



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



**REAÇÕES EM TANDEM PARA A PRODUÇÃO DE OLEFINAS LEVES
A PARTIR DE OLEFINAS DE MAIOR PESO MOLECULAR**

Dissertação de Mestrado

Leonildo Alves Ferreira

Orientador: Prof. Dr. Henri Stephan Schrekker

Porto Alegre, Janeiro de 2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LEONILDO ALVES FERREIRA

**REAÇÕES EM TANDEM PARA A PRODUÇÃO DE OLEFINAS LEVES
A PARTIR DE OLEFINAS DE MAIOR PESO MOLECULAR**

Dissertação apresentada como requisito parcial para
a obtenção do grau de Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Henri Stephan Schrekker

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre Abril/2010 e Janeiro/2012, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Henri Stephan Schrekker. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Antônio Luiz Braga

Prof. Dr. Diogo Seibert Lüdtke

Profª. Dra. Griselda L. B. Galland

Prof. Dr. Henri S. Schrekker

Leonildo Alves Ferreira

'Não alcançamos a liberdade buscando liberdade, mas sim a verdade. A liberdade não é um fim, mas uma consequência.'

Leon Tolstói

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Henri Stephan Schrekker pela oportunidade de realizar este projeto no TECNOCAT e pela confiança dedicada;

À minha família pelo apoio, ensinamentos e compreensão;

Aos colegas de laboratório pelos bons momentos compartilhados, Marcos, Marcius, Renato, Cláudia, Rômulo, Bruno, Luiza, Giulia, Juanita, Henrique, Ricardo, Martin e especialmente Priscilla pela constante troca de idéias e “cafés da Física”;

Aos professores e funcionários do Instituto de Química da UFRGS, pelos ensinamentos prestados;

Aos professores Antônio Luiz Braga e Adriano Lisboa Monteiro pela participação na banca de qualificação e pelas contribuições fornecidas;

À CAPES, pela bolsa de estudos concedida;

Aos meus antigos professores do UNIFEG pelo grande incentivo, especialmente para Profa. Dra. Ana Paula Duarte Selegim, Profa. Dra. Denise Osiro e Profa. Dra. Julieta Adriana Ferreira;

E a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram com o desenvolvimento deste projeto.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	v
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE ESQUEMAS	x
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE ABREVIATURAS	xiii
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvii
1 INTRODUÇÃO	01
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
2.1 REAÇÕES EM TANDEM	04
2.1.1 Reações em tandem do tipo ortogonal	06
2.1.2 Reações em tandem do tipo auto-tandem	08
2.1.3 Reações em tandem do tipo assistida	11
2.2 METÁTESE DE OLEFINAS	12
2.2.1 Histórico e catalisadores de metátese	14
2.2.2 Mecanismo	18
2.2.3 Algumas aplicações da metátese de olefinas	20
2.3 ISOMERIZAÇÃO DE OLEFINAS	24
2.3.1 Isomerização de olefinas por catalisadores de metátese	26
2.4 BIORREFINARIAS	29
3 PARTE EXPERIMENTAL	31
3.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS	31
3.1.1 Materiais	31
3.1.2 Purificação dos óleos de oliva e soja	32
3.2 ISOMERIZAÇÃO/METÁTESE DE 1-OCTENO EM TANDEM	33
3.2.1 Sistema aberto	33
3.2.2 Sistema fechado	34
3.2.3 Sistema com captura dos produtos voláteis	35
3.3 ETENÓLISE DE ÓLEO DE OLIVA	35
3.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS E ESPECTROSCÓPICAS	36

3.4.1 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogenio - RMN- ¹ H	36
3.4.2 Cromatografia Gasosa acoplada à espectrometria de massas - GC-MS	36
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1 ISOMERIZAÇÃO/METÁTESE DE 1-OCTENO EM TANDEM	39
4.1.1 Sistema aberto	39
4.1.2 Sistema fechado	43
4.1.3 Sistema com captura dos produtos voláteis	48
4.2 ETENÓLISE DE ÓLEO DE OLIVA	52
5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	59
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60
Anexo A	64

