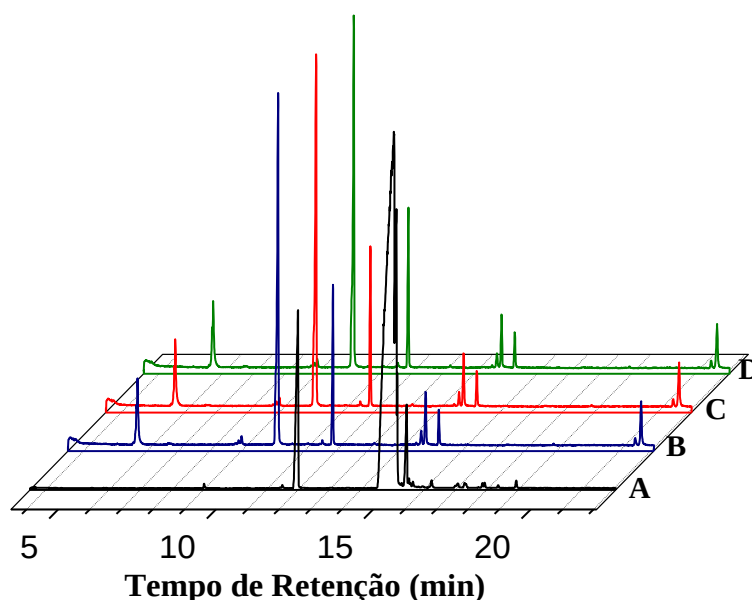


Figura 3.2. Cromatograma do LE (A) e dos produtos da MC do LE com G2 a 50 °C por 24h nos volumes: 2 mL (B); 5 mL (C); 8 mL (D).

Para o experimento com 2 mL de substrato, observaram-se novos picos, o que é um indicativo da ocorrência de reação. Picos similares a estes foram observados nos cromatogramas das reações com 5 e 8 mL de substrato, e apresentaram intensidades semelhantes. Os picos dos compostos **A** e **D** permanecem, considerando que são moléculas saturadas. Os picos em 15 min (composto **B**) e 15,2 min (composto **C**) diminuiram significativamente a intensidade, sugerindo que ocorreu metátese de olefina. A metátese com os ésteres **B** (Linoleato, composto com duas ligações duplas) e **C** (Oleato, composto com uma dupla ligação) pode resultar em vários outros compostos olefínicos, os quais podem sofrer mais

mudança ao longo do processo reacional. A Figura 3.3 apresenta as estruturas de todos os compostos observados nos cromatogramas, dos compostos esperados a partir da metátese aberta de LE e OE que não são observados no cromatograma e uma tabela com tempo de retenção dos compostos.

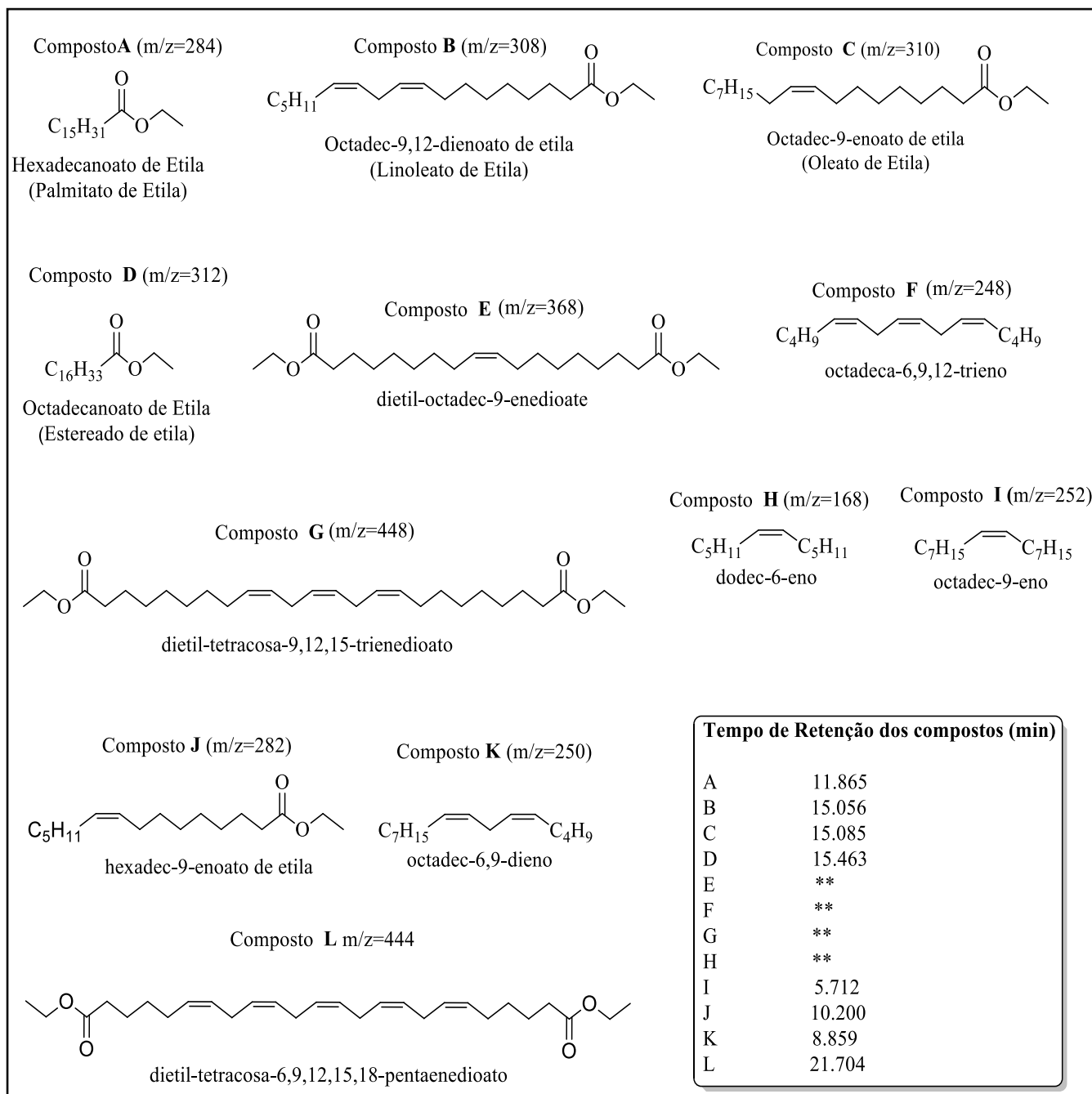


Figura 3.3. Estrutura dos compostos envolvidos nas reações de metátese aberta de LE e OE.

A metátese aberta em **B** e **C** podem gerar, em primeiro momento, cinco novas moléculas; unicamente pela autometátese de **B** e a autometátese de **C**. A Figura 3.4 apresenta o esquema para a obtenção desses compostos. A partir de **B**, quatro novas moléculas são esperadas, pois a metátese pode ocorrer nas suas duas duplas ligações. Na autometátese de **C** duas novas moléculas são esperadas pois **C** possui apenas uma ligação dupla olefínica. As Figuras 3.5(A) e 3.5(B) apresentam o mecanismo de obtenção dos produtos da metátese a partir de **B**, destacando a formação de diferentes espécies catalíticas ativas ao longo do processo.

