

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**IMPEDIMENTO ESTÉRICO DE LIGANTES
ANCILARES EM COMPLEXOS A BASE DE RU
APLICADOS EM METÁTESE DO ÁLCOOL E
ACETATO CINAMÍLICOS**

VANESSA BORGES VIEIRA

ORIENTADOR(A): PROF. DR. JOSÉ LUIZ SILVA SÁ

Teresina – PI
2019

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**IMPEDIMENTO ESTÉRICO DE LIGANTES
ANCILARES EM COMPLEXOS A BASE DE RU
APLICADOS EM METÁTESE DO ÁLCOOL E
ACETATO CINAMÍLICOS**

VANESSA BORGES VIEIRA

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

2019

V657i Vieira, Vanessa Borges
 Impedimento estérico de ligantes ancilares em complexos a
 base de Ru aplicados em metátese do álcool e acetato
 cinâmicos / Vanessa Borges Vieira. – 2019.
 53 f.

 Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual do
 Piauí – UESPI, Programa de Pós-Graduação em Química,
 2019.

 “Orientador Prof. Dr. José Luiz Silva Sá.”

 1. Metátese de Olefinas. 2. Catalisadores de Grubbs.
 3. Grupos Cinâmicos. I. Título.

CDD: 541

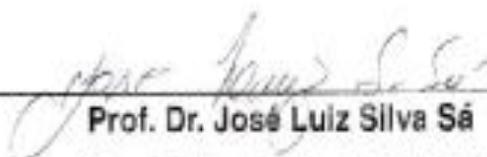
**"IMPEDIMENTO ESTÉRICO DE LIGANTES ANCILARES EM COMPLEXOS A BASE DE Ru
APLICADOS EM METÁTESE DO ÁLCOOL E ACETATO CINAMÍLICOS".**

VANESSA BORGES VIEIRA

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

Aprovada em 16 de julho de 2019.

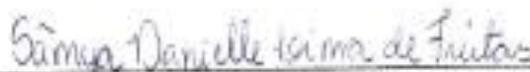
Membros da Banca:



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



Prof. Dra. Carla Verônica Rodarte de Moura
(Membro Titular-UFPI)



Prof. Dra. Samya Danielle Lima de Freitas
(Membro Titular-UFPI)

Prof. Dr. José Milton Elias de Matos
(Membro Suplete-UFPI)

Dedico este trabalho ao meu Deus, por todo Seu amor que me permitiu alcançar mais essa vitória, à minha Nossa Senhora por toda Sua intersecção na minha vida, aos meus amados pais: Mauro e Vanda, por estarem ao meu lado sempre acreditando em mim, e ao meu querido irmão Mauro Júnior, que é meu anjinho no céu.

AGRADECIMENTOS

- ❖ Agradeço inicialmente a Deus pelo dom da vida, que por todo amor e misericórdia me permitiu alcançar essa vitória, concedendo-me força e determinação,
- ❖ À minha família, que esteve presente sempre com muito amor. Em especial aos meus pais Mauro e Vanda, pelo apoio, carinho e dedicação em manter-me sempre confiante que tudo daria certo,
- ❖ Ao prof. Dr. José Luiz Silva Sá, agradeço por todos os anos de orientação (desde a iniciação científica ao mestrado), por todo apoio, amizade, incentivo, toda sua paternidade e ensinamentos transpassados todos esses anos,
- ❖ 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, especialmente à Sâmia, Aline Aparecida, Thaís e Talita,
- ❖ Ao John, pelo apoio, carinho e motivação no decorrer desse longo percurso,
- ❖ Aos amigos de laboratório, pela amizade e incentivo, e todos que participaram direta ou indiretamente dessa caminhada,
- ❖ À UESPI, pela bolsa de estudos e por ceder o lab. GERATEC juntamente com todo o material, que tornaram possível o desenvolvimento desse trabalho,
- ❖ Ao Prof. Dr. Benedito pela contribuição nas discussões do trabalho,
- ❖ À Eliada pela realização das análises de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, Instituto de Química de São Carlos (Universidade de São Paulo),
- ❖ Aos professores do curso de graduação e pós-graduação que contribuíram com essa caminhada.

“Determinação, coragem e autoconfiança são fatores decisivos para o sucesso. Não importa quais sejam os obstáculos e dificuldades. Se estamos possuídos por uma inabalável determinação conseguiremos superá-los. Independentemente das circunstâncias, devemos ser sempre humildes, recatados e despidos de orgulho.”

(Dalai Lama)

Resumo

VIEIRA, V.B. **Impedimento estérico de ligantes ancilares em complexos a base de Ru aplicados em metátese do álcool e acetato cinâmílicos.** 2019. 53 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual do Piauí. Teresina.

No presente estudo foram utilizados álcool cinâmílico (AC) e acetato cinâmílico (ACM), semelhantes estruturalmente mas com grupos funcionais distintos, como substratos em reações de metátese de olefinas catalisadas pelos complexos $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CHPh})$, 1^o geração de Grubbs-G1, e $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)(\text{H}_2\text{IMes})(=\text{CHPh})$, 2^o geração de Grubbs-G2. As reações aconteceram da mesma forma com os dois reagentes separadamente- AC e ACM, nas condições de 50 °C, 24h, nas proporções Ru:substrato de 1:1 e 1:10 mol. Ao término de cada experimento, a mistura reacional foi analisada por CG-EM e RMN. Os rendimentos dos produtos foram aferidos por integração dos sinais de cromatogramas, relativa às integrações dos sinais dos substratos. As estruturas dos produtos obtidos são propostas baseadas nos valores de m/z no EM, bem como, a integração dos espectros de massa.

Palavras-chave: Metátese de Olefinas, Catalisadores de Grubbs, Grupos Cinâmílicos

ABSTRACT

In the present study, cinnamyl alcohol (AC) and cinnamyl acetate (ACM) were used, particularly structural ones, but with groups that distinguished as substrates in olefin metathesis reactions catalyzed by $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2$ (= CHPh) generation of Grubbs-G1, and $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)(\text{H}_2\text{IMes})$ (= CHPh), 2nd generation of Grubbs-G2. The reactions occurred in the same way with the two reagents included: AC and ACM, under the conditions of 50 ° C, 24h, in the proportions Ru: substrate of 1: 1 and 1:10 mol. At the end of each experiment, a reaction re-evaluated by GC-MS and NMR. The yield of the products has been measured by integration of the chromatogram signals, referring to the integration of the substrate signals. As the system data are presented in the MS m / z values, as well as an integration of the mass spectra.

Keywords: Olefin Metathesis, Grubbs Catalysts, Cinnamic Groups

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Esquema geral das reações de metátese	16
Figura 2.2. Mecanismo “quase-ciclobutano”	17
Figura 2.3. Mecanismo de reações de metátese com a formação do complexo metal- carbeno	18
Figura 2.4. Tipos de reações de metátese de olefinas	19
Figura 2.5. Mecanismo geral das reações de autometátese	20
Figura 2.6. Exemplo de catalisadores de Schrock.....	22
Figura 2.7. Exemplos de catalisadores de Grubbs	23
Figura 3.1 Representação esquemática da síntese de autometátese dos grupos cinâmicos	26
Figura 3.2 Ilustração do mecanismo de autometátese para o AC e ACM e os catalisadores utilizados..	26
Figura 4.1. Cromatograma dos produtos das reações de metátese de AC catalisados por G1 e G2. Condições reacionais: razão Ru:substrato de 1:1 ou 1:10 mol, 50 °C por 24h.....	28
Figura 4.2. (a) Espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para os produtos das reações de metátese de AC catalisado por G1, com Ru:AC de 1:10 e 1:1 mol. (b) Espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para os produtos das reações de metátese do AC com G2 (espectro com numeração em azul) e G1 (espectro com numeração em vermelho).....	31
Figura 4.3. Esquema reacional da metátese de olefinas do AC isomerizado, catalisado por G1	33
Figura 4.4. Esquema reacional para a reação de autometátese do AC, catalisado por G1.	34
Figura 4.5. Esquema reacional para a reação de autometátese do AC, catalisado por G2.	35
Figura 4.6. Cromatograma dos produtos das reações de metátese de ACM catalisados por G1 e G2. Condições reacionais: razão Ru:substrato de 1:1 ou 1:10 mol, 50 °C por 24h.....	36
Figura 4.7. Esquema reacional para a reação de autometátese do ACM, catalisado por G1.	38
Figura 4.8. Esquema reacional para a reação de autometátese do ACM, catalisado por G2	39
Figura 4.9. Análises de EM do produto da reação de metátese de AC catalisado por G1. Condições reacionais- razão Ru:substrato de 1:1, 50 °C por 24h ...	40

Figura 5.0. Fragmentação do produto de metátese:1,5-difenil-pent-2-eno.....	41
Figura 5.1. Análises de EM do produto da reação de metátese de AC e ACM catalisados por G2. Condições reacionais: razão Ru:substrato de 1:1, 50 °C por 24h	41
Figura 5.2. Fragmentação do estilbeno	42
Figura 5.3. Estrutura do <i>trans</i> - β -metilestireno	42

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Rendimentos dos produtos de metátese do AC em função da proporção Ru:substrato, à 50 °C por 24h.29
- Tabela 2.** Rendimentos dos produtos de metátese do ACM em função da proporção Ru: substrato, à 50 °C por 24 h.37

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC- Álcool Cinamílico

ACM- Acetato Cinamílico

TBS- *trans*- β -Metilestireno

G1- Catalisador 1^o geração de Grubbs- $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CHPh})]$

G2- Catalisador 2^o geração de Grubbs - $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)(\text{H}_2\text{IMes})(=\text{CHPh})]$

EDA- Etildiazoacetato

CM- Metátese Cruzada

SM- Autometátese

CG- EM- Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas

RMN- Ressonância Magnética Nuclear

NHC- Grupo N-heterocíclico

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	13
1.1 Introdução Geral.....	13
CAPÍTULO 2 - REFERENCIAL TEÓRICO	16
2.1 Metátese de Olefinas	16
2.2 Alguns aspectos sobre a Autometátese	20
2.3 Catalisadores usados nas reações de Metátese de Olefinas.....	21
2.4 Alguns aspectos sobre a química do Rutênio	23
2.5 Objetivos	24
CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL	25
3.1 Materiais e Reagentes.....	25
3.2 Reações de Autometátese	25
3.3 Caracterizações	27
3.3.1 <i>Análise de Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectômetro de Massas (CG-EM)</i>	27
3.3.2 <i>Ressonância Magnética Nuclear (RMN)</i>	27
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
4.1 Autometátese do AC	28
4.1.1 <i>Reações Catalisadas por G1 e G2</i>	28
4.1.2 <i>Ressonância Magnética $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de AC com G1 e G2 como catalisadores</i> ..	30
4.1.3 <i>Esquemas Reacionais para a Metátese do AC</i>	32
4.2 Autometátese do ACM	36
4.2.1 <i>Reações Catalisadas por G1 e G2</i>	36
4.2.2 <i>Esquemas Reacionais para a Metátese do ACM</i>	38
4.3 <i>Análises de Espectrometria de Massas (EM) dos Produtos Formados</i>	40
4.4 <i>Experimentos com trans-β-Metilestireno</i>	42
CAPÍTULO 5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS	44
REFERÊNCIAS	44

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1 Introdução Geral

A catálise tem fundamental importância na indústria química, podendo ser dividida em catálise homogênea ou heterogênea. Nas reações catalíticas homogêneas, em princípio, o catalisador estará presente na mesma fase que os substratos. Tornando-se acessível a estes, conduzindo, potencialmente a uma alta seletividade [1]. Um destaque na catálise homogênea acontece quando complexos organometálicos são utilizados como catalisadores, especialmente compostos de coordenação a base de W, Re, Os, Rh e Ru [2,3].

Este último apresenta-se com uma grande variação de estados de oxidação, podendo variar desde -II a +VIII, tendo os estados de oxidação +II e +III como os mais comuns [4]. A química dos complexos de rutênio tem atraído contínua atenção, devido à reatividade exibida por seus compostos, suas propriedades de transferência de elétrons e habilidades de catalisar uma grande faixa de reações orgânicas homogêneas [5,6].

Metais do grupo B da tabela periódica ligados a grupos alquilidenos, constituem uma importante classe de catalisadores. Esse ramo de conhecimento está em ascensão desde 1950, introduzindo uma nova visão de reação e aplicações em sínteses orgânicas e catalisadores industriais [7], fornecendo métodos de preparação de uma ampla variedade de complexos metálicos e conhecimentos de substituição de ligantes [8]. Na década de 1990, relatou-se a síntese de um alquilideno de rutênio que apresenta características bem diferentes das apresentadas pelos complexos similares de W, Mo e Re. Esse composto apresenta resistência muito significativa ao ar e a umidade, e tolerância a grupos funcionais que podem estar presentes na olefina, o que amplia a sua esfera de atuação [9]. É bastante utilizado como catalisador ou precursor de catalisador para uma variedade

de reações, sendo elas: hidrogenação, oxidação, isomerização, polimerizações e metátese de olefinas [10].

A metátese de alquenos permite a produção de uma série de compostos insaturados a partir da formação de ligações duplas entre duas moléculas contendo ligações duplas carbono-carbono [11]. Essa reação pode ser vista como uma atraente alternativa, devido à grande variedade de materiais de partida e atividade dos catalisadores, sendo assim uma reação muito utilizada em síntese orgânica, química medicinal e química de polímeros [12].