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Catalisadores de metátese de olefinas	02
Figura 2 - Alguns catalisadores de metátese	14
Figura 3 - Tolerância a grupos funcionais de catalisadores de metátese de Titânio, Tungstênio, Molibdênio e Rutênio	17
Figura 4 - Estrutura da trioleína	22
Figura 5 - Catalisador desenvolvido por Forman e colaboradores (2006) ³² e aplicado para a auto-metátese e etenólise de oleato de metila	22
Figura 6 - Estrutura geral de um triglicerídeo (As cadeias laterais 'R' são as mais comuns)	30
Figura 7 - Reator Parr modelo 4843 usado nas reações em sistema fechado	31
Figura 8 - Catalisadores utilizados neste projeto	32
Figura 9 - Sistema usado para as reações de isomerização/metátese em tandem	34
Figura 10 - Sistema usado para captura dos produtos voláteis formados durante as reações de isomerização/metátese em tandem	35
Figura 11 - Fator de resposta vs número de carbonos com mesitileno como padrão interno	38
Figura 12 - Distribuição de produtos após reações de isomerização e metátese em tandem de 1-octeno. (a) 50 °C (em mol/L); (b) 100 °C (em mol/L)	41
Figura 13 - Distribuição de produtos após reações de isomerização e metátese em tandem de 1-octeno. (a) 50 e 100 °C (concentração relativa após 12 h); (b) diferença de concentração dos produtos obtidos a 50 e 100 °C	42
Figura 14 - Cromatograma típico dos produtos obtidos nas reações de isomerização e metátese de 1-octeno em tandem utilizando os catalisadores HG-2 e [RuH]	43
Figura 15 - Concentrações de produtos após reações de isomerização e metátese em tandem de 1-octeno em diferentes temperaturas e após diferentes tempos reacionais. (a) 50 °C; (b) 100 °C e (c) 150 °C	45
Figura 16 - Cromatograma típico dos produtos obtidos nas reações de isomerização e metátese de 1-octeno em tandem utilizando os catalisadores G-2 e [RuH]	46
Figura 17 - Isomerização de 1-octeno a 150 °C utilizando o catalisador $\text{RuClH}(\text{CO})(\text{PPh})_3$ [RuH]	47

Figura 18 - Comparação das concentrações dos produtos obtidos somente com o catalisador de metátese G-2 e pelos catalisadores de isomerização [RuH] e de metátese G-2 em tandem de 1-octeno após 3 e 6 horas de reação à 150 °C	47
Figura 19 - Concentrações de produtos após reações de isomerização e metátese em tandem de 1-octeno em diferentes temperaturas com remoção dos produtos voláteis, utilizando o catalisador G-2 para efetuar ambas as reações; tempo reacional = 3 h. (a) 100 °C; (b) 150 °C	49
Figura 20 - Concentrações de produtos após reações de isomerização e metátese em tandem de 1-octeno em diferentes temperaturas com remoção dos produtos voláteis utilizando os catalisadores de Grubbs de segunda geração G-2 e o catalisador [RuH] para efetuar ambas as reações. (a) 100 °C; (b) 150 °C	51
Figura 21 - Cromatograma típico dos produtos obtidos nas reações de isomerização e metátese de 1-octeno em tandem utilizando os catalisadores HG-2 e [RuH] . (a) produtos não removidos; (b) cromatograma típico dos produtos voláteis	52
Figura 22 - Espectro de RMN- ¹ H do óleo de oliva com os respectivos assinalamentos dos sinais para uso no cálculo da massa molecular	64
Figura 23 - Sinais característicos de olefinas internas e terminais usados para calcular a conversão das reações de etenólise por RMN- ¹ H	66

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 - Representação genérica da reação de metátese de olefinas	01
Esquema 2 - Fluxograma para classificação de processos <i>one-pot</i> que envolvem várias transformações catalíticas sequenciais proposto por Fogg e Santos (2004)	05
Esquema 3 - Isomerização alílica/metátese de fechamento de ciclo em tandem catalisadas por paládio/fosfina e benzilidenos de rutênio	06
Esquema 4 - Exemplo geral de reação em tandem do tipo ortogonal	07
Esquema 5 - Estratégia geral para a produção de polietileno ramificado a partir de reações de oligomerização e polimerização de etileno em tandem adotado por Casagrande Jr (2004)	07
Esquema 6 - Síntese de lactonas e lactóis a partir de reações em tandem de metátese e hidrogenação	08
Esquema 7 - Ilustração esquemática de reações catalíticas do tipo auto-tande	09
Esquema 8 - Isomerização/hidroboração de oleato de metila em um processo catalítico do tipo auto-tandem	10
Esquema 9 - Síntese de 1-metileno-indenos a partir de reações auto-tandem entre 1-(2,2-dibromovinil)-2-alquenilbenzenos e ácidos arilborônicos	10
Esquema 10 - Estratégia sintética adotada por You e colaboradores (2010) para a síntese de derivados da 1-benzazepina utilizando reações catalíticas do tipo auto-tandem	
Esquema 11 - Esquema geral das reações catalíticas em tandem do tipo assistida	12
Esquema 12 - Síntese de alquenil-ciclopropanos a partir de metátese enílica e ciclopropanação via reações em tandem do tipo assistida	12
Esquema 13 - Tipos de reações de metátese	13
Esquema 14 - Alguns dos importantes avanços para o desenvolvimento da metátese de olefinas	15
Esquema 15 - Mecanismo via metal-alquilideno proposto por Chauvin para a reação de metátese de olefinas	16
Esquema 16 - Mecanismo da metátese de olefinas catalisada por complexos alquilidênicos de rutênio	19
Esquema 17 - Aspectos gerais da reação de metátese catalisada por complexos de rutênio do tipo Grubbs	20