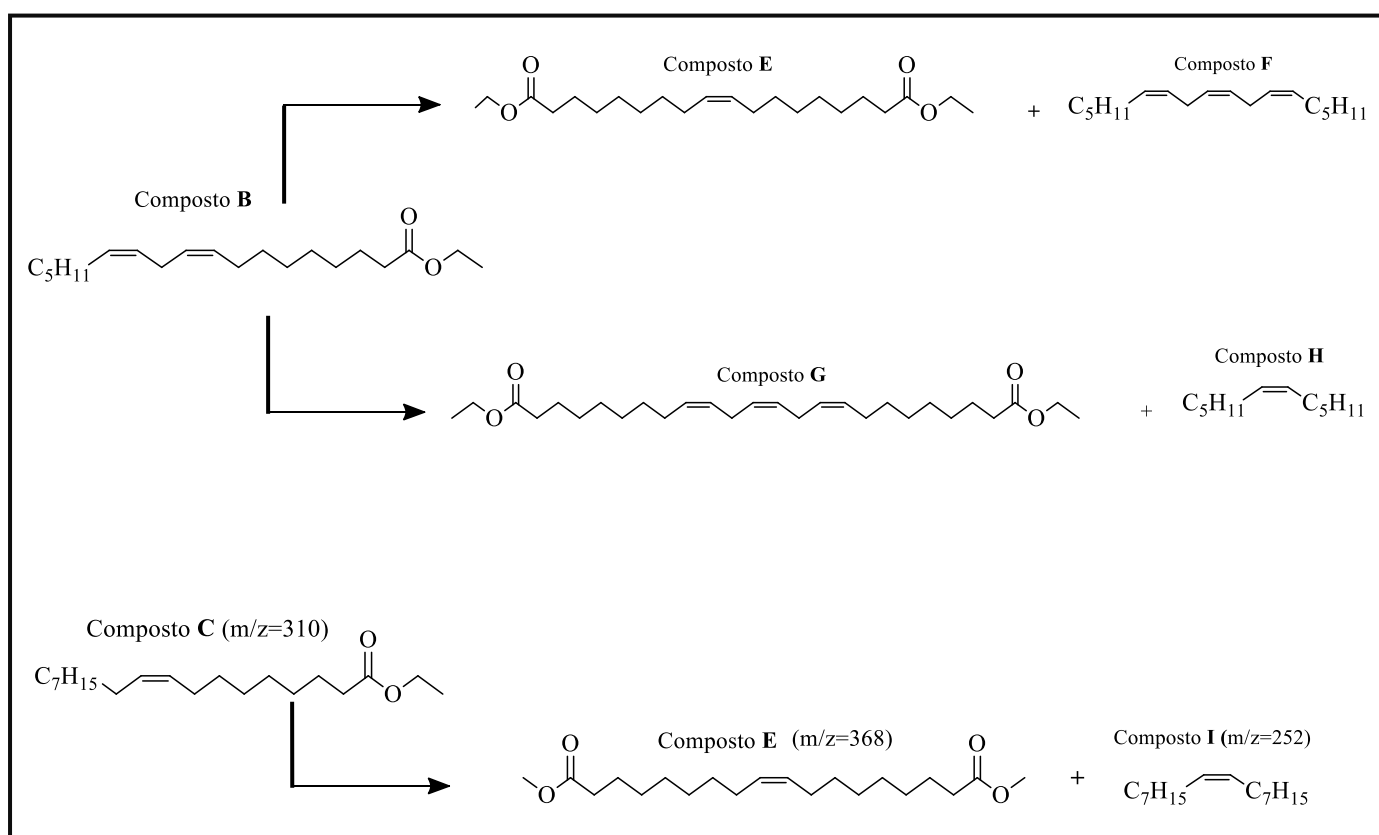


Figura 3.4. Produtos da autometátese de **B** e **C** com G2, a 50 °C por 24h.

Os produtos da autometátese de **B** na olefina interna seriam os compostos **G** e **H**, mas estes compostos não foram identificados nos cromatogramas. Além disso, os compostos **E** e **F** deveriam ser produtos da autometátese de **B** na olefina externa (ligação dupla mais afastada da função carboxílica), mas estes compostos também não foram identificados nos cromatogramas.

A produção do composto **E** também seria esperado pela autometátese de **C** além do composto **I**, o qual foi identificado pelo pico em 5,7 min.

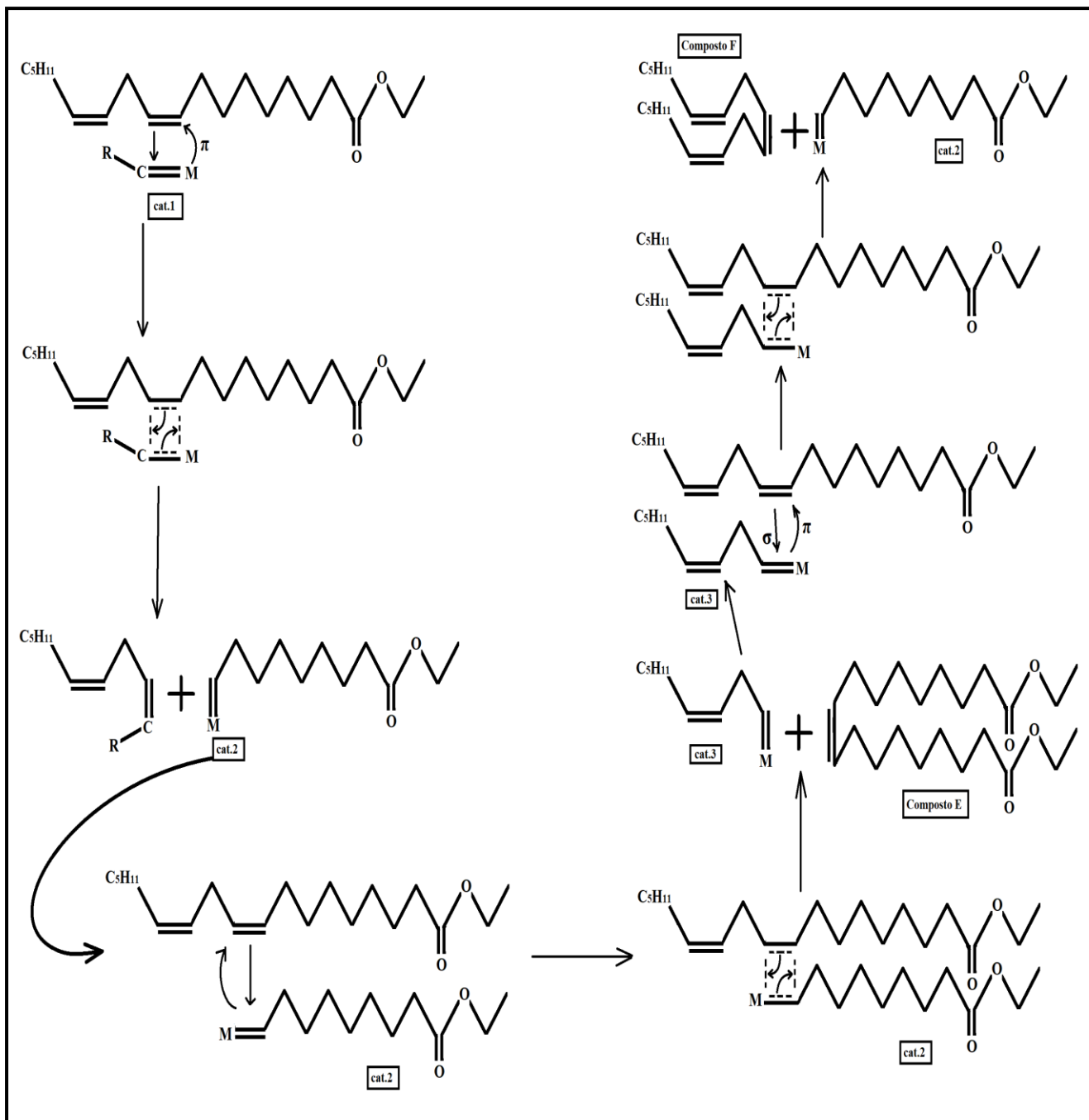


Figura 3.5(A). Mecanismo das reações de metátese a partir de **B** na olefina interna.