Muitos pesquisadores, que trabalham com metátese de olefinas, estão se voltando para estudo da substituição gradativa de compostos derivados do petróleo por outras fontes de carbono. A preocupação com o uso excessivo de produtos derivados de petróleo tem direcionado diversos ramos da ciência para a busca de materiais alternativos desenvolvidos à base de fontes renováveis [13-16]. A utilização de produtos naturais para formulação de produtos aplicáveis industrialmente oferecem muitas vantagens, e a principal é a capacidade de renovação. Possui também grande disponibilidade e baixo custo, podendo ser aplicado sobre eles diversas químicas, demonstrando assim, sua versatilidade. Dessa forma, os torna industrialmente atraente e viável, como mostra diariamente na indústria oleoquímica [17].

O uso de substâncias químicas que podem ser obtidas em larga escala a partir de plantas cultiváveis, permite aproveitar a complexidade química, gerada por processos bioquímicos naturais na síntese industrial de produtos da indústria química [18]. Várias famílias de produtos naturais contêm ligações duplas carbono-carbono, as quais são particularmente adequadas para transformações catalíticas [19].

Uma classe de compostos orgânicos naturais interessantes são os fenilpropanóides, nos quais podemos destacar os grupos cinâmicos derivados da canela, que podem ser obtidos através das folhas e da casca interna das árvores do gênero *Cinnamomum*, uma planta perene tropical que além do seu uso em culinária, pode ser utilizada em medicamentos, cosméticos [20], onde observa-se a presença de constituintes químicos, como o álcool e o acetato cinâmicos [21]. Estes produtos são utilizados como fragrâncias de perfumes, cosméticos e produtos de higiene pessoal. Essas moléculas são obtidas naturalmente das plantas, podendo ser extraído e purificado, no entanto são encontrados em pequenas quantidades, e sua

demanda industrial é geralmente preenchida por síntese química para obter melhores rendimentos [22].

Capítulo 2

REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Metátese de Olefinas

Metátese química tem sido uma das principais histórias de sucesso de catálise homogênea emergente ao longo dos últimos anos, possuindo importantes implicações na ciência de materiais e em química orgânica [23-25]. O desenvolvimento em síntese orgânica tem sido espetacular, permitindo a construção de sistemas de anéis complexos, com consequências importantes para a síntese de produtos naturais [25].

A metátese de olefinas catalisada por compostos organometálicos é de considerável interesse industrial [26,27], e está sendo aplicada em sínteses orgânicas (fármacos, perfumaria, herbicidas, pesticidas, corantes, estabilizantes, sabores e aromatizantes para alimentos, entre outros.)

A palavra metátese é oriunda “metatitheme” de origem grega que significa troca de lugar, em química de metátese, refere-se a troca de átomos ou grupo de átomos entre duas olefinas [26].

Na química de olefinas, ela se refere a uma redistribuição do esqueleto carbônico (Figura 2.1), no qual ligações duplas carbono-carbono são rearranjadas na presença de um complexo metal-carbeno, representando um método catalítico de quebra e de formação de ligações múltiplas carbono-carbono. Esta reação é conhecida na petroquímica e na química dos polímeros há mais de 40 anos [11].

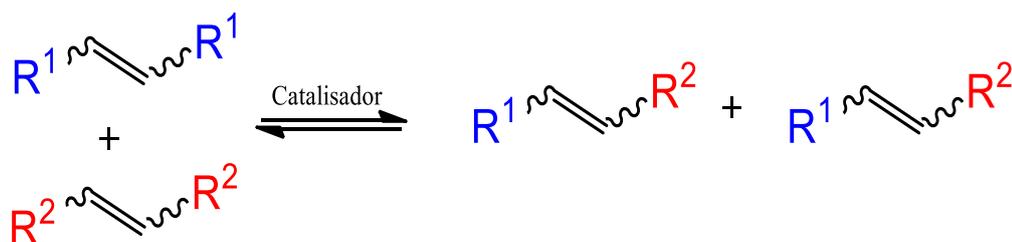


Figura 2.1. Esquema geral das reações de metátese

A reação de metátese de olefinas foi observada por acidente, inicialmente na década de 1950 [28]. O primeiro a relatar foi Eleutério em 1956, do Departamento de Petroquímica das indústrias DuPont de Nemours, Standard Oil of Indiana e Phillips Petroleum Co [29], quando passou-se propeno por um sistema molibdênio-alumínio e obteve-se gás de saída uma mistura de etileno e but-1-eno. Outros pesquisadores nas indústrias petroquímicas obtiveram resultados parecidos e iniciaram a busca pelo mecanismo para essa reação [30,31]. No entanto, a denominação metátese de olefinas foi introduzida mais tarde por Calderon sugerido para a nova reação descoberta, após um estudo sistemático com compostos insaturados.

O mecanismo da reação de metátese foi alvo de estudos por muitos anos, com base nesses resultados, foi proposto um mecanismo entre duas olefinas simultaneamente coordenadas ao metal, onde haveria uma troca dos grupos ligados à olefina, com formação de um intermediário “quase-ciclobutano” (Figura 2.2). [27,32].

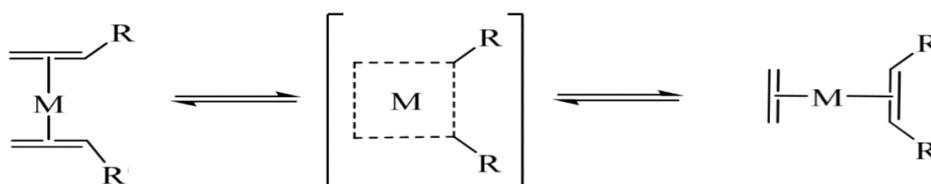


Figura 2.2. Mecanismo “quase-ciclobutano”

Em 1971, Yves Chauvin e Jean-Louis Herisson contestaram a proposta do átomo metálico no centro do ciclobutano, e propuseram que a reação é iniciada e facilitada pela formação de um complexo metal carbeno [28,33].

Este complexo reage com uma olefina menos substituída para formar um intermediário metalociclo butano, que se decompõe formando uma nova olefina e um novo metal-carbeno, que propaga a reação. Estes complexos metal-carbeno têm então um papel chave na metátese de olefinas e sua formação explica todos os resultados obtidos até o momento, o que não era possível com os intermediários ciclobutanos [34,35].

O mecanismo proposto consiste na coordenação de uma olefina em um centro metálico dotado de uma ligação metal-carbeno isso ocorre quando os elétrons π das olefinas se aproximando de maneira frontal ao metal, populando os orbitais $d-\delta$ vazios, em seguida, através da retrodoação, os elétrons $d-\pi$ do metal

populam os orbitais p- π^* da olefina, rompendo assim, a ligação, o que leva a formação de um intermediário metalociclo butano. O intermediário formado, sofre um rearranjo eletrônico e dois novos compostos são formados, uma nova olefina e um novo composto contendo a ligação metal- carbeno, o qual restabelece o ciclo, podendo reagir com uma nova olefina, como demonstrado na figura 2.3 [28].

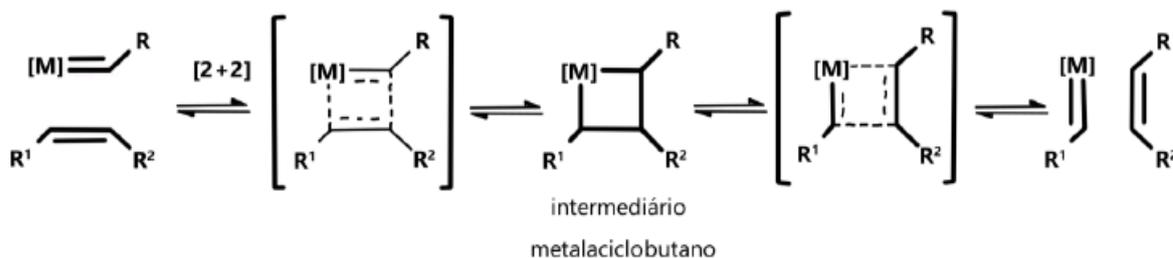


Figura 2.3. Mecanismo de reações de metátese com a formação do complexo metal- carbeno

A elucidação do envolvimento de complexos metálicos no mecanismo das reações influenciou o trabalho com o desenvolvimento de novos catalisadores para as reações de metátese, sendo desenvolvidos principalmente pelos grupos de pesquisa de Schrock e Grubbs.

Em 2005, Yves Chauvin (Institut Français Du Petrole, France), Richard R. Schrock (Massachusetts Institute of Technology, USA) e Robert H. Grubbs (California Institute of Technology, USA) receberam o Prêmio Nobel de Química, pelo desenvolvimento do método de metátese em síntese orgânica. Chauvin por ter elucidado o mecanismo da reação [28]; Schrock e Grubbs com contribuição com o desenvolvimento de catalisadores de Rutênio, Tugstênio e Molibdênio [32,36].

As descobertas dos laureados com o Prêmio Nobel de Química de 2005 propiciaram que a metátese de olefinas tornasse uma importante ferramenta na síntese orgânica para formação de ligações carbono-carbono de maneira seletiva sob condições suaves. Uma das grandes vantagens dessa reação consiste na obtenção de moléculas insaturadas, cujo preparo por qualquer outra rota seria muito difícil [11].

A metátese de olefinas envolve cinco tipos principais de reações, na quais a classificação irá depender da natureza das duplas ligações [37,38]; as reações estão representadas na Figura 2.4:

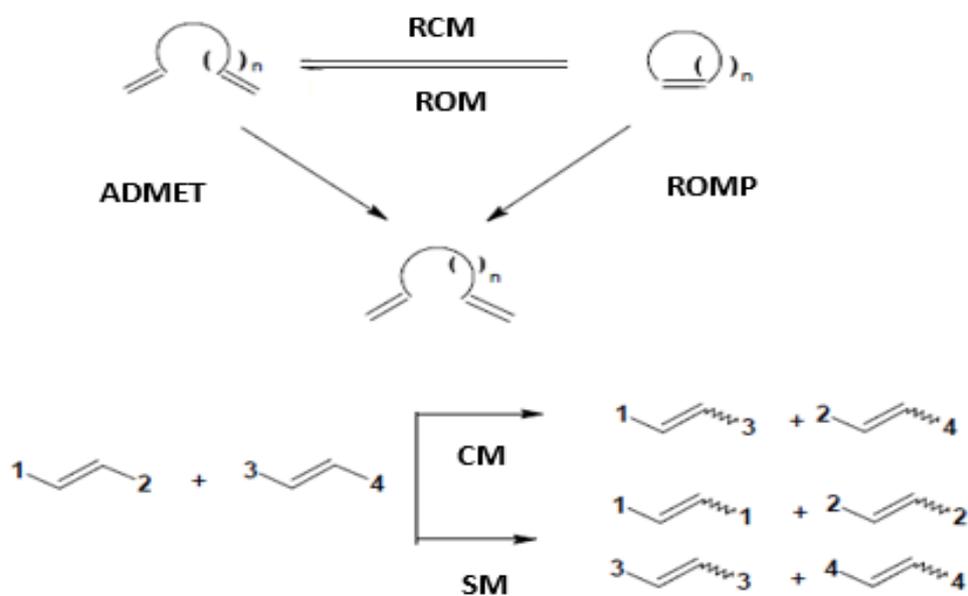


Figura 2.4. Tipos de reações de metátese de olefinas

- Metátese por fechamento de anel- RCM (“Ring Closing Metathesis”) é versão intramolecular da metátese cruzada, permite a síntese de compostos cíclicos com anéis médios ou grandes;
- Abertura de anel via metátese- ROM (“Ring Opening Metathesis”) A formação de dienos não conjugados a partir de olefinas cíclicas e é formalmente a reação inversa da RCM;
- Polimerização via metátese por abertura de anel- ROMP (“Ring Opening Metathesis Polimerization”) é uma técnica importante para obtenção de polímeros insaturados a partir de olefinas cíclicas, ou seja, uma reação para preparação de polímeros funcionalizados [39];
- Polimerização via metátese em dienos acíclicos- ADMET (“Acyclic Diene Metathesis”) consiste em reações de polimerização que ocorrem entre dienos acíclicos;
- Metátese cruzada- CM (“Cross-Metathesis”) é definida como a reação que ocorre entre duas olefinas distintas;
- Autometátese- SM, (“Self-Metathesis”) reação que ocorre entre duas olefinas iguais, é uma versão da metátese cruzada.

2.2 Alguns aspectos sobre a Autometátese

Existem vários tipos de reações de metátese, dentre elas a reação de autometátese, um tipo de reação da metátese cruzada, na qual ocorre entre duas moléculas de alqueno idênticas que podem ser catalisadas com o uso de complexos que possuem ligações do tipo carbeno em metais de transição, como mostra na figura 2.5. [40,41].