Esquema 18 - Utilização do catalisador de Hoveyda-Grubbs de segunda geração suportado em líquido iônico na metátese de fechamento de ciclo de dienos di-, tri- e tetra- substituídos e de eninos	21
Esquema 19 - Esquema geral do processo SHOP	24
Esquema 20 - Mecanismo via hidreto de isomerização de olefinas	25
Esquema 21 - Mecanismos alílico de isomerização de olefinas	26
Esquema 22 - Mecanismo proposto por Nolan e Prunet (2002) para explicar a isomerização promovida pelo catalisador de metátese 6	28
Esquema 23 - Influência do solvente na isomerização de dienos promovida pelo catalisador 6 observada por Nolan e Prunet (2002)	29
Esquema 24 - Possíveis rotas para a obtenção de olefinas com diferentes números de carbonos a partir de reações de isomerização e metátese de 1-octeno em tandem	40
Esquema 25 - Possíveis reações de metátese efetuadas por metilideno e alquilidenos de rutênio (A e B , respectivamente) em um sistema contendo etileno como uma das olefinas	55

LISTA DE TABELAS

Tabela I - Teor de ácidos graxos de alguns óleos vegetais.....	30
Tabela II - Influência da pressão de etileno na etenólise de óleo de oliva.....	54
Tabela III - Influência do tempo na etenólise de óleo de oliva.....	56
Tabela IV - Influência do catalisador na etenólise de óleo de oliva.....	57

LISTA DE ABREVIATURAS

AcO: Acetato

ADMET: Metátese de dienos acíclicos (do inglês: *Acyclic Diene Metathesis*)

ATRP: Polimerização Radicalar via Transferência de Átomos (do inglês: *Atom Transfer Radical Polymerization*)

Cat.: Catalisador

CM: Metátese Cruzada (do inglês: *Cross Metathesis*)

Coe: cicloocteno

Cy: Ciclohexil

DABCO: 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano

dba: dibenzoazilidenoacetona

DCE: 1,2-dicloroetano

DME: dimetil éter

dppe: 1,2-bis(difenilfosfino)etano

EM: Metátese Enírica (do inglês: *Enyne Metathesis*)

FID: Detector de Ionização em Chama (do inglês: *Flame Ionization Detector*)

GC-MS: Cromatografia Gasosa acoplada com Espectrometria de Massas (do inglês: *Gas Chromatography-Mass Spectrometry*)

I: índice de iodo

IMes: 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazol-2-ilideno

MAO: Metilaluminoxano

NHC: Carbeno heterocíclico nitrogenado (do inglês *Nitrogenated Heterocyclic Carbene*)

OCT: Tecnologia para conversão de olefinas (do inglês: *Olefin Conversion Technology*)

PCy₃: Triciclohexilfosfina

PI: padrão interno

PPh₃: trifenilfosfina

RCM: Metátese de fechamento de ciclo (do inglês: *Ring Closing Metathesis*)

ROMP: Polimerização via metátese de abertura de ciclo (do inglês: *Ring Opening Metathesis Polymerization*)

ROCM: Polimerização via metátese de abertura de ciclo e metátese cruzada (do inglês: *Ring Opening-Cross Metathesis*)

RMN-¹H: Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

SHOP: *Shell Higher Olefin Process*

ta.: Temperatura ambiente

THF: tetraidrofurano

TMA: Trimetilalumínio

RESUMO

Neste trabalho, realizou-se reações de metátese e isomerização em tandem, utilizando 1-octeno como substrato, com o objetivo de obter olefinas de baixo peso molecular. Além disso, estudou-se também a etenólise de óleo de oliva em baixas pressões de etileno (1-4 bar), visando a posterior utilização dos produtos obtidos, olefinas terminais, em reações de isomerização e metátese em tandem.