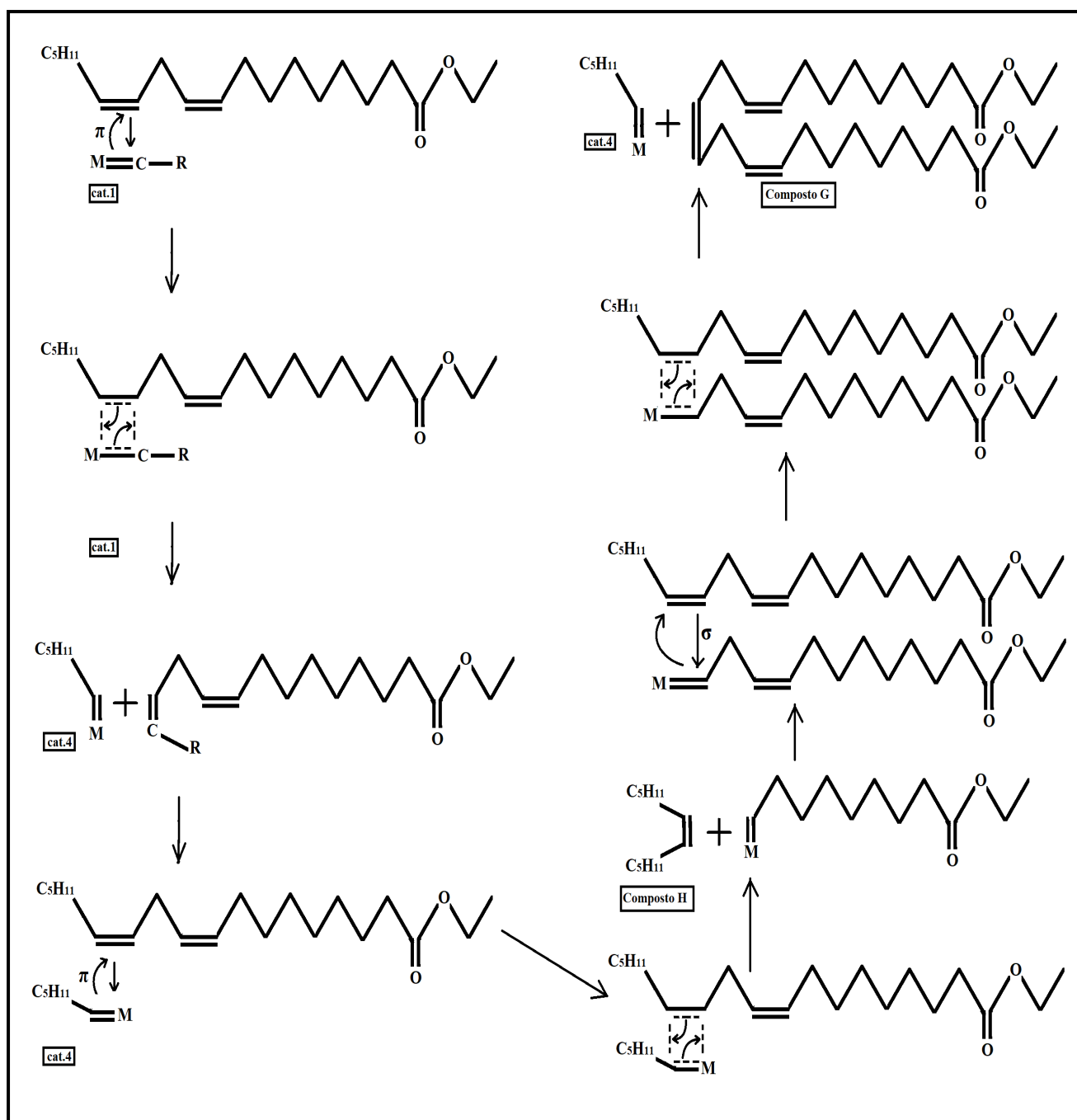


Figura 3.5(B). Mecanismo das reações de metátese a partir de **B** na olefina externa.

Além de já esperada a formação de **E** pela autometátese de **B** e também de **C**, este composto também seria produzido na metátese cruzada de **B** com **C** na olefina externa juntamente com o composto **K**, mas ambos não apareceram no cromatograma. A ausência do pico referente ao composto **E** sugere uma facilidade para submeter-se à metátese cruzada com outras moléculas olefínicas no decorrer da reação para produzir novas olefinas, como no caso do hexadeca-9-enoato de

etila (composto **J**) produzido a partir da metátese de **E** com outras moléculas olefínicas durante o processo. Apresenta-se uma proposta mecanística para a formação de **E** e de **K** pela metátese cruzada de **B** e **C** na Figura 3.6.

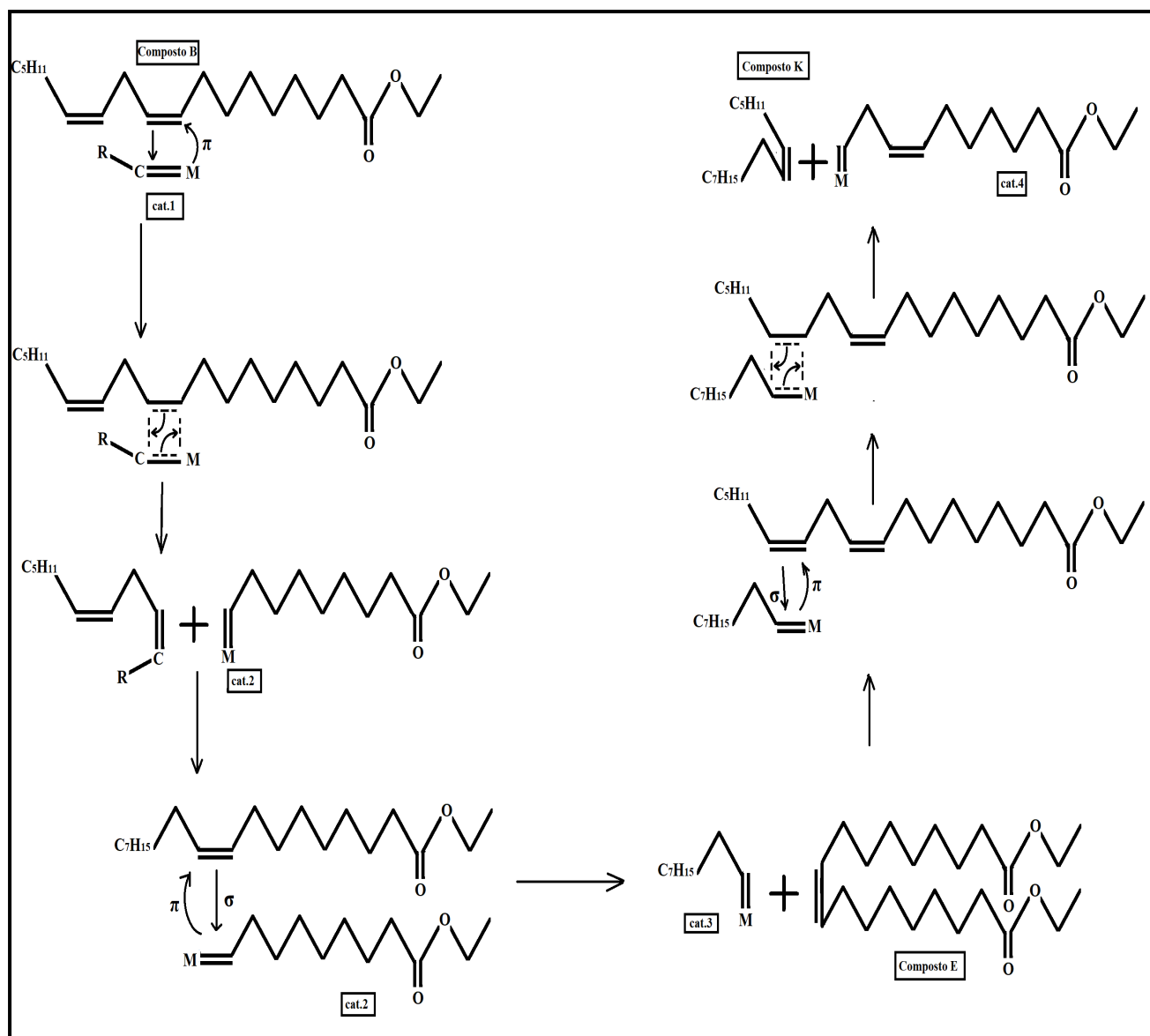


Figura 3.6. Mecanismo proposto para a metátese cruzada de **B** e **C**

O composto **J** foi o principal produto obtido, sua porcentagem de formação aumenta nos experimentos realizados aumentando a quantidade de substrato (sendo 55% com 2 ou 5 mL e 65% com 8 mL), de acordo com a autometátese na olefina externa de **B** (considerando a quantidade de **B**) e a autometátese de **C** (considerando a presença de **I**) como fonte principal. O pico observado em 22 min é atribuído ao

composto **L** ($m/z = 444,00$), que pode ser produzido por metátese de olefinas sucessivas.³⁰