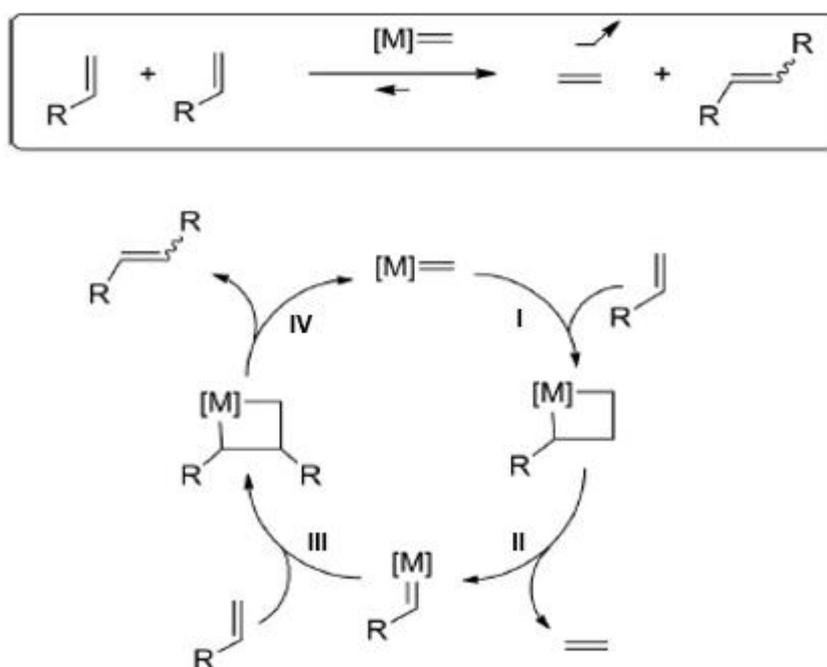


Figura 2.5. Mecanismo geral das reações de autometátese

A figura 2.5, mostra o mecanismo geral da reação de autometátese. A reação é catalisada por meio de compostos de metais de transição contendo um alquilideno na esfera de coordenação.

Inicialmente ocorre a coordenação da olefina a esse complexo, formando um intermediário metalociclobutano (etapa I). Este intermediário forma uma nova olefina e um novo metal-carbeno (etapa II). Na etapa III esse novo metal-carbeno reage com uma olefina idêntica a que se coordenou ao metal inicialmente, formando novamente um intermediário metalociclobutano, que na etapa (IV) forma uma olefina com seus grupos ligados iguais, e regenera o complexo metal-carbeno para reiniciar o ciclo catalítico [42].

Nos últimos anos, grande atenção tem sido dedicada à metátese cruzada (CM) e autometátese (SM), devido à possibilidade de criar olefinas com diferentes grupos funcionais, e também com olefinas pobres em elétrons, tornando-se possível obter uma ampla gama de olefinas bifuncionais [43].

A SM e a CM de ácidos graxos olefínicos e ésteres é utilizada para a produção de intermediários de alto valor, com aplicações interessantes nas indústrias de polímeros, farmacêuticas e petroquímicas [44,45]. Marvey et al., realizou estudos de autometátese com compostos ácidos graxos do tipo oleato com catalisadores de Grubbs de 1 e 2^o geração comparando a atividade e seletividade destes [46]. Vilela et al., realizaram a autometátese do ácido erúxico para sintetizar o ácido 1,26-hexacosanedioico, que foi posteriormente usado como monômero para a síntese de poliésteres [47]. Dumas et al., relata a eficiência de um catalisador a base de Ru realizando reações de autometátese com substratos contendo funções alílicas e olefinas terminais [48].

2.3 Catalisadores usados nas reações de Metátese de Olefinas

O avanço das reações de metátese iniciou-se com o desenvolvimento de catalisadores que proporcionam melhores rendimentos e uma maior seletividade, sendo assim, mais ativos em reações de metátese [49].

Existem dois sistemas catalíticos utilizados em reações de metátese. O primeiro compreende os catalisadores de 1^o geração [50], que necessitam de um cocatalisador para iniciarem a reação, tais como, os sistemas de MoO₃/SiO₂, Re₂O₇/Al₂O₃ ou RuCl₃/CH₃CH₂OH [51], que formam a ligação metal carbeno (M=CHR) *in situ*, ou seja, no meio reacional, através da reação com um composto diazo, como por exemplo, etildiazoacetato (EDA).

Nos primórdios da década de 90, surgiram compostos de metais de transição de Ta, Mo, W, Re e Ru do tipo metal carbeno (M=CHR) formados *ex situ*, denominados de catalisadores de 2^o geração, onde possuem esta espécie gerada como parte de catalisador [26], estando presente na sua esfera de coordenação [52]. Estes complexos foram criados por Schrock e Grubbs para atuarem como iniciadores de reações de metátese sem a necessidade de ativação de cocatalisadores, permitindo um controle mais preciso, além de um melhor entendimento do mecanismo das reações de metátese.

Muitos complexos têm sido usados em metátese de olefinas, no entanto, vários metais de transição são inapropriados para serem utilizados como catalisadores nessas reações, um dos aspectos é afinidade por grupos funcionais ou por moléculas presentes no meio [27,53,54], assim, é importante o desenvolvimento de catalisadores que reajam preferencialmente com a olefina do substrato, e que sejam tolerantes a grupos funcionais presentes no substrato contendo oxigênio, nitrogênio ou enxofre, pois podem interferir na atividade catalítica, podendo se coordenar ao centro metálico e desativar o catalisador, também é necessário que não sejam sensíveis ao ar e a umidade [55].

Em 1990 Richard. R Schrock e colaboradores, desenvolveram complexos alquilidenos baseados em molibdênio e tungstênio (Figura 2.6) apresentando-se como catalisadores bastante eficientes, demonstrando que a escolha do ligante alcóxido contribuía para o controle da atividade do catalisador. No entanto, seu uso era limitado, pois apresentava muita sensibilidade ao ar e reatividade com grupos orgânicos polares [56].

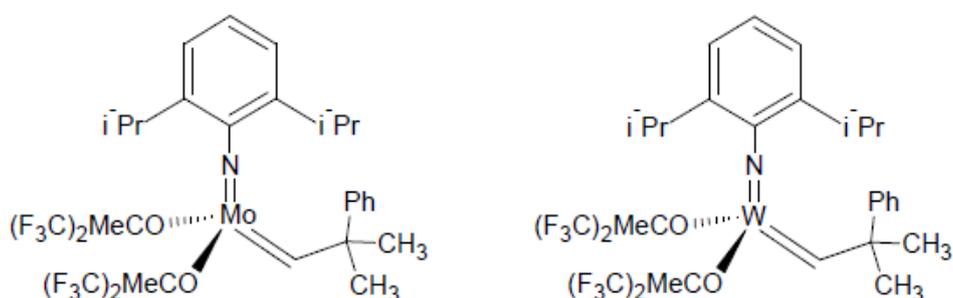


Figura 2.6. Exemplo de catalisadores de Schrock

Em 1988, o grupo de Grubbs descreveu o desenvolvimento dos primeiros sistemas de catalisadores de rutênio. Os catalisadores de Grubbs são complexos Ru- alquilidenos que apresentam atividade em reações de metátese de olefinas [29], mostrando-se ser bem mais resistentes a interferentes orgânicos do que catalisadores com os complexos de Ti, W, Mo [53,40], despertando mais interesse por se apresentarem melhores que os de Schrock, quanto ao fato de não serem sensíveis ao ar e a umidade, por não serem oxofílicos e manterem sua reatividade na presença de grupo funcionais, reagindo preferencialmente com a olefina do substrato [27,40,57]. Tais características produzem um alto grau de liberdade e

seletividade, permitindo que os compostos à base de rutênio encontrem vasta aplicação como catalisadores.

Estudos cinéticos e mecanísticos foram de fundamental importância para se chegar aos chamados catalisadores bem definidos, hoje conhecidos como catalisadores de 1^o geração, complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2\text{CHR}]$; 2^a geração de Grubbs, complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)(\text{Nheretocíclico})\text{CHR}]$ e 3^a geração de Grubbs, complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{py})_2(\text{Nheretocíclico})\text{CHR}]$ (Figura 2.7)

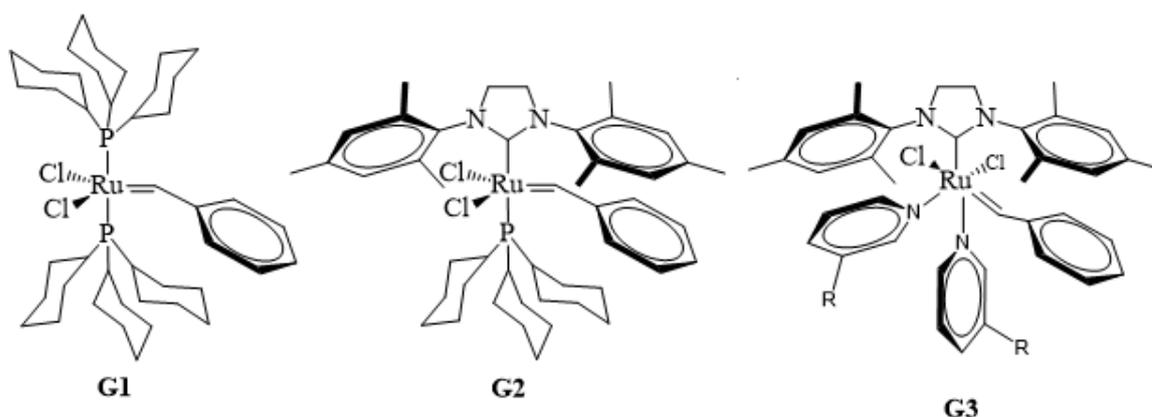


Figura 2.7. Exemplos de catalisadores de Grubbs

2.4 Alguns aspectos sobre a química do Rutênio

O rutênio é um metal de transição pouco abundante, encontrado normalmente em minas de platina, duro, quebradiço, brilhante, resistente a corrosão, localiza-se no grupo VIII da tabela periódica, pertencente ao grupo do Ferro, com configuração $[\text{Kr}] 4d^7 5s^1$ [7], podendo gerar um grande número de compostos, apresentando uma ampla faixa de estados de oxidação que varia do -2 a +8, entretanto, os estados de oxidação (+2) e (+3) são os mais utilizados [4], conferindo ao rutênio uma fácil conversão entre as configurações eletrônicas d^6 e d^5 , estabilizando compostos penta e hexacoordenados de baixo spin [7].

O composto comumente conhecido como “tricloreto de rutênio hidratado” ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) é comercialmente disponível e solúvel em solventes polares. É tido como o material de partida na química do rutênio, tanto na química inorgânica quanto em compostos organometálicos. A reação desse composto com diversas

substâncias dá origem a vários complexos, como por exemplo, a reação com ligantes PPh_3 produz o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, que tem sido aplicado nos diversos campos da química [58].

Ele também possui boa extensão radial, possuindo orbitais de mais baixa energia $d\pi$ completamente preenchidos, o que propicia a preferência por reações com olefinas. Este metal tem atividade em condições brandas e estabilidade quando em contato com o ar, muitos destes compostos podem ser estocados por várias semanas em atmosfera ambiente sem substancial decomposição [53].

Com isso, Grubbs desenvolveu catalisadores a base de Ru, no qual estes complexos ganharam destaque devido as características descritas anteriormente [27,32].

2.5 Objetivos

2.5.1 Objetivo Geral

Realizar a autometátese do álcool cinâmílico (AC) e acetato cinâmílico (ACM) na presença dos catalisadores de 1^o e 2^o geração de Grubbs (G1, G2), com o intuito de avaliar a atividade e seletividade destes compostos em olefinas simples e pobres em elétrons.

2.5.2 Objetivos Específicos

- Realizar a autometátese do AC e ACM, com os catalisadores G1 e G2;
- Analisar os produtos sintetizados por CG-EM (Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrômetro de Massas), e RMN (Ressonância Magnética Nuclear) - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$;
- Avaliar os rendimentos de cada condição de síntese realizada;
- Propor mecanismo de reação para um melhor entendimento dos produtos formados;
- Avaliar a interação dos catalisadores com os diferentes substratos.

Capítulo 3

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 Materiais e Reagentes

- Catalisadores de 1^o e 2^o geração de Grubbs- (G1, G2), Sigma Aldrich- P.A;
- Álcool Cinamílico, Sigma Aldrich- 98%;
- Acetato Cinamílico, Sigma Aldrich- 95%;
- *Trans*- β- Metilestireno, Sigma Aldrich- 99%;
- Clorofórmio, Dinâmica- P.A;
- Etilvinil éter, Sigma Aldrich- P.A;

Nenhum reagente ou solventes comerciais foram previamente tratados, todos foram usados como adquiridos.

3.2 Reações de Autometátese

Para as reações de metátese, em um balão de fundo redondo (100 mL) com 10 mL de clorofórmio foram previamente degaseificado por saturação com gás N₂, por um período de 30 min.

Em seguida, adicionou-se o substrato AC no balão degaseado com solvente. Logo após, adicionou-se na mistura 10 mg do catalisador. Utilizou-se as relações Ru: substrato nas proporções de 1:10, 1:1 mol. As reações aconteceram em sistema de refluxo sob agitação constante, com temperatura controlada de 50 °C, pelo período de 24 h. Após o tempo transcorrido, a reação foi finalizada com a adição de 3 µL de etilvinil éter. Uma alíquota desta mistura foi retirada para a análise por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN) ¹³C{¹H} (Figura 3.1)

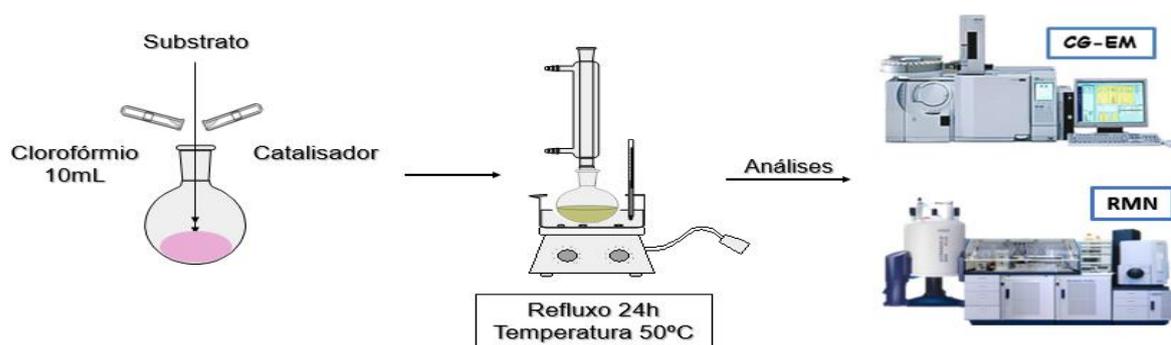


Figura 3.1 Representação esquematizada da síntese de autometátese dos grupos cinâmicos.