Nas reações de isomerização e metátese em tandem de 1-octeno utilizou-se os catalisadores de Grubbs de segunda geração **G-2**, o catalisador de Hoveyda-Grubbs de segunda geração **HG-2** e o catalisador de isomerização $\text{RuClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ [**RuH**] em três sistemas diferentes e à diferentes temperaturas. Em todos os sistemas obteve-se uma distribuição de produtos com diferentes números de carbonos, indicando que, em todos os casos, as reações de isomerização e metátese ocorreram.

No primeiro sistema, utilizou-se os catalisadores **HG-2** e [**RuH**] à 50 e 100 °C, em um fluxo de argônio. Neste sistema, observou-se que com o aumento da temperatura, a concentração de todos os produtos diminuiu, indicando que o aumento da temperatura favorece a remoção dos produtos voláteis, deslocando a distribuição dos produtos para a formação destes.

No segundo sistema, utilizou-se os catalisadores **G-2** e [**RuH**] à 50, 100 e 150 °C, e a reação foi realizada em um reator Parr. Neste sistema, não se observou uma diminuição da concentração dos produtos com o aumento da temperatura. Os resultados obtidos neste sistema, indicam haver uma certa incompatibilidade entre os catalisadores utilizados. Entretanto, uma distribuição de produtos característica de reações de isomerização e metátese em tandem foi obtida, mostrando que ambas as reações ocorreram. Desta forma, verificou-se, em separado, se à 150 °C ambos os catalisadores permaneciam ativos. Os resultados obtidos mostraram nesta temperatura, somente o catalisador de metátese **G-2** efetua as duas transformações.

No terceiro sistema, utilizou-se os catalisadores **G-2** sozinho ou os catalisadores **HG-2** e [**RuH**] para efetuar reações em tandem com a captura dos produtos voláteis formados, a 100 e 150 °C. Melhores resultados foram obtidos com os catalisadores **HG-2** e [**RuH**] a 150 °C.

Por fim, estudou-se a etenólise de óleo de oliva em baixas pressões de etileno catalisada pelos catalisadores de Grubbs de primeira **G-1** e segunda geração **G-2**, e catalisador de Hoveyda-Grubbs de segunda geração **HG-2** em pressões de etileno de 1 a 4 bar, por períodos de 0,5 a 3 horas, a 50 °C. Conversões de até 70 %, calculadas por RMN-¹H, foram obtidas. Dentre os catalisadores estudados, **G-1** e **G-2** resultaram em praticamente a mesma conversão, enquanto que **HG-2** resultou em uma conversão significativamente menor. Em relação ao tempo reacional, obteve-se conversões de 50 % após 0,5 h de reação. O aumento do tempo de reação para 2,0 h resultou em um ligeiro aumento de conversão de 61 %. Estudou-se ainda a influência da utilização de óleo não purificado e de óleo de soja (purificado). Resultados significativamente inferiores em relação aqueles encontrados com óleo de oliva purificado foram obtidos.

ABSTRACT

In this work, tandem isomerization and metathesis reactions were performed using 1-octene as substrate in order to obtain low molecular weight olefins. In addition, the ethenolysis of olive oil at low ethylene pressures (1-4 bar) were also studied with the aim to use the products, terminal olefins, in tandem isomerization and metathesis reactions.

In the 1-octene tandem isomerization and metathesis reactions the Grubbs **G-2** and Hoveyda-Grubbs **HG-2** second generation catalysts and isomerization catalyst RuClH(CO)(PPh₃)₃ [**RuH**] were used in three systems at different temperatures. In all systems, a product distribution with different carbon numbers were obtained, indicating that in all cases, both isomerization and metathesis reactions occurred.

In the first system, the catalysts **HG-2** and [**RuH**], at 50 and 100 °C were applied, under an argon flow. In this system, the higher temperature decreased the concentration of all products, indicating that the temperature increase favored the removal of volatile products and this shifted the product distribution to the formation of the volatile products.

In the second system the catalysts **G-2** and [**RuH**] were used at 50, 100 and 150 °C, and the reaction was performed in a Parr reactor. In this system, the concentration of products did not decrease with the increase of the temperature. The results obtained with this system indicated that there is some level of incompatibility between the catalysts used. However, a product distribution characteristic for tandem isomerization and metathesis reactions was obtained, showing that both reactions occurred. Besides that, both catalysts remained active when used individually at 150 °C. Interestingly, only the metathesis catalyst **G-2** can perform both transformation at 150 °C in the same way when the two catalysts **G-2** and [**RuH**] are used.

In the third system, only catalyst **G-2** or both catalysts **HG-2** and [**RuH**] were used to perform tandem reactions, together with the capture of volatile products formed at 100 and 150 °C. The best results were obtained with the catalysts **HG-2** and [**RuH**] at 150 °C.