A conversão de **B** atingiu 85%, e não foi observada variação significativa quando foram utilizadas diferentes quantidades de substrato. A conversão foi medida utilizando o pico em 12 min, correspondente ao composto saturado **A**, como padrão interno. A razão **A:B** é constante nos três cromatogramas. Contudo, um progresso na reação em função do tempo influenciou a percentagem relativa da mistura de produto a partir da metátese.

Ao aumentar o tempo de 24 para 48h, a porcentagem relativa de **J** apresentou menor valor (38-42%), enquanto a porcentagem relativa de **L** aumentou para 21-27% (Figura 3.7). Provavelmente, **J** foi consumido para formar **L** por sucessivas reações de metátese. Isto mostra uma tendência para a formação dos compostos do tipo ácidos α , ω -dicarboxílicos com peso molecular de $m/z = 444,00$, com o aumento do tempo. A conversão do composto **B** foi de 94% com o tempo de 48 h.

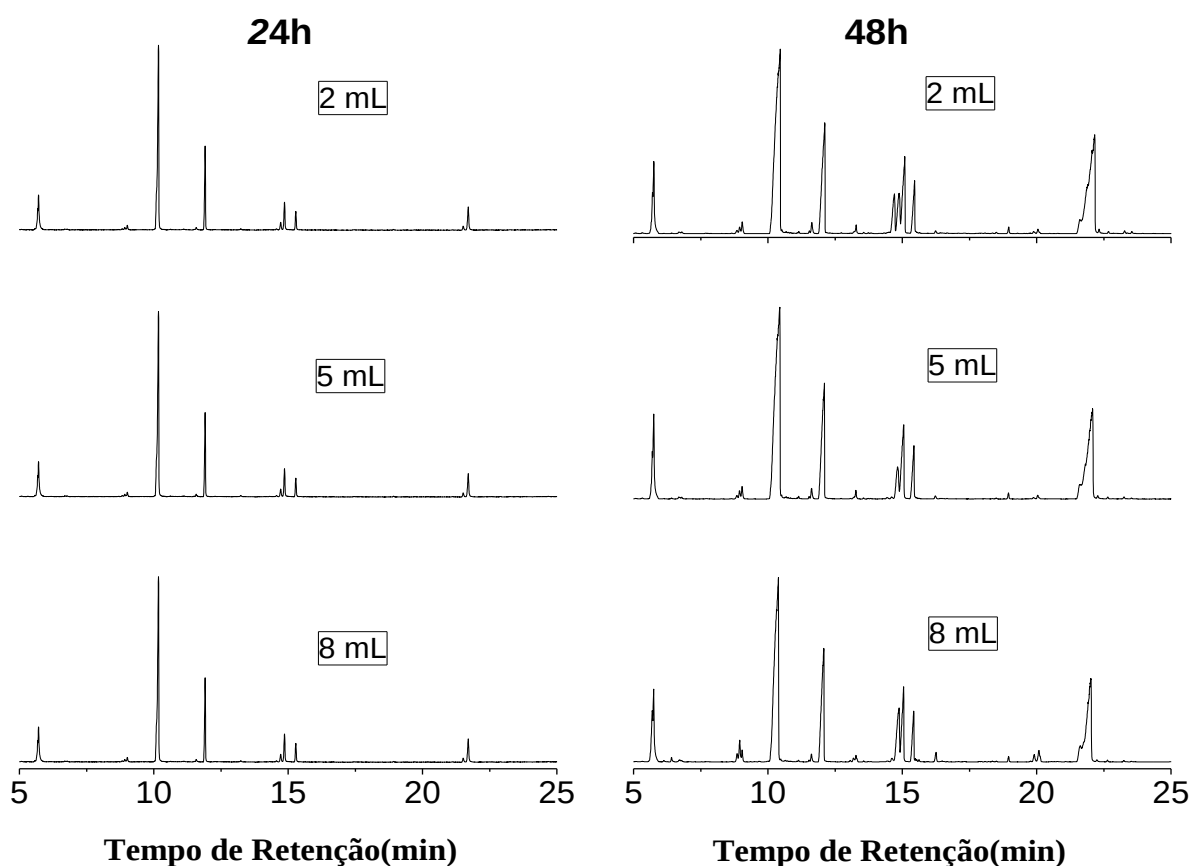


Figura 3.7. Cromatogramas de GC-MS dos produtos com diferentes quantidades de substrato (2, 5 ou 8 mL) após 24 e 48 h a 50 °C com G2.

As reações realizadas em um tempo de 24h apresentaram cromatogramas com menos número de sinais que os experimentos com 48h na mesma temperatura. Esta maior seletividade por 24h é devido a atividade do catalisador ao longo do processo, o qual, mantém-se ativo e ataca os primeiros produtos formados. Como a conversão de **B** é alta por 24h, e neste tempo a maior seletividade, os demais estudos foram realizados neste mesmo tempo.

3.1.2 Investigação a 20 °C com os volumes 2, 5 e 8 mL de LE

Como comparativo com os experimentos realizados a 50 °C, a metátese do LE também foi realizada a 20 °C por 24 h, tempo otimizado nos estudos anteriores. Em todos os casos, as análises CG-EM apresentaram cromatogramas ricos e uma composição dependente da quantidade de partida do substrato LE (Figura 3.8).