Todo o procedimento descrito anteriormente também foi realizado com o substrato acetato cinâmico (ACM). Os catalisadores utilizados nas reações foram os catalisadores de 1^o e 2^o geração de Grubbs, os quais foram usados separadamente para cada experimento realizado, utilizando as duas proporções estudadas com cada catalisador, na presença do AC ou ACM como substrato. Na figura 3.2 está disposto os produtos de metátese dos grupos cinâmicos esperados e baseados no mecanismo da reação de autometátese.

Equação 1



Equação 2

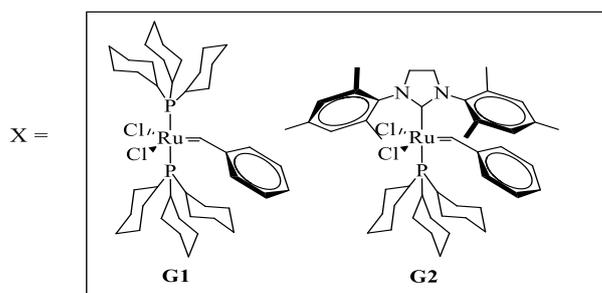


Figura 3.2 Ilustração da reação de autometátese para o AC e ACM e os catalisadores utilizados.

3.3 Caracterizações

3.3.1 Análise de Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectômetro de Massas (CG-EM)

As análises de CG-EM dos dímeros sintetizados foram conduzidas usando um aparelho GCMS-QP2010, fabricado pela Shimadzu, em uma coluna RTX®-5MS (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm). A temperatura iniciou-se em 80 °C e foi aumentando até 100 °C.

Foram realizadas duas rampas de aquecimento: a primeira, a temperatura 10 °C mantida por 1 min; a segunda, a temperatura aumentava 4 °C/ min durante 10 min, até chegar 250 °C. A análise ocorria por 40 min, com fluxo de coluna total de 1,0 mL. min⁻¹ e a razão split de 1,0.

O espectrômetro de massas é acoplado a cromatografia gasosa. As moléculas fragmentadas são detectadas pelo equipamento Shimadzu GCMS-QP2010, onde estas entram na fonte de ionização por impacto eletrônico com energia cinética de 70 eV. O equipamento utilizado é pertencente a Universidade Estadual do Piauí (UESPI).

3.3.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

As análises de RMN foram realizadas utilizando equipamento Bruker DRX-400 ou Bruker DRX-500, obtendo espectros de RMN de ¹³C{¹H}. As amostras foram preparadas em atmosfera inerte, utilizando clorofórmio deuterado (CDCl₃) como solvente. Este equipamento é pertencente ao Instituto de São Carlos (IQSC- USP) na central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI).

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Autometátese do AC

4.1.1 Reações Catalisadas por G1 e G2

Para a investigação da atividade dos catalisadores, com destaque para as propriedades estéricas e eletrônicas dos ligantes ancilares, reagiram-se diferentes proporções de AC, à 50 °C por 24h, catalisadas por G1 e G2. Os resultados foram analisados por CG-EM (Fig. 4.1) e resumidos na Tabela 1.

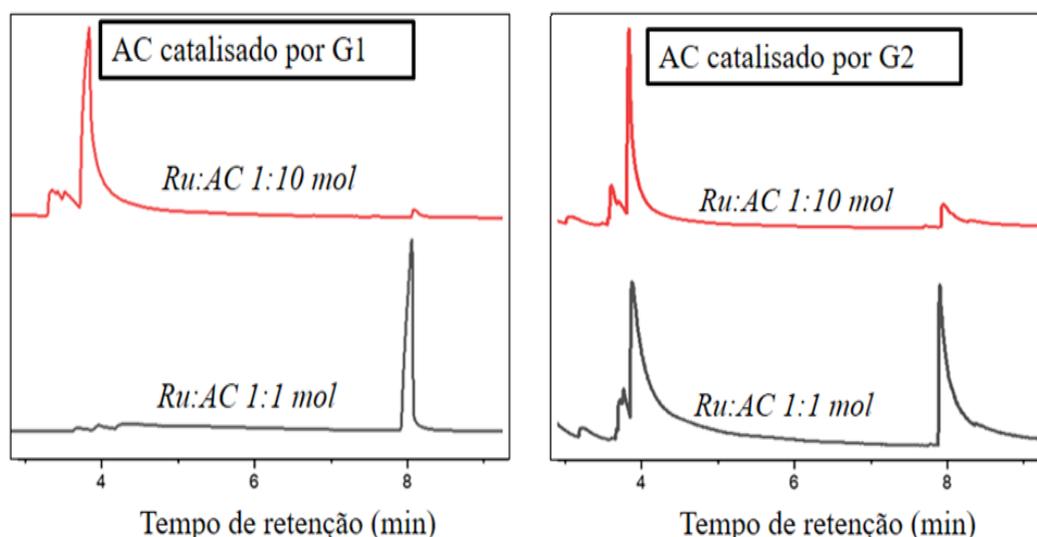


Figura 4.1. Cromatograma dos produtos das reações de metátese de AC catalisadas por G1 e G2. Condições reacionais: razão Ru:substrato de 1:1 ou 1:10 mol, 50 °C por 24h

O pico no tempo de retenção por volta de 4 min de cada cromatograma é referente ao substrato, e o pico com tempo de retenção em 8 min é relativo ao produto formado. Na tabela 1 está demonstrado os resultados obtidos nas análises de CG- EM para AC

Tabela 1. Rendimentos dos produtos de metátese do AC em função da proporção Ru:substrato, à 50 °C por 24h.

Entrada	Catalisador	Substrato	Proporção (mol)	Rendimento (%)	Rendimento por RMN	Produto formado
1	G1	Álcool	1:10	5,5	30%	1,5-difenil-pent-2-eno
2		Cinamílico	1:1	76,5		
3	G2	Álcool	1:10	18,2	33%	Estilbeno
4		Cinamílico	1:1	40,5		

Os valores de rendimentos foram aferidos pela integração dos picos observados nos cromatogramas.

Quando o catalisador foi G1 e o substrato AC, em ambas as proporções estudadas, o único produto observado foi o 1,5-difenil-pent-2-eno. Com Ru:AC de 1:10 mol, a conversão do substrato foi de cerca de 5% e na proporção de 1:1 mol, a formação de produto alcançou cerca de 76%. Esta tendência também acontece com G2 (cerca de 18% com Ru:AC de 1:10; cerca de 40% com Ru:AC de 1:1 mol), no entanto, o único produto obtido com G2 como catalisador foi o estilbeno (Tabela 1).

Os diferentes rendimentos de produtos de metátese, tanto com G1 e G2 como catalisadores, variando-se as proporções de 1: 1 para 1: 10 mol, indicam um caráter associativo nas reações. Num mecanismo de caráter associativo, a principal variável de sistema aplicados em sínteses, é a quantidade de substrato, como na proporção Ru: AC de 1:1 mol, onde nesta proporção, obteve-se maiores valores de formação de produtos com os diferentes catalisadores. Ao contrário, espera-se para mecanismos dissociativos, que a variação da quantidade de substrato não afetaria o rendimento da reação.

O maior rendimento observado em todos os experimentos de metátese de AC foi cerca de 76 % com G1, na proporção de 1:1 mol, e o produto formado foi o 1,5-difenil-pent-2-eno, indicando que o menor impedimento estérico deste catalisador proporcionou maior reatividade.

Diminuindo-se a quantidade de substrato inicial do sistema, a influência eletrônica do G2 foi mais pronunciada. Comparando-se os valores de 5,5, para G1, e 18,2%, para G2, nota-se que o deslocamento eletrônico sinérgico-*trans* NHC→Ru→substrato auxiliou a saturação dos orbitais π^* da olefina, vencendo o

impedimento estérico na proporção de 1:10 mol. Muitos trabalhos, bem como a teoria de metátese de olefinas, apontam diferentes resultados baseados nas diferentes contribuições eletrônicas dos catalisadores.

4.1.2 Ressonância Magnética $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de AC com G1 e G2 como catalisadores

Os resultados dos ensaios de metátese com G1 e G2 como catalisadores também foram analisados por RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Assim como as análises por CG-EM, não foram observados indícios dos diálcoois formados pela troca dos grupos da olefina (ver Fig. 3.2); produtos esperados e baseados no mecanismo comprovado da metátese de olefinas [28,33,59]. Obtendo apenas estilbeno e o 1,5-difenil-pent-2-eno como produtos.

Devido aos baixos rendimentos de produtos formados a partir das reações com AC com G1 e G2 na proporção Ru:AC de 1:10 mol, não foi possível observar sinais nos espectros de RMN de 1,5-difenil-pent-2-eno e estilbeno. Por outro lado, as análises dos produtos da reação do AC com G1 e G2 na proporção de 1:1 mol comprovaram os produtos formados (Fig. 4.2).

Na Fig. 4.2a compararam-se os espectros resultantes das reações de metátese do AC com G1 como catalisador, nas duas proporções estudadas. Os traços de 1,5-difenil-pent-2-eno obtidos nos estudos com Ru:AC de 1:10 mol não foram observados, portanto apenas o substrato que encontrava-se em maior concentração foi notado. Os espectros foram analisados e os sinais dos produtos atribuídos e comparados com os do substrato.

Os carbonos C 4,6 e C 1,3 (figura com numeração em preto) encontram-se em δ típicos de carbonos aromáticos, 126,5 e 128,5 ppm, respectivamente. Devido ao efeito indutivo retirador de elétron do oxigênio, o δ do C8 foi observado em campo mais alto que C7, que aparece em um δ típico para olefinas. C5 é o carbono mais desblindado, com sinal relativo em cerca de 136,5 ppm devido ao efeito anisotrópico típico do anel aromático, somado ao da olefina (C7=C8). Para o produto 1,5-difenil-pent-2-eno, (molécula com numeração em vermelho), destacam-se os sinais dos C5 e 12, são os mais desblindados da molécula devido ao efeito anisotrópico. C9 aparece como o carbono olefínico em campo mais alto, e os carbonos C 4,6,13 e 17 são os carbonos aromáticos mais blindados, com sinal relativo em 126 ppm.

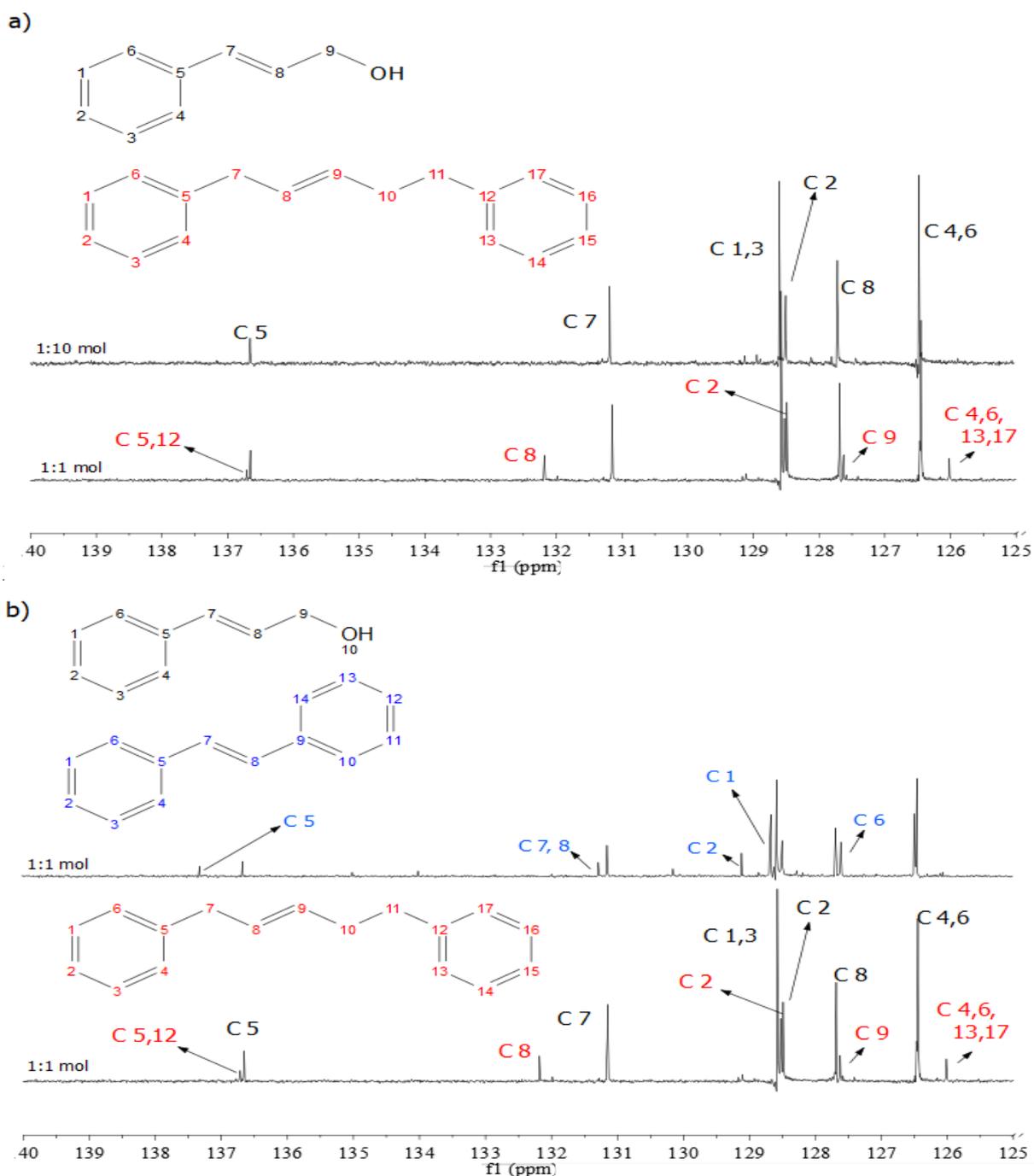


Figura 4.2. (a) Espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para os produtos das reações de metátese de AC catalisado por G1, com Ru:AC de 1:10 e 1:1 mol. (b) Espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para os produtos das reações de metátese do AC na proporção de 1:1 mol com G2 (espectro com numeração em azul) e G1 (espectro com numeração em vermelho).