Finally, the olive oil ethenolysis at low pressures of ethylene catalyzed by first **G-1** and second **G-2** generation Grubbs catalysts, and second generation Hoveyda-Grubbs catalyst **HG-2** at ethylene pressures ranging from 1 to 4 bar was studied at 50 °C for periods of 0,5 to 3 hours. Conversions of up to 70 % determined by ¹H-NMR, were obtained. Among the catalysts studied, **G-1** and **G-2** displayed almost the same conversion, whereas **HG-2**

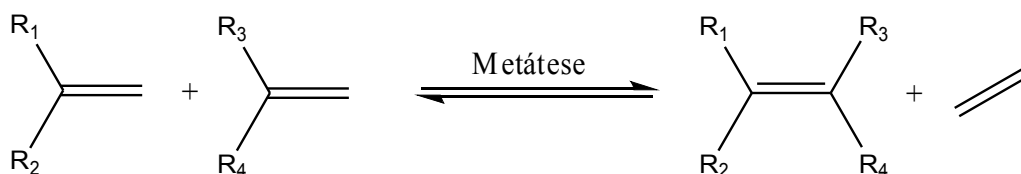
displayed a significantly lower conversion. Regarding the reaction time, a conversion of 50% was obtained after 0.5 h. The increase of the reaction time to 2.0 h resulted in a slightly improved conversion of 61 %. Both unpurified olive oil and purified soybean oil resulted in significantly inferior conversions.

1 INTRODUÇÃO

Olefinas constituem uma das matérias-primas básicas da indústria petroquímica, sendo os precursores para a produção de uma ampla gama de materiais de grande importância social e econômica. O mercado global de olefinas em 2008 foi de 178,61 milhões de toneladas e calcula-se que em 2020 este mercado atinja 267,92 milhões de toneladas^{1,2}.

Atualmente, olefinas são principalmente obtidas a partir de componentes do petróleo via craqueamento ou desidrogenação de alcanos. Devido à escassez no futuro e aos prejuízos ambientais relacionados ao petróleo é crescente a busca pela substituição de produtos derivados de origem fóssil por matérias-primas provenientes de fontes renováveis ou resíduos³. A utilização destes materiais contribui para o desenvolvimento das biorrefinarias.

Nos últimos anos, a reação de metátese de olefinas tem despertado grande interesse como uma estratégia versátil para formação de ligações carbono-carbono. Intitulada por Calderon e colaboradores em 1967, a reação de metátese de olefinas é uma reação reversível que consiste na redistribuição das ligações duplas carbono-carbono (Esquema 1), catalisada por um metal de transição⁴. Atualmente, os trabalhos envolvendo reações de metátese utilizam complexos metálicos de rutênio como catalisador. Dentre os principais catalisadores (Figura 1) estão os catalisadores de Grubbs de primeira geração **G-1** e os catalisadores de Grubbs **G-2** e Hoveyda-Grubbs **HG-2** de segunda geração.



Esquema 1 - Representação genérica da reação de metátese de olefinas.

Devido à grande versatilidade das reações de metátese, uma variação nas condições reacionais e nos substratos possibilita a síntese de produtos com grande importância para a química fina e o desenvolvimento de materiais⁵. Industrialmente uma das aplicações das reações de metátese é no processo SHOP (*Shell Higher Olefin Process*).

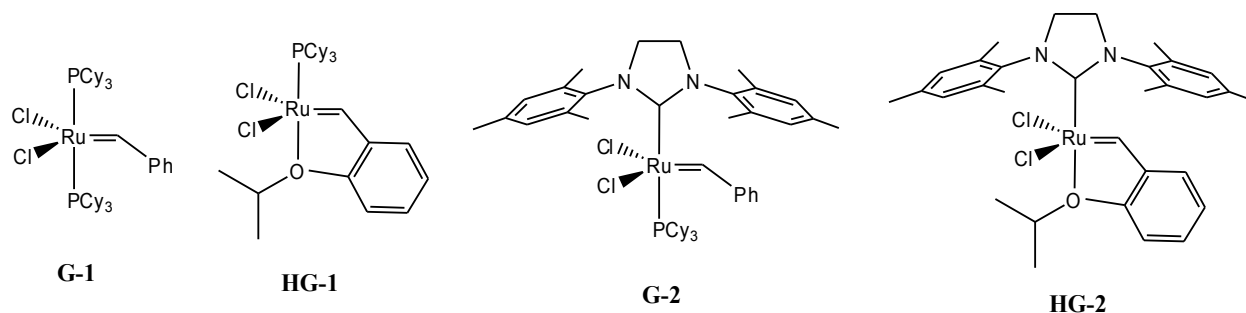


Figura 1- Catalisadores de metátese de olefinas.