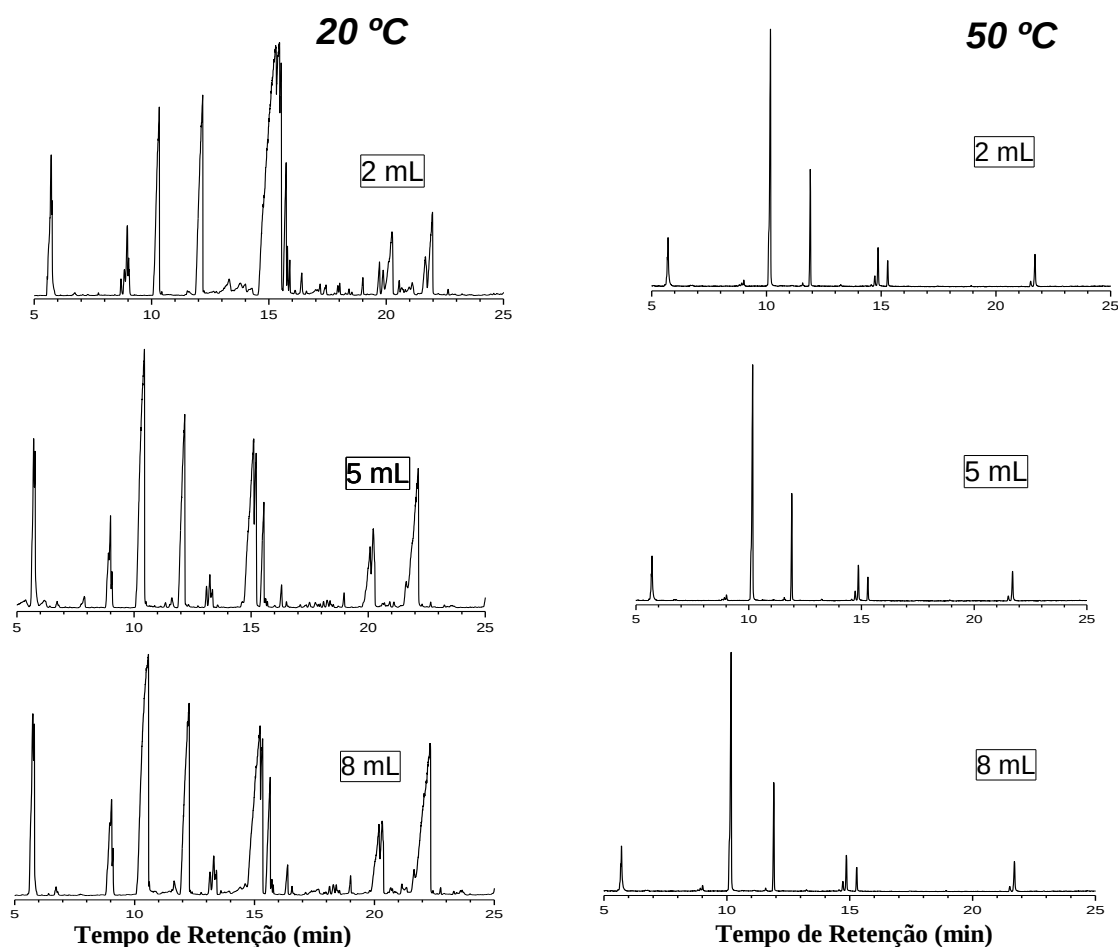


Figura 3.8 Cromatogramas dos produtos com diferentes quantidades de substrato (2, 5 ou 8 mL) a 20 e 50 °C após 24 h com G2.

Os dois principais produtos, os compostos **J** e **L**, também obtidos a 50 °C, apresentaram maior produção e aumentaram com o aumento do volume do substrato. As percentagens relativas obtidas de **J** foram 18, 27 e 28%, para 2, 5 e 8 mL de substrato, respectivamente. Para **L**, as percentagens relativas obtidas foram 7, 18 e 22%, para 2, 5 e 8mL, respectivamente.

O aumento na formação de **J** e **L**, está associado ao aumento do consumo do pico em 15,2 min, referente ao composto **C**, o que resulta em uma porcentagem de **C** de 22, 10 e 8%, para 2, 5 e 8 mL de LE, respectivamente. Esta característica não ocorreu com moléculas semelhantes, como o Linoleato de Metila, em que a seletividade dos produtos obtidos não foi influenciada pela relação substratos:catalisador.³¹

Os estudos a 20 °C pelo tempo já otimizado de 24h demonstram que a diminuição da temperatura de 50 °C para 20 °C, diminui a seletividade do sistema. Assim como discutido na variável do tempo, tem-se priorizado a seletividade, portanto, até aqui 24h e 50 °C são as condições ótimas com G2 como catalisador.

3.1.3 Investigação a 50 °C de LE (99%) e OE (99%) com o volume de 2 mL

Após observar que o substrato utilizado é composto por uma mistura de ésteres, os quais 2 dos ésteres são prioritariamente susceptíveis a reação de metátese (composto **B** e composto **C**), foi então realizada a metátese de ambos os ésteres puros e de forma isolada. A Figura 3.9 apresenta os cromatogramas dos substratos LE (99%) (Figura 3.9 A) e OE (99%) (Figura 3.9 B).

O pico no tempo de 3 min corresponde ao composto **H**, em 10,2 min corresponde ao composto **J** e em 22 min o pico corresponde ao composto **L**. Assim como na reação do LE (65%) o produto principal dessa reação é o composto **J**.

A Figura 3.11 apresenta o cromatograma de GC-EM da reação metátese do OE (99%) na mesma condição reacional que a reação com LE (99%). No tempo de aproximadamente 14,8 min é observado um pico que corresponde a um composto de $m/z = 310$ não observado no espectro padrão do substrato, no entanto a massa é igual a massa do próprio substrato.

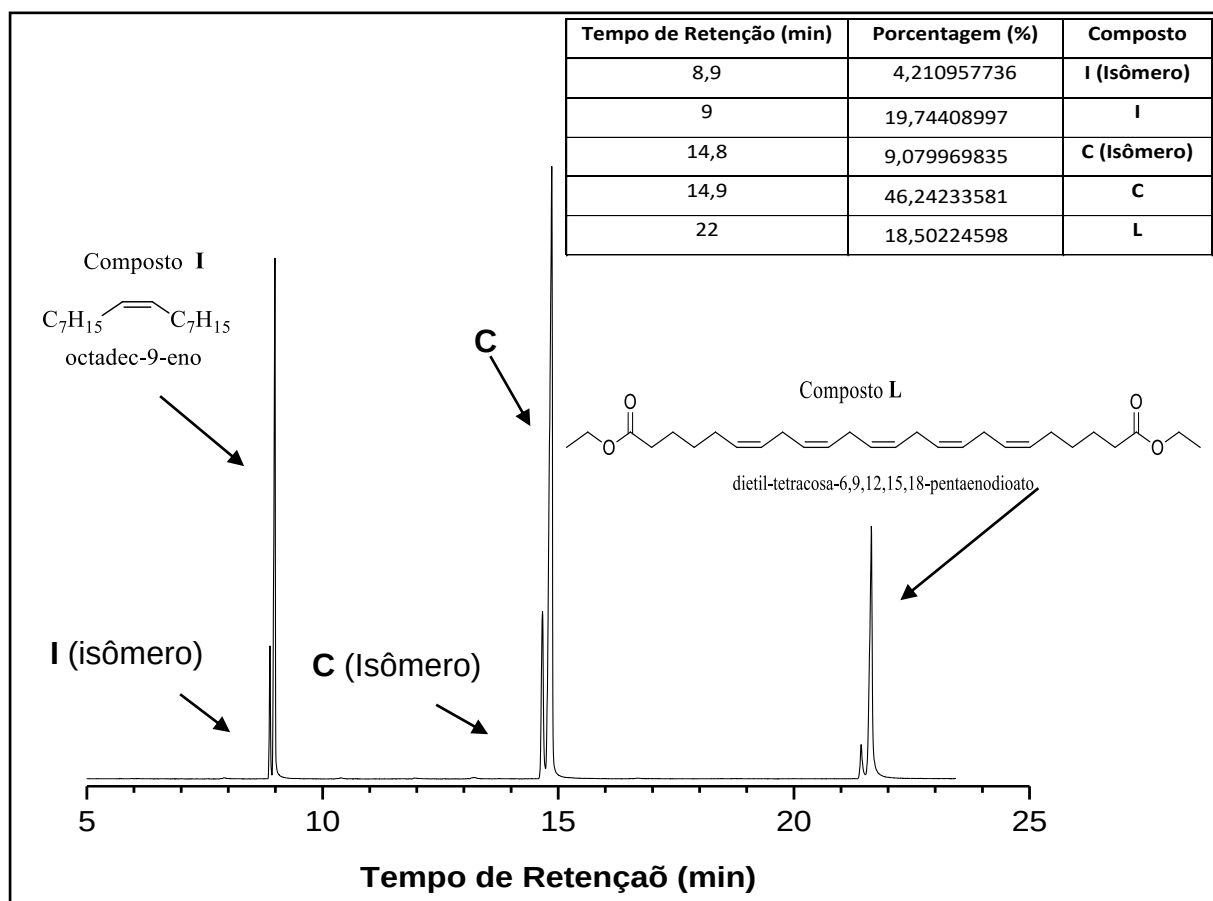


Figura 3.11. Cromatograma de GC-MS dos experimentos com OE (99%) com 2mL após 24h a 50°C com G2.

Observa-se também um pico intenso em aproximadamente 14,9 min que corresponde ao OE, composto **C**, enquanto o pico em 14,8 min refere-se a um isômero do OE, já que OE sofre isomerização durante a reação.