Na Fig. 4.2b, estão apresentados os espectros do produto da metátese do AC com G2 como catalisador (Figura com numeração em azul) e G1 (figura com numeração em vermelho e preto), ambos ensaios realizados na proporção Ru:AC de

1:1 mol. Nos dois casos, além dos produtos de metátese, também foram observados sinais referentes ao substrato. Com G2 como catalisador, o sinal referente à C5 do estilbeno é o mais desblindado, com δ em cerca de 137,5 ppm. Neste espectro não se observa o sinal referente aos carbonos C5 e C12 (molécula com numeração em vermelho) do 1,5-difenil-pent-2-eno, indício de que este composto não foi formado. Assim como C4, 6, 8, 13 e 17 da molécula de 1,5-difenil-pent-2-eno. Para a molécula de estilbeno, C7 e C8 aparecem com sinais no mesmo deslocamento químico, típico de olefinas.

Os rendimentos também foram aferidos por RMN através dos sinais de carbonos olefínicos da cadeia carbônica das moléculas. Para isso, tomou-se por base o sinal C7, 8 em azul do estilbeno das reações de AC com G2 com 33% de rendimento, e o sinal C8 em vermelho do 1,5-difenil-pent-2-eno das reações de AC com G1 com 30% de rendimento.

4.1.3 Esquemas Reacionais para a Metátese do AC

Foram propostos esquemas reacionais de AC com os dois catalisadores de Grubbs para um melhor entendimento das reações. Na Fig.4.3 está apresentado um esquema reacional que demonstra as diferentes etapas para formação do 1,5-difenil-pent-2-eno. É importante destacar que há uma etapa anterior a este processo, no qual parte do catalisador G1 catalisa a isomerização do AC. O mecanismo de isomerização já é bem aceito na literatura, iniciando-se pela decomposição do catalisador gerando uma espécie inativa para metátese e ativa para isomerização de olefinas [60, 61].

Seguindo-se o caminho 1, Fig. 4.3, há a descoordenação de uma PCy_3 e formação da espécie ativa “cat.1”, simultaneamente coordenada ao substrato. Há a formação do primeiro intermediário metalociclobutano, troca entre os grupos da olefina e do carbeno, formando o primeiro produto dimérico (D1) e a espécie “cat.3”. “Cat. 3” não parece ser ativo para metátese de olefinas, nas análises por RMN de ^{13}C ou CG-EM nenhum possível produto formado a partir do cruzamento do carbeno $\text{Ru}=\text{CH-OH}$ foi observado. Seguindo pelo caminho 2, que considera a aproximação do AC de forma contrária à apresentada no caminho 1, ou seja, com os grupos fenis do carbeno e do AC *trans*-posicionados, há formação de uma nova espécie ativa “cat. 2” e o álcool 2-feniletanol. A formação da espécie ativa “cat.2”, em adição ao

primeiro dímero formado no caminho 1, foi crucial para o entendimento da síntese do 1,5-difenil-pent-2-eno; composto notado nas análises por RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ e CG-EM. A reação entre a espécie ativa "cat. 2" e a primeira espécie dimérica, leva a formação do 1,5-difenil-pent-2-eno.

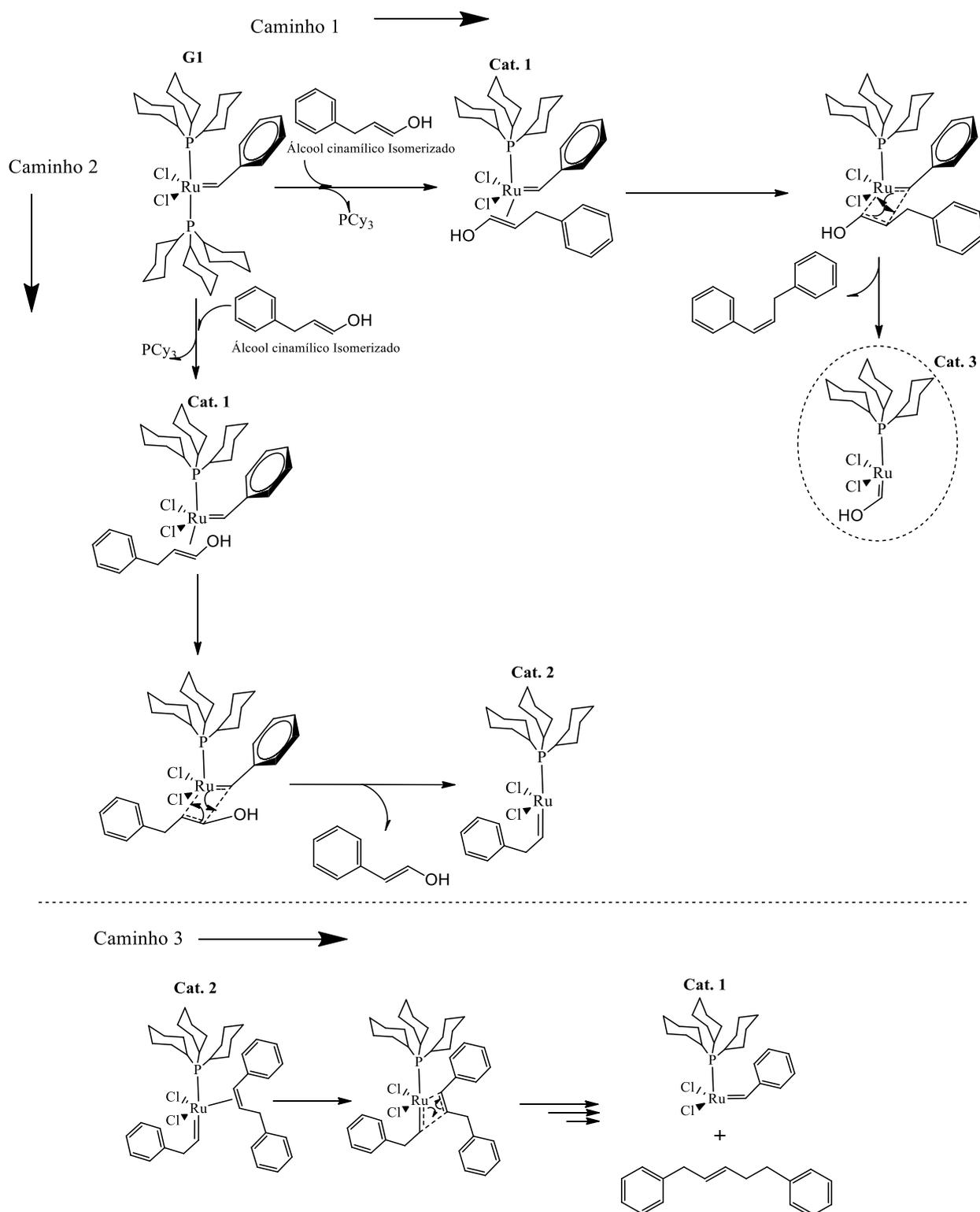


Figura 4.3. Esquema reacional da metátese de olefinas do AC isomerizado, catalisado por G1

Apesar de que, neste trabalho não foi realizada nenhuma investigação mais profunda a respeito da isomerização do AC com G1, a autometátese desta molécula não isomerizada levaria a dois possíveis produtos, o estilbeno, que não foi observado, ou o próprio AC (Fig. 4.4). Portanto, discorre-se acerca do mecanismo a partir do AC isomerizado.

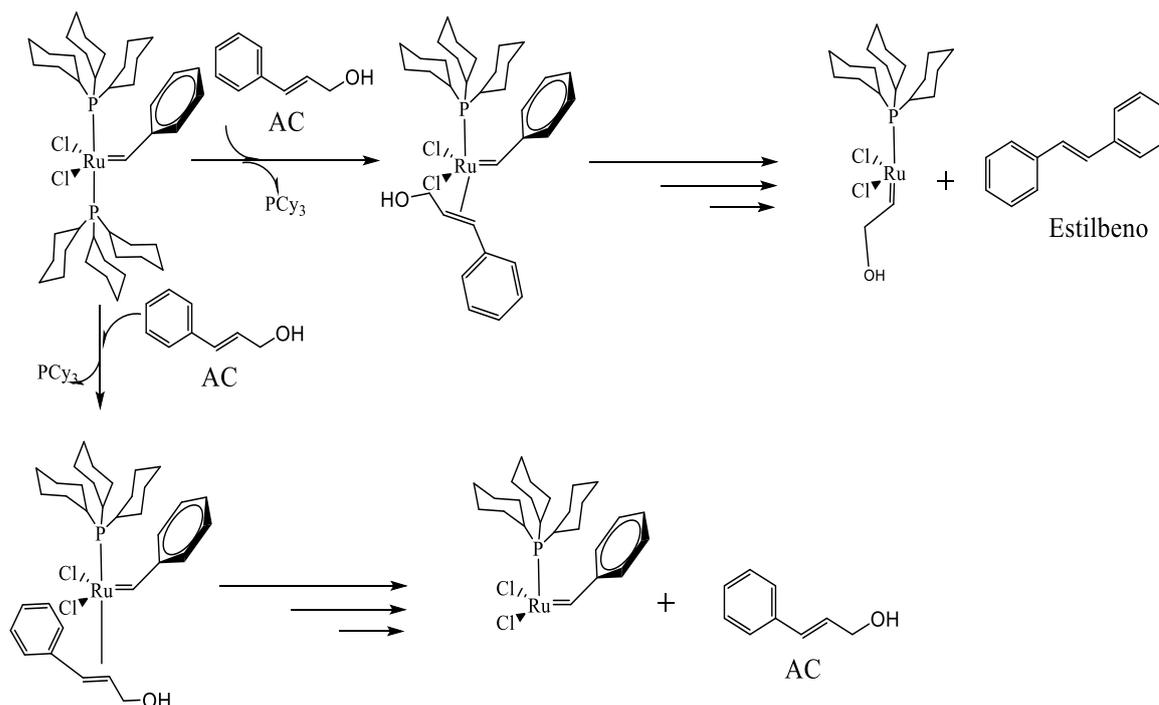


Figura 4.4. Esquema reacional para a reação de autometátese do AC, catalisado por G1.

Ainda na proporção de 1:1 mol de Ru:AC, agora com G2 como catalisador, nota-se a formação de cerca de 40% de produto, mas de estilbeno, não 1,5-difenil-pent-2-eno, como observado para G1. Acredita-se que o impedimento estérico do ligante ancilar NHC de G2 (ver Fig. 3.2) promova a limitação espacial tal que, mesmo com grande quantidade de catalisador, não permita a formação do 1,5-difenil-pent-2-eno. Principalmente na etapa análoga ao caminho 3 da Fig. 4.3, no qual uma espécie dimérica deve coordenar-se ao centro metálico. Além disso, a formação do estilbeno como único produto da metátese de AC com G2 como catalisador, aponta que a molécula de AC não foi previamente isomerizada. Com uma reação direta G2 e AC, formando estilbeno em uma única etapa (Fig. 4.5)

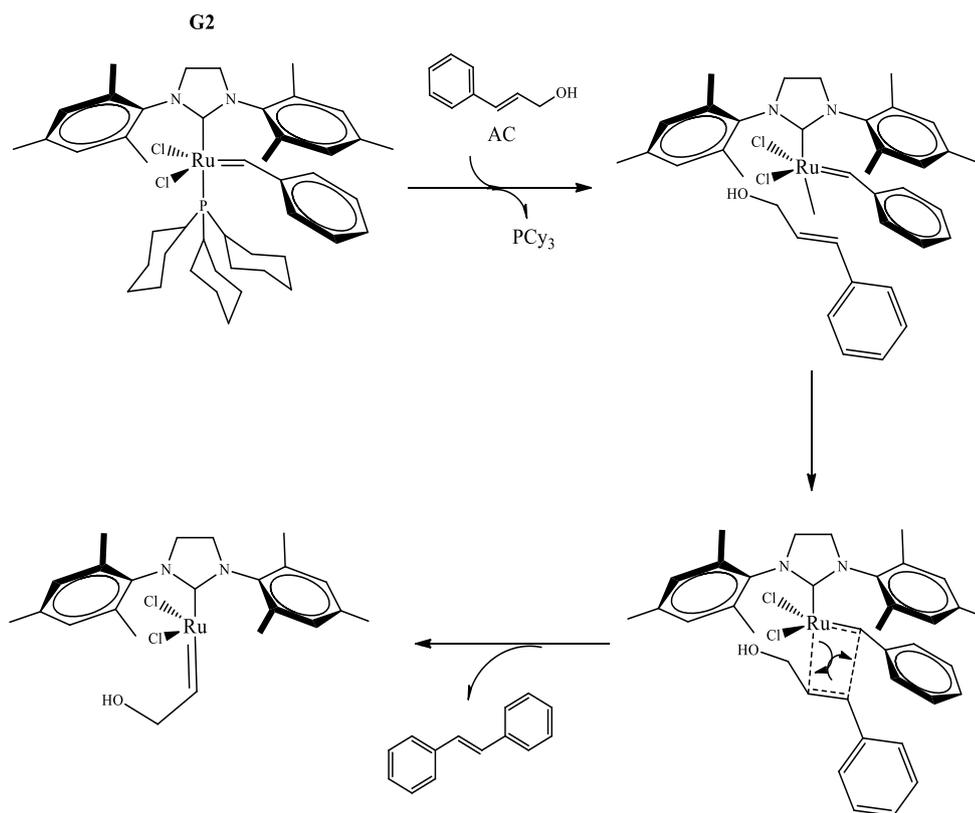


Figura 4.5. Esquema reacional para a reação de autometátese do AC, catalisado por G2.