O processo SHOP consiste na obtenção de olefinas de 10 a 14 carbonos a partir de reações de oligomerização, isomerização e metátese^{6,7}. Inicialmente etileno é oligomerizado por um complexo do tipo NiP[^]O, resultando em olefinas terminais de diversos pesos moleculares. Em seguida, as olefinas são isomerizadas por um catalisador de Na/K suportado em alumina resultando em uma mistura de olefinas internas. Posteriormente, as olefinas internas sofrem reações de metátese cruzada catalisada por um catalisador de molibdênio suportado em alumina.

Por outro lado, metodologias em tandem* fornecem excelentes táticas por combinar diferentes transformações químicas, simultâneas ou sequenciais, em apenas uma operação utilizando um ou vários catalisadores⁸ e diminuindo as etapas preparativas. Tais metodologias vêm despertando grande interesse em diversas áreas da química. Um processo em tandem particularmente atrativo ocorre quando duas ou mais reações são mediadas pelo mesmo precursor catalítico⁹.

Óleos naturais representam uma das matérias-primas orgânicas renováveis que são atualmente produzidos em grande escala e a conversão destes óleos em matérias-primas para aplicações comerciais é um desafio que tem recebido grande atenção. Uma das estratégias estudadas é a metátese cruzada entre olefinas de baixo peso molecular e óleos vegetais contendo ácidos graxos insaturados ou ésteres insaturados de ácidos graxos¹⁰. Esta estratégia fornece produtos com diversas aplicações industriais como, por exemplo, na indústria de polímeros, tintas, detergentes, entre outras. A utilização de etileno como uma das olefinas na metátese

* De acordo com Fogg e dos Santos (2004), transformações devido à dois ou mais mecanismos catalíticos diferentes são denominadas reações em tandem¹¹.

cruzada é particularmente interessante devido ao seu baixo custo e possibilidade de obtenção a partir de bioetanol.

Com base no acima descrito, este projeto tem como objetivo geral o desenvolvimento de um processo em tandem de metátese e isomerização para a produção de olefinas de baixo peso molecular (C_3 - C_6) a partir de olefinas de maior peso molecular ($< C_8$).

Os objetivos específicos deste projeto são:

- estudar o comportamento térmico dos catalisadores de isomerização e metátese em um sistema em tandem usando 1-octeno como substrato modelo;
- avaliar o comportamento do catalisador de Grubbs de segunda geração na isomerização/metátese de 1-octeno em tandem;
- coletar os produtos voláteis formados durante as reações em tandem de 1-octeno;
- realizar reações de etenólise com óleo de oliva.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 REAÇÕES EM TANDEM

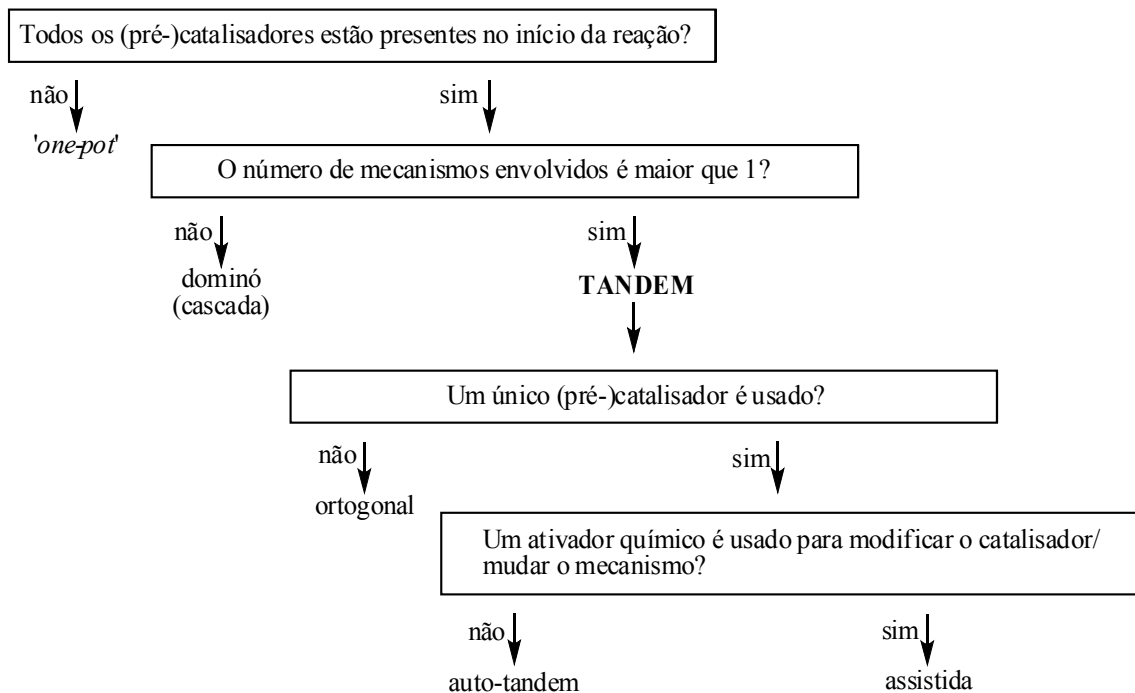
Devido às vantagens oferecidas pelos processos *one-pot* estes têm, ultimamente, despertado grande interesse em diversas áreas da química¹¹. A ocorrência de diversas transformações em um único sistema reacional de forma controlada e previsível pode resultar em estratégias mais econômicas para a síntese de produtos. Custos podem ser reduzidos se as mudanças estruturais que normalmente requerem várias etapas, em que cada etapa envolve tempo, solvente, reagentes e energia, forem realizadas por determinadas condições reacionais compatíveis em uma única etapa¹¹.