Observou-se o produto principal da reação da autometátese do OE, composto **I**, no tempo de 9 min e seu isômero no tempo de 8,9 min, a formação do composto **I** era esperada e é amplamente abordada na literatura. No tempo de aproximadamente 22 min observa-se um pico referente ao composto **L**, produto este que também foi observado no espectro das reações com LE (65%) e LE (99%) e discutido que sua formação não é a partir da autometátese direta do substrato LE ou OE.

Ao analisar os cromatogramas contidos nas Figuras 3.10 e 3.11, produtos das metáteses de LE (99%) e OE (99%), respectivamente, nas condições otimizadas com G2, notam-se 3 pontos importantes: 1 - a reatividade dos ésteres é diferente, e LE (composto **B**) é mais consumido permanecendo com 5% na mistura, enquanto OE (composto **C**) permanece com mais de 45% na mistura, 2- A formação do composto **H** com pico correspondente em 3 min, mostra claramente um ataque seletivo na dupla externa de **B** com LE (99%), a formação do composto **H** está apresentada na Figura 3.5, e 3 – O composto **L**, produto de maior m/z observado neste trabalho, é obtido nas metáteses de LE (99%) e OE (99%) com cerca de 25 e 28%, respectivamente. Entende-se que a presença deste composto na mistura é mais um indício de que **L** é sintetizado a partir das reações sucessivas de metátese, e não de alguma reação pontual, sendo assim **L** aparece nos dois casos, LE (99%) e OE (99%), sem necessariamente, partir de um mesmo substrato.

3.2 Metátese do LE utilizando G1

3.2.1 Investigação a 50°C com os volumes de 2 e 5mL de LE

Os estudos foram realizados com 2 e 5 mL de substrato por 24 h a 50 °C. Utilizando G1 no volume de 2 mL, o cromatograma de CG-EM (Figura 3.12 A) apresentou os seguintes produtos: **I** (5,7 min, cerca de 7,0%), **K** (8,9 min, 4,6%) e **L** (21,9 min). Os demais picos referem-se a **A** (11,9 min, 12,2%), **B** (15,0 min) e **C** (15,2 min, 38,0% referente à integração do pico **B** mais **C**). Outros compostos não identificados foram produzidos com picos entre 16,5 e 20 min.

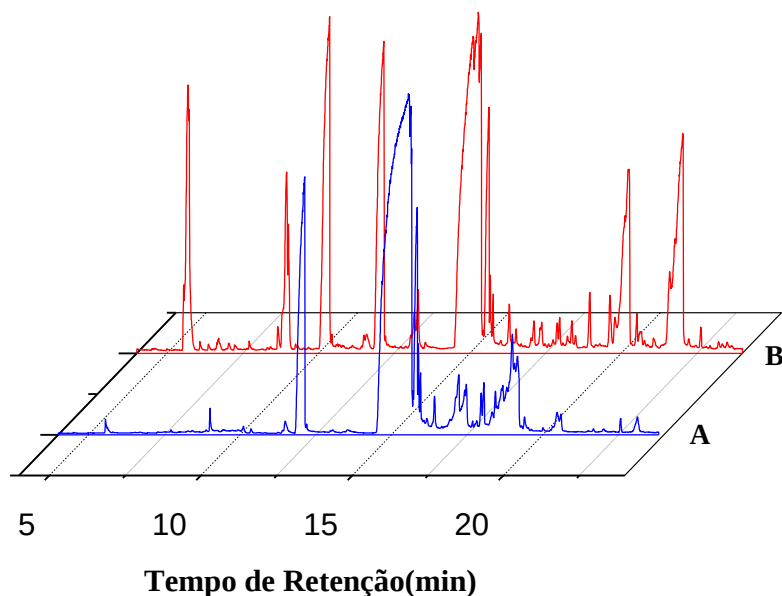


Figura 3.12. Cromatogramas dos produtos com 2 mL de LE (A) e 5 mL de LE (B) após 24h a 50°C com G1.

A porcentagem de **I** foi semelhante à observada quando G2 foi usado, sugerindo a ocorrência de metátese de **C**. O aparecimento de **K** indica que G1 é capaz de realizar a metátese cruzada da olefina externa de **B** com **C**, **K** não foi consumido durante o processo reacional. O composto **L** foi produzido numa menor proporção na mistura com G1 como catalisador; 16% comparado com 21% com G2. O cromatograma rico obtido com G1 como catalisador indica menor seletividade do que o obtido com G2, no entanto com ocorrência de atividade considerável.

Vale destacar, que com G1, foram observadas as mesmas condições não ótimas observadas com G2 como iniciador (20 °C ou 50 °C por 48h), obtivendo também reações pouco seletivas. No entanto, a conversão de **B** ainda é maior com G2 que o observado com G1. A amina de G2 confere a este complexo capacidade de converter B em novas moléculas, com mais facilidade que G1 que é um complexo com 2 fosfinas e sem amina axial.

A seletividade e atividade mudam com 5 mL de LE fornecendo um cromatograma com menos picos (Figura 3.12 B), quando comparado aos cromatogramas obtidos com 2 mL. O cromatograma CG-EM obtido pela reação com 5 mL também apresentou compostos desconhecidos com picos de 16,5 a 19,5 min, correspondendo a 10% da área total. Os picos observados a 5,7, 8,9, 11,9, 15,5 e 22,0 min são atribuídos aos compostos **I** (3,4%), **K** (3,4%), **A** (10,3%), **B** (74%) e **L** (2%), respectivamente. A influência da concentração de LE é mais pronunciada

quando G1 é o catalisador, quando comparado com G2. No entanto, é importante ressaltar que o composto **L**, está presente em todas as concentrações de LE investigadas, apesar da, menor a atividade de G1.

Comparando-se a atividade catalítica de G1 e G2, é evidente que o consumo de **B** está relacionado com a maior atividade de G2, este catalisador apresenta na sua esfera de coordenação um ligante NHC, que proporciona elevada reatividade.^{32,33} Por outro lado, G1 apresenta atividade que pode ser modulada com pequenas alterações da condição reacional, como a concentração do substrato.

3.3 Metátese do LE utilizando PEP

3.3.1 Investigação a 50 °C com 5 mL de LE

Inicialmente não foram produzidos compostos a partir de metátese em experimentos com PEP no tempo de 24 h a 50 °C com 5 mL de substrato. Reações semelhantes na presença de SnCl_2 como aditivo, com razões $[\text{Ru}]:[\text{Sn}]$ de 1:1 ou 1:2 mol, conduziram a uma melhor atividade para reações de metátese. Após a adição de SnCl_2 ao sistema reacional, observou-se a formação de produtos a partir da metátese de LE. Os cromatogramas obtidos (Figura 3.13) com razões $[\text{Ru}]:[\text{Sn}]$ de 1:1 e 1:2 mol foram análogos, os picos aparecem na mesma quantidade e intensidade.