4.2 Autometátese do ACM

4.2.1 Reações Catalisadas por G1 e G2

Para a avaliação da atividade dos catalisadores, reagiram-se diferentes proporções de ACM, à 50 °C por 24h, catalisadas por G1 e G2. Os resultados foram obtidos por CG-EM (Fig. 4.6) e resumidos na Tabela 2.

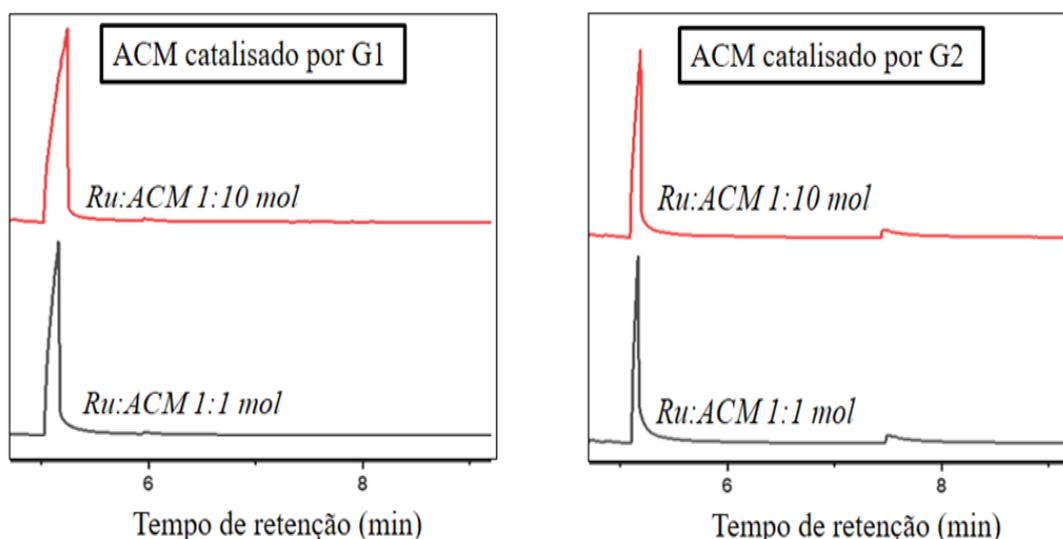


Figura 4.6. Cromatograma dos produtos das reações de metátese de ACM catalisados por G1 e G2. Condições reacionais- razão Ru:substrato de 1:1 ou 1:10 mol, 50 °C por 24h

Da mesma forma dos cromatogramas para os resultados da metátese de AC, os gráficos de ACM carregam as mesmas características, sendo que os gráficos do lado esquerdo são referentes as análises do ACM com G1, já os do lado direito representa as análises do ACM com G2. A tabela 2 representa os resultados de rendimento para as reações de metátese com ACM, com os diferentes catalisadores de Grubbs.

Tabela 2. Rendimentos dos produtos de metátese do ACM em função da proporção Ru: substrato, à 50 °C por 24 h.

Entrada	Catalisador	Substrato	Proporção (mol)	Rendimento (%)	Produto formado
1	G1	Acetato Cinamílico	1:10	---	-----
2			1:1	---	
3	G2	Acetato Cinamílico	1:10	15,4	Estilbeno
4			1:1	18,3	

Nas reações com o ACM, pôde-se observar menores valores de conversão de substrato em relação aos experimentos com AC (Tabela 1), obtendo o estilbeno como produto nas reações tanto com G1 como G2. Nos experimentos realizados para ACM, não houve formação de produto de metátese com G1 como catalisador, tanto com Ru:ACM de 1:10 quanto 1:1 mol. Já utilizando G2 como catalisador, este apresentou atividade, porém, menor que a observada nos ensaios com AC, os rendimentos foram cerca de 15 e 18%, com Ru:ACM de 1:10 e 1:1 mol, respectivamente, enquanto para AC foram 18 e 40% respectivamente.

Os ensaios de metátese também foram analisados por RMN, no entanto, da mesma forma que as análises de CG- EM, não observou-se sinais nos espectros de RMN devido aos baixos rendimentos de produto. De fato, os dois grupos funcionais oxigenados diferentes das moléculas de AC e ACM devem gerar diferentes reatividades aos respectivos sistemas, muito observado em diferentes literaturas de metátese de olefinas [46,62]. E corrobora com os resultados encontrados dos diferentes substratos deste trabalho.

4.2.2 Esquemas Reacionais para a Metátese do ACM

De acordo com os baixos rendimentos de produtos formados de ACM, foi proposto a realização de esquemas reacionais para um melhor entendimento das reações de ACM com os diferentes catalisadores de Grubbs. Na figura 4.7 está apresentado um esquema reacional que demonstra a reação de autometátese do ACM com G1.

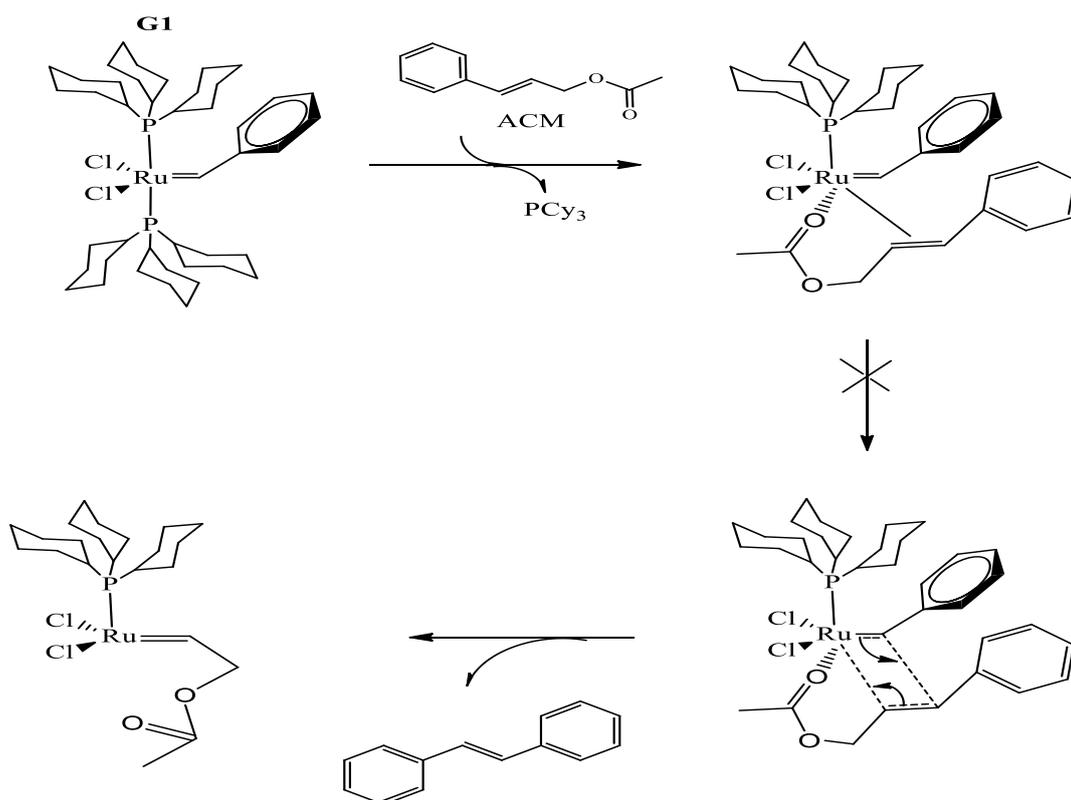


Figura 4.7. Esquema reacional para a reação de autometátese do ACM, catalisado por G1.

Acredita-se que houve coordenação do oxigênio C=O do grupo carbonila ao metal simultaneamente à coordenação da olefina, o que levaria a um sistema estabilizado, com uma etapa a mais para formação do produto. É um entendimento da comunidade científica que a formação de um sistema quelato pode dificultar a metátese de olefinas, porque o sistema perde mobilidade, fica rígido [27], esse efeito associado ao pouco impedimento estérico de G1 gerado pela PCy₃ aumentou a estabilidade da coordenação adicional do C=O, impedindo assim a continuação da

etapa de formação do intermediário metalociclobutano e posterior formação do produto esperado- estilbeno.

Na figura 4.8, demonstra a etapa de formação do estilbeno derivado da reação de ACM com G2.

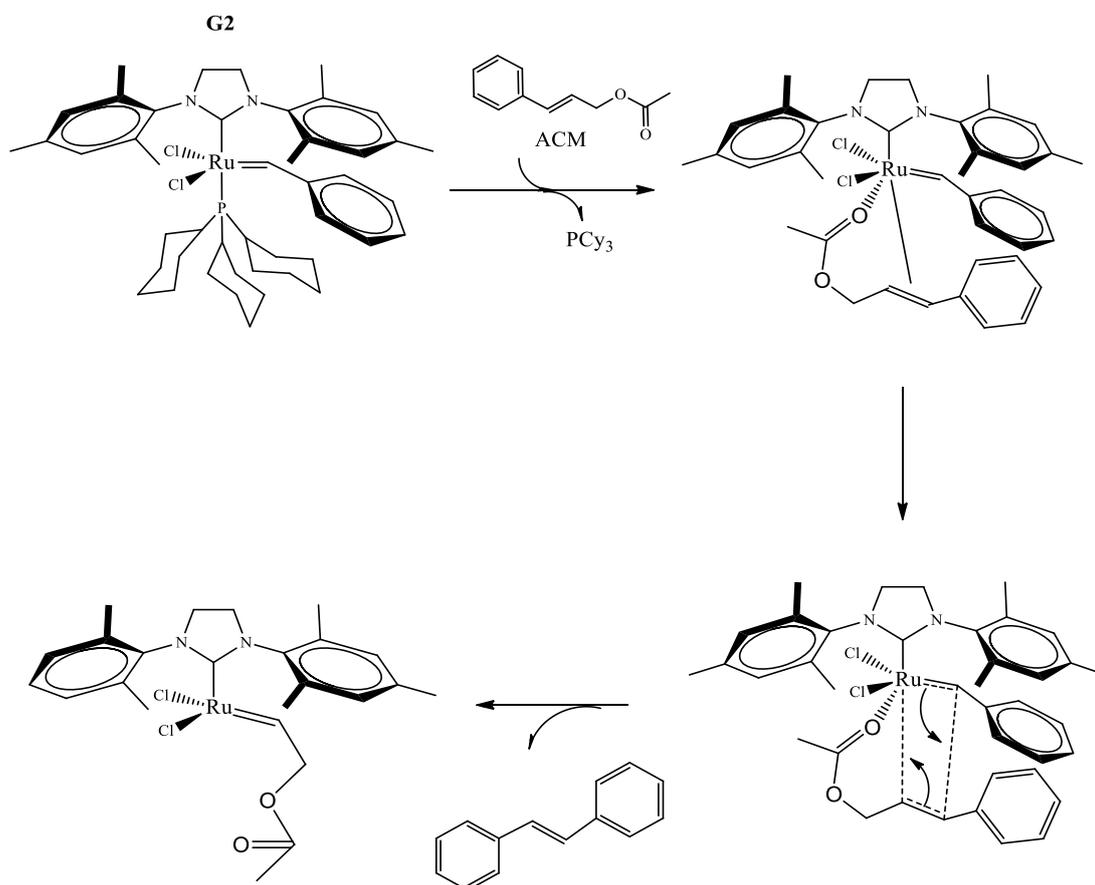


Figura 4.8. Esquema reacional para a reação de autometátese do ACM, catalisado por G2

Da mesma forma como explicado anteriormente na figura 4.7, acredita-se na coordenação do oxigênio C=O de ACM ao metal simultaneamente à da dupla olefínica do substrato, formando um sistema quelato. No entanto diferente de G1, que o ligante ancilar PCy_3 aumentou a estabilidade da coordenação do C=O, a presença do grupo NHC de G2 diminuiu a dupla coordenação, somado ao efeito sinérgico *trans*, proporcionaram a continuidade da etapa da reação de metátese, levando a formação do intermediário metalociclobutano, e posterior desenvolvimento do estilbeno, produto a partir de ACM.

É fato que o oxigênio do grupo C-OH do AC possui elétrons livres capazes de se coordenarem ao centro metálico, análogo ao seu similar ACM. No entanto, para um complexo a base de Ru (II), 6 elétrons no subnível d externo, a retrodoação Ru→O=C torna a ligação com ACM mais forte.