Os termos reação dominó, reação em cascada e reação em tandem são comumente usados para designar as várias transformações de um substrato a partir de apenas uma única etapa preparativa (Esquema 2). Fogg e Santos (2004) propõem que a diferenciação de cada um dos tipos de transformações catalíticas *one-pot* seja efetuada a partir da quantidade de mecanismos envolvidos na transformação¹¹. A transformação de um substrato devido a um único mecanismo é denominada reação dominó (até duas transformações) ou reação em cascada (três ou mais transformações). A transformação devido a dois ou mais mecanismos catalíticos diferentes é denominada reação em tandem. As reações em tandem são ainda subdivididas em:

- i) ortogonal, se duas espécies catalíticas estão envolvidas na transformação;
- ii) auto-tandem, se a mesma espécie catalítica efetuar duas transformações mecanisticamente distintas; ou
- iii) assistida, se o catalisador é modificado (ou o mecanismo da reação) devido à presença de um ativador químico (*chemical trigger*).

Metodologias em tandem fornecem excelentes táticas por combinar diferentes processos, simultâneos ou sequenciais, em apenas uma operação utilizando um ou vários catalisadores¹². Diversos catalisadores operando simultaneamente podem diminuir as perdas de tempo e de rendimento devido à isolamento e purificação de intermediários em reações envolvendo diversas

etapas. A geração *in situ* de compostos nocivos com posterior transformação para compostos mais estáveis e menos prejudiciais eliminariam os perigos inerentes associados ao transporte de produtos químicos por longas distâncias¹³.

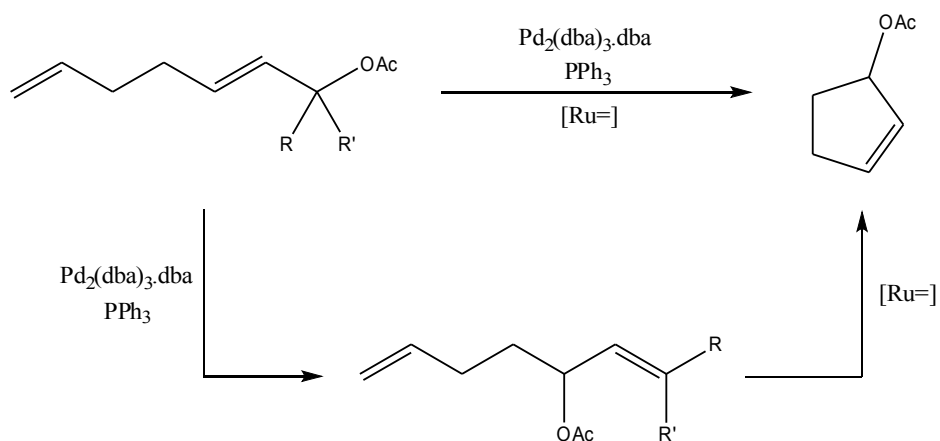


Esquema 2 - Fluxograma para classificação de processos *one-pot* que envolvem várias transformações catalíticas sequenciais proposto por Fogg e Santos (2004)¹¹.

Por outro lado, as limitações das metodologias envolvendo reações catalíticas em tandem incluem a utilização ineficiente dos catalisadores, possíveis interações negativas entre os catalisadores e a possibilidade de que o conjunto de condições não seja ideal para todas as transformações catalíticas¹¹.