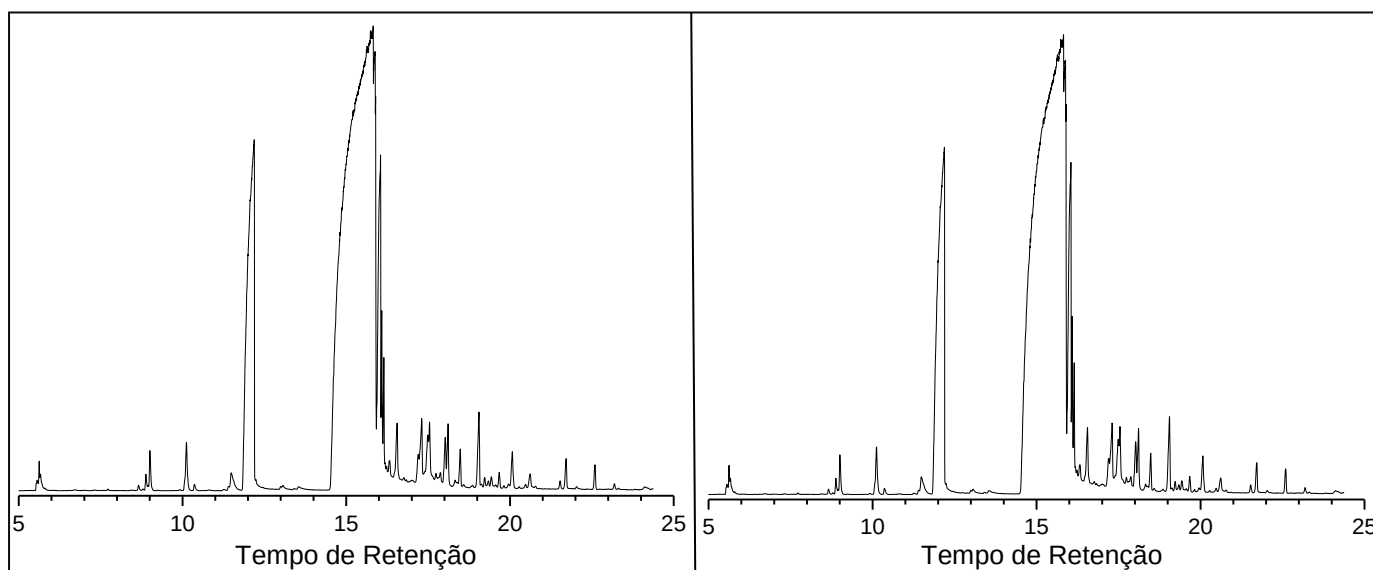


Figura 3.13. CG-EM da reação de 5mL de substrato com PEP na presença de SnCl_2 a 50°C durante 24h.

Os cromatogramas foram semelhantes aqueles observados para os experimentos com 5 mL de substrato usando G1, com picos referentes aos compostos **I** (5,71 min), **J** (10,2 min) e **L** (22,0 min). Além disso, também apareceram picos a 8,9 min (2,5%) e um conjunto de picos de 16,5 a 19,5 min. Isto mostra a semelhança entre o PEP na presença de aditivo e G1, com relação à atividade e seletividade. Um exemplo importante a ser observado são os estudos semelhantes conduzidos com complexos de Rh na presença de SnCl_2 para isomerização de olefinas proporcionaram uma conversão elevada de Linoleato de Metila, mostrando a necessidade de ativação do complexo de partida.³⁴

Baseados nas condições otimizadas com G2, e aplicadas com G1 o acréscimo do SnCl_2 a solução com PEP nestas condições promoveu alguma atividade para a metátese de moléculas cíclicas tensionadas com a ROMP.^{28, 29} As atividades observadas neste trabalho, mesmo que sem seletividade, apontam para o potencial do iniciador a base de Ru com peridroazepina e PPh_3 como ligantes ancilares.

Capítulo 4

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi utilizado complexos de Ru como iniciadores para a metátese de olefinas do Linoleato de Etila (LE) para avaliar a sua capacidade como catalisadores de metátese em diferentes condições. Os complexos de Grubbs de primeira geração (G1) e segunda geração (G2) e o complexo não-carbeno [RuCl₂ (PPh₃)₂peridroazepina] (PEP) foram bem-sucedidos na metátese de olefinas do LE.

Em geral, a atividade catalítica dos catalisadores utilizados era muito diferente, e foram observados formação de três produtos. Ao comparar os resultados entre G1 e G2, pode-se observar claramente que o consumo de LE foi maior com G2, onde a presença de um ligante de NHC na esfera de coordenação fornece alto caráter de α -doador.^{1,10} O complexo PEP era inerte, no entanto, foi ativado na presença de SnCl₂.

Os resultados mostram a influência de variáveis simples na metátese cruzada e autometátese dos derivados de ésteres de ácidos graxos, mesmo em substratos de baixa pureza. Além disso, estudos com PEP introduzem este composto como um pré-catalisador ativo neste tipo de metátese, considerando que nosso grupo de pesquisa já relatou a atividade do PEP para reações de ROMP.^{28, 29} O complexo PEP permitiu reatividade na presença de SnCl₂, promovendo a metátese de olefina de LE.

Entendemos que esta investigação sobre a seletividade da metátese de olefina para compostos simples, em função das condições reacionais, proporciona um guia importante para obter seletividade elevada em moléculas mais complexas.

REFERÊNCIAS

1. VERHÉ, R. **Renewable Bioresources: Scope and Modifications for Non-food Applications**. New York: John Wiley & Sons, 2004.
2. MALACEA, R.; DIXNEUF, P.H. Green Metathesis Chemistry: Great Challenges in Synthesis, Catalysis and Nanotechnology. In: (Ed.). **Green Methatesis Chemistry**: Springer, p. 208-250. 2010
3. DAMODARAN, S.; PARKIN, K.L.; FENNEMA, O.R. **Química de Alimentos de Fennema**. 4. Porto Alegre: Artmed, 2010.
4. COSTA RG, QUEIROGA RCRE, PEREIRA RAG. Influência do alimento na produção e qualidade do leite de cabra. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.38, p.307-321, 2009.
5. SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; Wolf, C. R.; Transformação de Triglicerídeos em Combustíveis, Materiais Poliméricos e Insumos Químicos: Algumas Aplicações da Catálise na Oleoquímica. **Quim. Nova**, v.30, n. 3, p. 667-676, 2007.
6. GAGERI, J.; KLEIN, J.; KOREN, G. Drugs of abuse testing in meconium. **Clinica Chimica Acta**, v. 366, p. 101-111, 2006.
7. VISENTAINER, J.V. Aspectos analíticos da resposta do detector de ionização em chama para ésteres de ácidos graxos em biodiesel e alimentos. **Quim. Nova**, v.35, n. 2, p. 274-279, 2012.
8. NICOLAU, A.; MARIAH, RM.; MARYINI, E.A.; DOS SANTOS MARTINI, D.; SAMIOS, D. The polymerization products of epoxidized oleic acid and epoxidized methyl oleate with cis-1,2-cyclohexanedicarboxylic anhydride and triethylamine as the initiator: Chemical structures, thermal and electrical properties. **Mater. Sci. Eng**, v. 30, p. 951-962, 2010.
9. MADBOULY, S.A.; ZHANG, C.; KESSLER, M.R. **Bio-based plant oil polymers and composites**. Elsevier, 2016.
10. GRUBBS, R. H. Olefin metathesis. **Tetrahedron**, v. 60, p. 7117-7140, 2004.
11. ANDERSON, W.; MERCKLING, N. G. Polymeric bicyclo-(2,2,1)-2- heptene. **United States Patent Office**, Patent n. US2721189, 1955.
12. IVIN, K. J.; MOL, J. C. **Olefin metathesis and metathesis polymerization** New York: Academic Press, 1997.
13. MATOS, J.M.E.; BATISTA, N.C.; CARVALHO, R.G.; SANTANA, S.A.A. et al. Metátese de olefinas no brasil: -"Brazil is romping it!". **Quim. Nova**, v. 30, n. 2, p. 431-435, 2007.