4.3 Análises de Espectrometria de Massas (EM) dos Produtos Formados

Para a complementação das análises de Cromatografia Gasosa, utilizou-se os espectros de massas das moléculas envolvidas nas reações. O gráfico referente as reações de AC com G1 está demonstrado na figura 4.9. Realizou-se uma sequência de fragmentação para a molécula do 1,5-difenil-pent-2-eno (Figura 5.0).

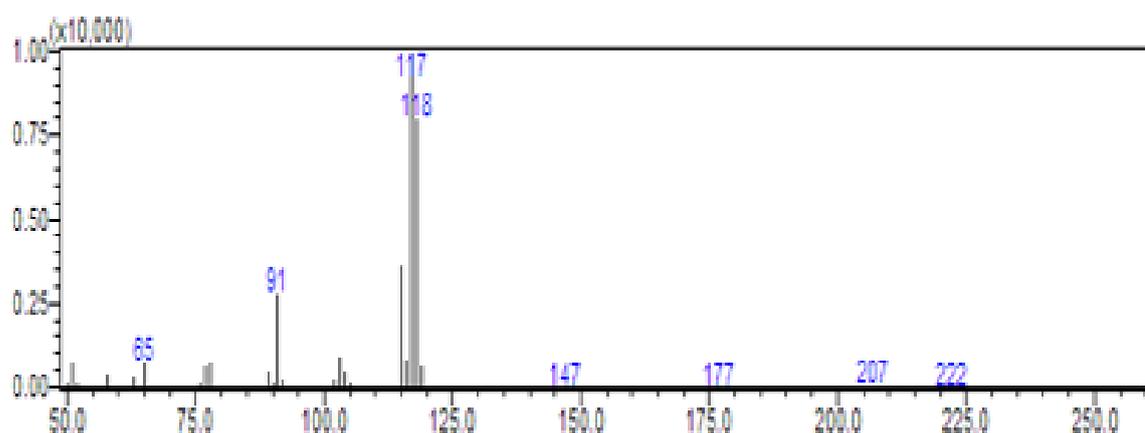


Figura 4.9. Análises de EM do produto da reação de metátese de AC catalisados por G1. Condições reacionais: razão Ru:substrato de 1:1, 50 °C por 24h

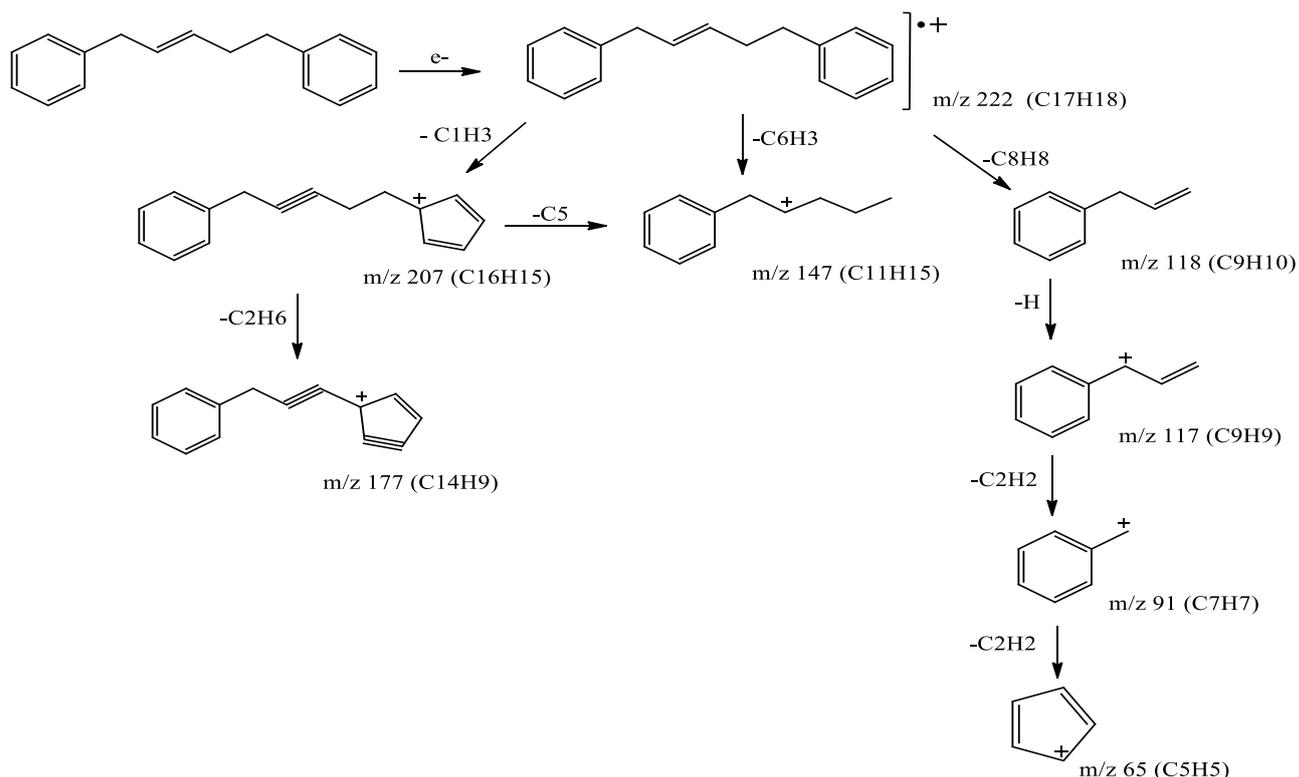


Figura 5.0. Fragmentação do produto de metátese: 1,5-difenil-pent-2-eno

No EM referente as reações de AC com G2, e do ACM também com o G2, obtiveram o estilbena como produto, tendo assim, EM semelhantes como demonstrado na figura 5.1. A proposta de fragmentação foi baseada em trabalhos em que tiveram como estudo a comparação do espectro de massas do estilbena com o de outras substâncias (Figura 5.2) [63,64].

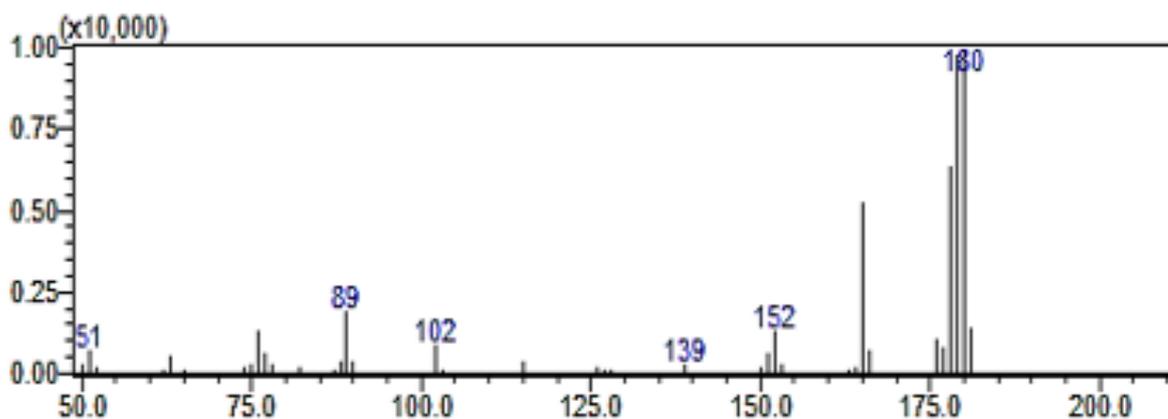


Figura 5.1. Análises de EM do produto da reação de metátese de AC e ACM catalisados por G2. Condições reacionais- razão Ru:substrato de 1:1, 50 °C por 24h

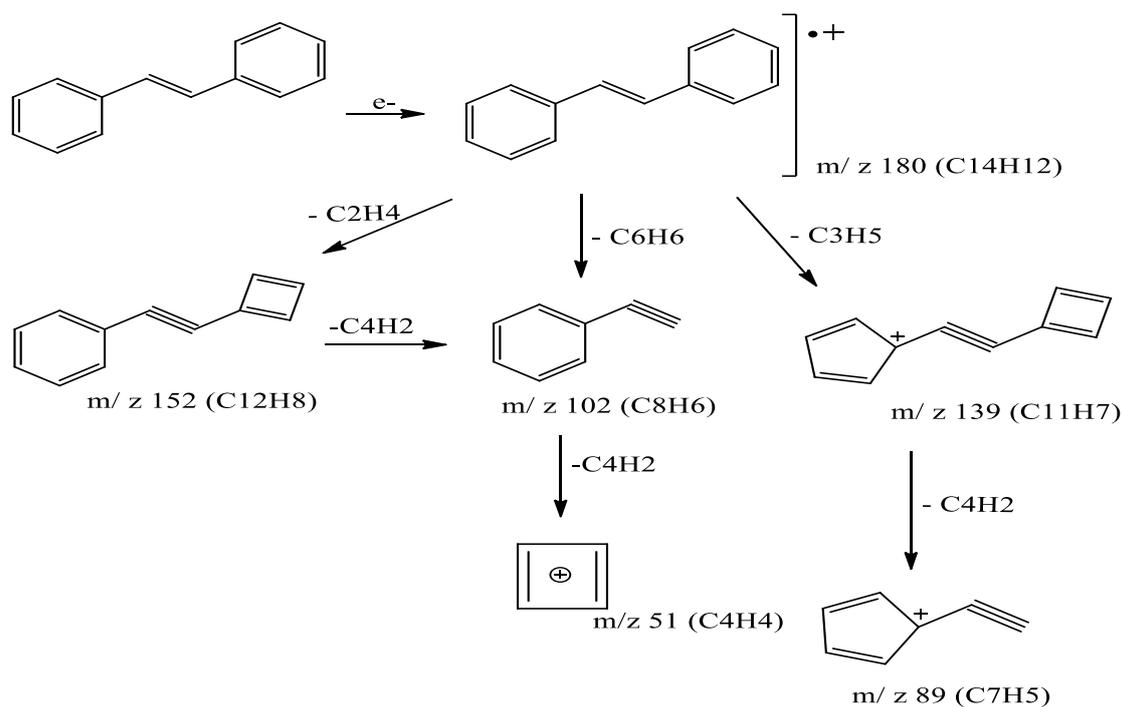


Figura 5.2. Fragmentação do produto de metátese: estilbene

4.4 Experimentos com *trans*- β -Metilestireno

Realizou-se experimentos adicionais com o *trans*- β -Metilestireno, molécula similar ao AC e ACM sem nenhum grupo funcional oxigenado, Fig. 5.3, para avaliar a teoria da dupla coordenação de ACM. O rendimento com G2 como catalisador alcançou mais de 90% de estilbene formado, corroborando com a proposta que a formação de um sistema quelato com ACM diminuiu, ou impediu no caso de G1, a metátese do ACM.

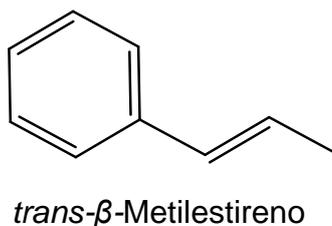


Figura 5.3. Estrutura do *trans*- β -metilestireno

Capítulo 5

CONSIDERAÇÕES FINAIS

G1 e G2 foram avaliados como catalisadores na metátese de olefinas do AC e ACM, por 24h a 50 °C, tendo como a principal variável de sistema a proporção Ru:substrato; de 1:10 e 1:1 mol. Os resultados indicaram que o impedimento estérico dos ligantes ancilares PCy₃ e NHC conduziram à formação de dois diferentes produtos, 1,5-difenil-pent-2-eno para G1 e estilbeno para G2 com AC. O maior ângulo de cone do NHC impediu a continuidade das sucessivas reações de metátese, levando à formação do estilbeno, um dímero menor que o 1,5-difenil-pent-2-eno.

Na proporção Ru:AC de 1:1 mol, G1 apresentou maior rendimento que G2, base para a proposta de um mecanismo de caráter associativo. Já na proporção de 1:10 mol, o efeito eletrônico sinérgico NHC→Ru→AC foi preponderante em relação ao efeito estérico. Nas reações com ACM, pôde-se concluir que houve a formação de dupla coordenação do substrato com o metal, pela ligação olefínica e pelo oxigênio do grupo C=O, dificultando de maneira geral a metátese. E, corroborando com os dados de AC, o maior impedimento estérico de G2 dificultou a dupla coordenação, levando assim a maior atividade deste catalisador em relação a G1 na metátese de ACM.

REFERÊNCIAS

1. SANTOS, A. G. **Produtos da química fina através da metátese de propenilbenzenos de origem vegetal empregando catalisadores rutênio-alquilideno**. 2017. 183 f. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.
2. VON HOLLEBEN, M. L. A.; CALCAGNO, C. I. W.; MAULER, R. S. Métodos para a hidrogenação de ligações olefínicas em polímeros. **Quím. Nova**. v.22, n.2, 1999
3. MATOS, J. M. E; BATISTA, N. C.; CARVALHO, R. M.; SANTANA, S. A. A.; PUZZI, P. N.; SANCHES, M.; LIMA-NETO, B. S. Metátese de olefinas no Brasil: -"BRAZIL IS ROMPING IT!". **Química Nova**, v. 30, p. 431-435, 2007.
4. SABO-ETIENNE, S.; GRELLIER, M. Ruthenium: Inorganic & Coordination Chemistry. In: (Ed). **Encyclopedia of Inorganic Chemistry**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006, p. 1–22
5. CECCANTI, A.; DIVERSI, P.; INGROSSO, G.; LASCHI, F.; LUCHERINI, A.; MAGAGNA, S.; ZANELLO, P. Electron Transfer Catalysis in the Activation of C-H Bonds by Ruthenium Complexes. **J. Organom. Chem.**, v.526, n. 2, p. 251,1996.
6. BARUWATI, B.; POLSHETTIWAR, V.; VARMA, R. S. Magnetically recoverable supported ruthenium catalyst for hydrogenation of alkynes and transfer hydrogenation of carbonyl compounds. **Tetrahedron Letters**,v. 50, p.1215, 2009.
7. SHRIVER, D. F., ATKINS, P. W., **Química Inorgânica**, 4ª Ed. Bookman: Porto Alegre, 2008
8. CRABTREE, R. H.; MINGOS, D.M.P. Comprehensive organometallic chemistry III, **Elsevier**, p.119, 2007
9. BUFFON, R.; Catálise por Compostos de Coordenação. **Chemkeys**, v. 1, p. 1-42, 2009.
10. RODRIGUES, C. **Estudo sobre o mecanismo de reações de hidrogenação em complexos do tipo $[RuCl_2(P)_2(N)_2]$ [(P)₂= momo ou bifosfina; N= piridina ou derivados]**. 2010. 129f. (Dissertação Mestrado). Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, São Carlos, 2010.

- 11.FREDERICO, D.; BROCKSOM, U.; BROCKSOM, T. J. A reação de metátese de olefinas: reorganização e ciclização de compostos orgânicos. **Química Nova**, v. 28, p. 692-702, 2005.
- 12.HOVEYDA, A. H.; ZHUGRALIN, A. R. The remarkable metal-catalysed olefin metathesis reaction. **Nature**, v. 450, p. 243-251, 2007.
- 13.VERHÉ R. Scope and Modification for Non- food Applications. In: (Ed.). **Renewable Bioresources** : Wiley, 2004, p. 208-250.
14. MALACEA R, DIXNEUF PH. Great Challenges in Synthesis, Catalysis and Nanotechnology. In: (Ed.). **Green Metathesis Chemistry**: Springer, 2010, p. 185- 206
- 15.ISLAM, M. R.; BEG, M. D. H.; JAMARI, S. S. Development of vegetable oil based polymers. **J. Appl. Polym. Sci.**,v.131, p.40787–40799, 2014
- 16.BIERMANN, U.; BORNSCHEUER, U.; MEIER, M.A.R.; METZGER, J.O.; SCHÄFER, H.J. Oils and fats as renewable raw materials in chemistry. **Angew. Chemie Int.** v. 18, n.17, p. 3854-3871, 2011
- 17.ESPINOSA, L.M.; MEIER, M.A.R. Plant oils: The perfect renewable resource for polymer science?!. **European Polymer Journal.** v. 47, n. 5, p. 837- 852, 2011
- 18.SWIFT, K. A. D. Catalytic transformations of the major terpene feedstocks. **Topics in Catalysis.** v.27, p. 143-155, 2004
- 19.BORRÉ, E.; DINH, T.H.; CAIJO, F.; CRÉVISY, C.; MAUDUIT, M. Terpenic compounds as renewable sources of raw materials for cross-metathesis. **Synthesis.** p. 2125–2130, 2011
- 20.NOGUEIRA, R. C.; DE CERQUEIRA, H. F.; SOARES, M. B. P. Patenting bioactive molecules from biodiversity: the Brazilian experience. **Expert Opinion on Therapeutic Patents**, v.20, n. 2, p. 145–157, 2010
- 21.RANASINGHE, P.; PIGERA, S.; PREMAKUMARA, G.A.; GALAPPATHTHY, P.; CONSTANTINE, G.R.; KATULANDA, P. Medicinal properties of ‘true’ cinnamon (*Cinnamomum Zeylanicum*): a systematic review. **BMC Complement Altern Med.** v.13, p.275, 2013
- 22.ZUCCA, P.; LITTARRU, M.; RESCIGNO, A.; SANJUST, E. Cofactor recycling for selective enzymatic biotransformation of cinnamaldehyde to cinnamyl

- alcohol. **Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry**. v.73, n. 5, p. 1224–6, 2009
23. TRNKA, T.M.; GRUBBS, R. H., The development of $L_2X_2Ru=CHR$ olefin metathesis catalysts: an organometallic success story. **Accounts of Chemical Research**, v.34, p.18, 2001
24. BUCHMEISER, M. R. Homogenous metathesis polymerization by well-defined group VI and group VIII transition metal alkylidenes: fundamentals and applications in the preparation of advanced materials. **Chemical Reviews**, v. 100, p. 1565, 2000.
25. FÜRSTNER, A. Olefin metathesis and beyond. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 39, p. 3013-3043, 2000
26. IVIN, K. J.; MOL, J. C.; Olefin metathesis and metathesis polymerization, **Academic Press**. New York, 1997
27. GRUBBS, R. H. Olefin Metathesis. **Tetrahedron**, v. 60, p. 7117, 2004
28. CHAUVIN, Y. Olefin metathesis: the early days (Nobel lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, p. 3740-3747, 2006
29. NGUYEN, S. T.; ZILLER, W.; GRUBBS, R. H. Synthesis and activities of new single- component, ruthenium- based olefin methatesis catalysts. **J. Am. Chem. Soc.** v.115, p. 9858, 1993
30. EVERING, B. L.; PETTERS, E. F. **Catalysts and their preparation**. US Pat. 2963447 A, 6 dez, 1960
31. BANKS, R. L.; BAILEY, G. C. Olefin Disproportionation. A new catalytic process. **Industrial e Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 3, p. 170–173, 1964.
32. GRUBBS, R. H. Olefin-metathesis catalysts for the preparation of molecules and materials (Nobel Lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, p. 3760-3765, 2006.
33. JEAN-LOUIS HÉRISSON, P.; CHAUVIN, Y. Catalyse de transformation des oléfines par les complexes du tungstène. II. Télomérisation des oléfines cycliques en présence d'oléfines acycliques. **Die Makromolekulare Chemie**, v. 141, n. 1, p. 161-176, 1971

34. KATZ, T. J.; MCGINNIS, J. & HURWITZ, S. Selectivity in the olefin metathesis of unsymmetrically substituted ethylenes. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 98, p.605, 1976
35. CADOT, C.; DALKO, P. I.; COSSY, J.; Olefin isomerization by a ruthenium carbenoid complex Cleavage of allyl and homoallyl groups; **Tetrahedron Lett.**, v.43, p.1839-1841, 2002
36. SCHROCK, R. R. Multiple metal-carbon bonds for catalytic metathesis reactions (Nobel lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, p. 3760-3765, 2006.
37. BEHR A.; NEUBERT P. **Applied Homogeneous Catalysis**: Wiley, New York, 2012
38. CHEN, Y.; ABDELLATIF, M. M.; NOMUR, K. Olefin metathesis polymerization: Some recent developments in the precise polymerizations for synthesis of advanced materials (by ROMP, ADMET). **Tetrahedron**, v.74, p. 619-643, 2018
39. BRAGA, S. D; VIEIRA, V. B; SILVA- NETA, C. V; BATISTA, N. C.; FONSECA, R. L.; LIMA- NETO, B. S; LUZ JR, G. E; SÁ, J.L.S.; Chain Elongation Influence in Copolymerization with Different Diesters of Norbornene 2,3-Dicarboxylic Acid Monomers via ROMP under Air Atmosphere. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 29, n. 6, p. 1344-1348, 2018
40. DERAEDT, C.; D'HALLUIN, C. M; ASTRUC, D., Metathesis Reactions: Recent Trends and Challenges, **Eur. J. Inorg. Chem.**, p. 4881–4908, 2013
41. FONSECA, L.R.; BERGMAN, J.A.; KESSLER, M.R.; MADBOULY, A.S.; LIMA-NETO B.S. Self-Metathesis of 10-Undecen-1-ol with Ru-Amine-Based Complex for Preparing the Soft Segment and Chain Extender of Novel Castor Oil-Based Polyurethanes. **Macromol. Symp.** v.368, p. 30–39, 2016
42. SILVA, C. P.; LIMA, F. 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.
43. KAJETANOWICZ, A.; SYTNICZUK, A.; GRELA, K. Metathesis of renewable raw materials—influence of ligands in the indenylidene type catalysts on self-metathesis of methyl oleate and cross-metathesis of methyl oleate with (Z)-2-butene-1,4-diol diacetate. **Green Chemistry**, v.16, n. 3, p.1579, 2014.

44. MOL, J.C. Applications of olefin metathesis in oleochemistry: an example of green chemistry. **Green Chemistry**, v.4, p. 5-13, 2002
45. MOL, J.C. Catalytic metathesis of unsaturated fatty acid esters and oils: catalytic conversion of renewables. **Topics in Catalysis**, v. 27, p. 97-104, 2004
46. MARVEY, B.B., SEGAKWENG, C. K. AND VOSLOO, M. H. C. Ruthenium Carbene Mediated Metathesis of Oleate-Type Fatty Compounds, **Int. J. Mol. Sci.**, v. 9, p.615-625, 2008
47. VILELA, C.; SILVESTRE, A.J.D.; MEIER, M.A.R. Plant Oil-Based Long-Chain C₂₆ Monomers and Their Polymers. **Macromol. Chem. Phys.**, v. 213, p. 2220–2227, 2012.
48. DUMAS, A.; TARRIEU, R.; VIVES, T.; ROISNEL, T.; DORCET, V.; BASLÉ, O.; & MAUDUIT, M. A. Versatile and Highly Z-Selective Olefin Metathesis Ruthenium Catalyst Based on a Readily Accessible N-Heterocyclic Carbene. **ACS Catalysis**, v.8, n.4, p.3257–3262, 2018
49. SANFORD, M. S.; LOVE, J. A.; GRUBBS, R. H. Mechanism and Activity of Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, p. 6543-6554, 2001.
50. GRUBBS, R. H. **Handbook of metathesis**. New York: Wiley, 2003. v. 3
51. FONSECA, L.R. **Síntese de amino- complexos de rutênio e suas aplicações como catalisadores em reações de metátese: polimerizações via metátese por abertura de anel, metátese cruzada e autometátese**. 2016. Tese (Doutorado em Química Analítica e Inorgânica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.
52. SÁ, J. L.S. **Efeitos eletrônicos e estéricos de Ligantes Ancilares: Relação Estrutura-Reatividade em Complexos do Tipo [RuCl₂(PPh₃)_x(amina)_y] para Polimerização de Olefinas via Metátese**. 2011. 105f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
53. FRENZEL, U.; NUYKEN, O. Ruthenium- based metathesis initiators Development and use in ring- opening metathesis polymerization. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer**, v. 40, n. 17, p.2895-2916, 2002.

54. BIELAWSKI, C. W.; GRUBBS, R. H. Living ring-opening metathesis polymerization. **Progress in Polymer Science**, v.32, p. 1- 29, 2007
55. MATOS, J. M. E; BATISTA, N. C.; CARVALHO, R. M.; SANTANA, S. A. A.; PUZZI, P. N.; SANCHES, M.; LIMA-NETO, B. S. Metátese de olefinas no Brasil: -"BRAZIL IS ROMPING IT!". **Química Nova**, v. 30, p. 431-435, 2007.
56. SCHROCK, R. R.; MURDZEK, J. S.; BAZAN, G.C.; ROBBINS, J.; DIMARE, M.; O' REGAN, M. Synthesis of molybdenum imido alkylidene complexes and some reactions involving acyclic olefins. **Journal of the American Chemical Society**, v. 112, n. 10, p. 3875- 3886, 1990
57. BURDETT, K.A; HARRIS, L. D.; MARGL, P.; MAUGHON, B. R.; MOKHTAR-ZADEH, T.; SAUCIER, P. C.; WASSERMAN, E.P. Renewable Monomer Feedstocks via Olefin Metathesis: Fundamental Mechanistic Studies of Methyl Oleate Ethenolysis with the First-Generation Grubbs Catalyst. **Organometallics**. v.23, p. 2027-2047, 2004
58. RARD, J. A. Chemistry and thermodynamics of ruthenium and some of its inorganic compounds and aqueous species. **Chemical Reviews**, v. 85, n. 1, p. 1-39, 1985.
59. 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. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, p. 58-71, 2000.
60. HONG, SOON HYEOK; et al. Decomposition of ruthenium olefin metathesis catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 25, p. 7961-7968, 2007.
61. GRANDNER, J. M.; SHAO, H., GRUBBS, R. H.; LIU, P.; HOUK, K. N. Origins of the Stereoretentive Mechanism of Olefin Metathesis with Ru-Dithiolate Catalysts. **The Journal of Organic Chemistry**, v.82, n.19, p.10595-10600, 2017
62. DINGER, M. B.; MOL, J. C. Degradation of the First-Generation Grubbs Metathesis Catalyst with Primary Alcohols, Water, and Oxygen. Formation and Catalytic Activity of Ruthenium(II) Monocarbonyl Species. **Organometallics**, v.22, n. 5, p.1089-1095, 2003

63. GÜSTEN, H; KLASINC, L; MARSEL, J.; MILIVOJEVIC, D. A comparative study of the mass spectra of stilbene and fluorene. **Organic Mass Spectrometry**, v. 6, p. 175 - 178, 1972
64. GÜSTEN, H; KLASINC, L; KRAMER, V.; MARSEL, J. Mass spectra of monosubstituted trans-stilbenes. **Organic Mass Spectrometry**, v. 8, p. 323-334, 1974