-
14. BLACKWELL, H.E.; O'LEARY J.D.; CHATTERJEE, A.K.; WASHENFELDER, R.A.; BUSSMANN, D.A.; GRUBBS, R.H. New approaches to olefin cross-metathesis. **J. Am. Chem. Soc.**, v.122, p. 58-71, 2000.
 15. FREDERICO, D.; BROCKSOM, U.; BROCKSOM, T.M. A Reação de Metátese de Olefinas: Reorganização e Ciclização de Compostos Orgânicos. **Quim. Nova**, v. 28, n. 4, p. 692-702, 2005.
 16. CHAUVIN, Y.; HERRISON, J. L. Catalysis of olefin transformations by tungsten complexes. II. Telomerization of cyclic in the presence of acyclic olefins. **Makromol. Chem.**, v. 141, p. 161-176, 1971.
 17. N. Calderon, H.Y. Chen, K.W. Scott, **Tetrahedron Lett.**, v.2, p. 3327, 1967.
 18. DA SILVA, C. P.; LIMA, F. das C. A.; LEAL, R. C.; NETO, J. M. N. investigação do mecanismo de catálise romp do norborneno utilizando métodos de funcional de densidade. **Quim. Nova**, v. 33, n. 7, p 1444-1448, 2010.
 19. GSTREIN, X.; BURTSCHER, D.; SZADKOWSKA, A.; BARBASIEWICZ, M.; STELZER, F.; GRELA. K.; SLUGOVIC, C. Ruthenium Quinoline and Quinoxaline Complexes: Thermally Triggered Initiators for Ring Opening Metathesis Polymerization. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 45, p. 3494-3500, 2007.
 20. CHIKKALI, S.; MECKING, S. Refining of Plant Oils to Chemicals by Olefin Metathesis. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 51, p. 5802-5808, 2012.
 21. PATEL, J.; MUJCINOVIC, S.; JACKSON, W. R.; ROBINSON, A. J.; SERELIS, A. K.; SUCH, C. Cross-metathesis of unsaturated natural oils with 2-butene. High conversion and productive catalyst turnovers. **Green Chem.**, v. 8, p. 450-454, 2006.
 22. THOMAS, P.A.; MARVEY, B.B. Room Temperature Ionic Liquids as Green Solvent Alternatives in the Metathesis of Oleochemical Feedstocks. **Molecules**, 21, 184, 2016.
 23. NICKEL, A.; UNG, T.; MKRTUMYAN, G.; UY, J.; LEE, C.W.; STOIANOVA, D.; PAPAŽIAN, J. et. al. A Highly Efficient Olefin Metathesis Process for the Synthesis of Terminal Alkenes from Fatty Acid Esters. **Top Catal**, v. 55, p. 518-523, 2012.
 24. SCHRONK, R. R.; FELDMAN, J.; SCHAUVERIEN, C. J.; DEWAN, J. C.; LIU, A. H. Preparation e reativity of several alkylidene complexes of the type W(CHR')(N-2,6-C6H3-i-Pr2)(OR)2 and related tungstacyclobutane complexes: Controlling metathesis activity through the choise of alkoxide ligand. **J. Amer. Chem. Soc.**, v. 110, p. 1423-1435, 1988.
 25. GARBER, S.T.; KINGSBURY, J.S.; GRAY, B.L.; HOVEYDA, A.H. Efficient and Recyclable Monomeric and Dendritic Ru-Based Metathesis Catalysts. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 122, n. 34, p. 8168-8179, 2000.

-
26. ZHANG, J.; SONG, S.; WANG, X.; JIAO, J.; SHI, M. Ruthenium-catalyzed Olefin Metathesis Accelerated by Steric Effect of Backbone Substituent in Cyclic (Alkyl)(Amino)Carbenes. **Chem. Commun.**, 2013
27. ÖZTÜRK, B.O.; TOPOGLU, B.; ŞEHITOGLU, S.K. Metathesis reactions of rapeseed oil-derived fatty acid methyl esters induced by monometallic and homobimetallic ruthenium complexes. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.**, v. 117, p. 200–208, 2015.
28. SÁ, J.L.S.; VIEIRA, L.H.; NASCIMENTO, E.S.P.; LIMA-NETO, B.S. The influence of perhydroazepine and piperidine as further ancillary ligands on Ru-PPh₃-based catalysts for ROMP of norbornene and norbornadiene. **Appl. Catal. A Gen.**, v. 374, p. 194–200, 2010.
29. SÁ, J.L.S.; NASCIMENTO, E.S.P.; FONSECA, L.R.; LIMA-NETO, B.S. Ring opening metathesis copolymerization of norbornene with norbornadiene from solutions with different mole fractions of the comonomers catalyzed by Ru-amine complexes. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 127, p. 3578–3585, 2013.
30. NGO, H.L.; JONES, K.; FOGLIA, T.A. Metathesis of unsaturated fatty acids: Synthesis of long-chain unsaturated- α,ω -dicarboxylic acids. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 83, p. 629–634, 2006.
31. MUTLU, H.; HOFSAß, R.; MONTENEGRO, R.E.; MEIER, M.A.R. Self-metathesis of fatty acid methyl esters: Full conversion by choosing the appropriate plant oil. **RSC Adv.**, v. 3, p. 4927–4934, 2013.
32. RYBAK, A.; FOKOU, P.A.; MEIER, M.A.R. Metathesis as a versatile tool in oleo chemistry. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.**, v. 110, p. 797–804, 2008.
33. BONIN, H.; KERAANI, A.; DUBOIS, J.; BRANDHORST, M.; FISCHMEISTER, C.; BRUNEAU, C. Cross-metathesis of fatty acid methyl esters with acrolein: An entry to a variety of bifunctional compounds. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.** v. 117, p. 209–216 209, 2015.
34. BEHR, A.; WITTE, H.; BAYRAK, Z. Homogeneous metal complex catalyzed conjugation of methyl linoleate. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.**, v. 115, p. 721–728, 2013.
35. BEG, M.D.H.; JAMARI, S.S. Development of vegetable-oil-based polymers. **J. Appl. Polym. Sci.** v. 131, p. 13, 2014.
36. BIERMANN, U.; BORNSCHEUER, U.; MEIER, M.A.R.; METZGER, J.O.; SCHÄFER, H.J. Oils and fats as renewable raw materials in chemistry. **Angew. Chem. Int.**, v. 50, p. 3854–3871, 2011.
37. MIAO, X.; MALACEA, R.; FISCHMEISTER, C.; BRUNEAU, C.; DIXNEUF, P.H. Ruthenium—Alkylidenecatalysed cross-metathesis of fatty acid derivatives with acrylonitrile and methyl acrylate: A key step toward long-chain bifunctional and amino acid compounds. **Green Chem.** v. 13, p. 2911–2919, 2011.

-
38. TÜZÜN, A.; LLIGADAS, G.; RONDA, J.C.; GALIÀ, M.; CÁDIZ, V. Castor oil-derived benzoxazines: Synthesis, self-metathesis and properties of the resulting thermosets. **Eur. Polym. J.**, v. 75, p. 56–66, 2016.
39. VOUGIOUKALAKIS, G.C. Recent Advances in Olefin Metathesis, v. 21, p. 1751, 2016.
40. MARTÍNEZ, A.; GUTIÉRREZ, S.; TLENKOPATCHEV, M.A. Metathesis transformations of natural products: Cross-metathesis of natural rubber and mandarin oil by Ru-alkylidene catalysts. **Molecules**, v. 17, p. 6001–6010, 2012.
41. DIXNEUF, P.H.; BRUNEAU, C.; FISCHMEISTER, C. Alkene metathesis catalysis: A key for transformations of unsaturated plant oils and renewable derivatives. **Oil Gas Sci. Technol. Rev. IFP Energies Nouv.**, v. 71, p. 19, 2016.
42. CARVALHO, V.P., JR.; FERRAZ, C.P.; SÁ, J.L.S.; LIMA-NETO, B.S. ROMP como um método versátil para a obtenção de materiais poliméricos diferenciados. **Quím. Nova.**, v. 35, p. 791–801, 2012.
43. FONSECA, L.R.; NASCIMENTO, E.S.P.; SÁ, J.L.S.; LIMA-NETO, B.S. The ring size of cyclic amines as a relevant feature in the activity of Ru-based complexes for ROMP. **New J. Chem.**, v. 39, p. 4063–4069, 2015.
44. ALEXANDER, K.A.; PAULHUS, E.A.; LAZARUS, G.M.L.; LEADBEATER, N.E. Exploring the reactivity of a ruthenium complex in the metathesis of biorenewable feedstocks to generate value-added chemicals. **J. Organomet. Chem.**, v. 812, p. 74–80, 2016.
45. FERNANDES, R.J.; SILVA, T.B.; LIMA-NETO, B.S.; HAIDUKE, R.L. Structural and kinetic insights into the mechanism for ring opening metathesis polymerization of norbornene with $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidine})]$ as initiator complex. **J. Mol. Catal. A Chem.**, v. 410, p. 58–65, 2015.