Problemas com a compatibilidade entre catalisadores podem ser exemplificados pelos trabalhos de Braddock *et al.*^{14,15}. Na tentativa de efetuar reações de isomerização alílica e de metátese de fechamento de ciclo utilizando paládio/trifenilfosfina e o catalisador de Grubbs de primeira geração em um sistema tandem do tipo ortogonal, os autores observaram que a trifenilfosfina adicionada desativa o catalisador de Grubbs de primeira geração e que a triciclohexilfosfina liberada pelo catalisador de Grubbs envenena o catalisador de paládio.

Entretanto, ao utilizar catalisadores análogos ao de Grubbs que não contêm ligantes triciclohexilfosfina, ambas as reações ocorrem em tandem (Esquema 3).

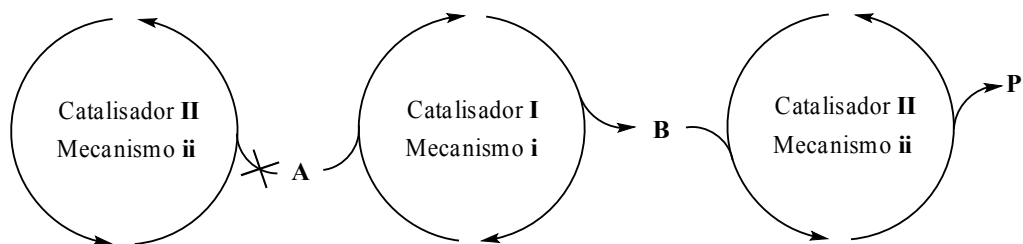


Esquema 3 - Isomerização alílica/metátese de fechamento de ciclo em tandem catalisadas por paládio/fosfina e benzilidenos de rutênio^{14,15}.

2.1.1 Reações em tandem do tipo ortogonal

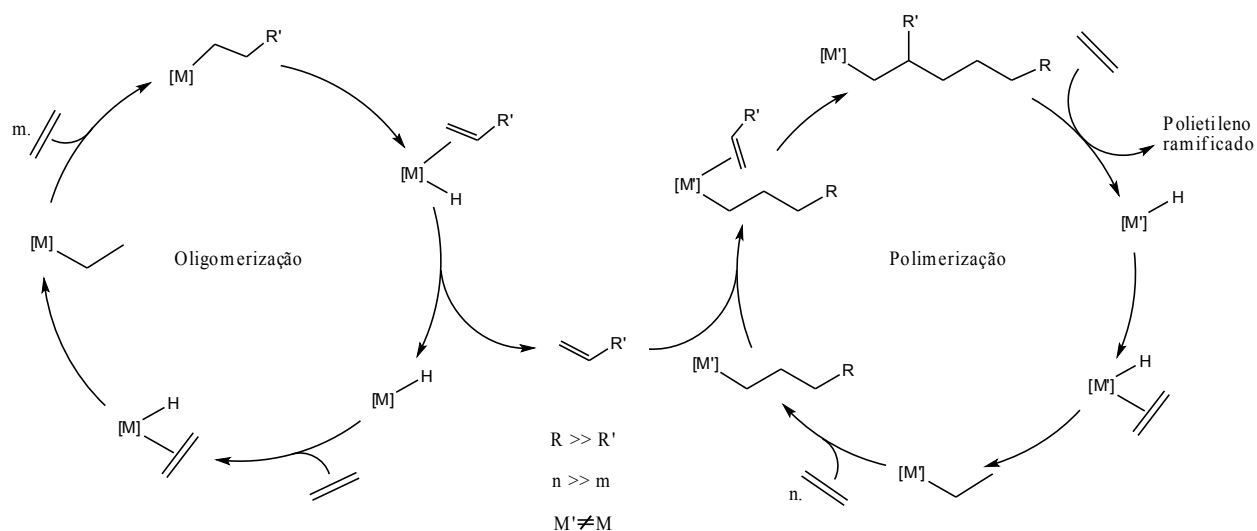
Catálise em tandem do tipo ortogonal (ou concomitante) envolve a ação cooperativa de dois ou mais ciclos catalíticos em uma única etapa preparativa. Em reações em tandem do tipo ortogonal, cada catalisador deve ser compatível com os substratos, intermediários e outros catalisadores e devem também exibir seletividade frente aos diferentes substratos e/ou intermediários presentes no vaso reacional¹³.

De modo geral, um substrato **A** é convertido por um catalisador **I** no intermediário **B** o qual é convertido no produto **P** por um catalisador **II** (Esquema 4). Além disso, o catalisador **B** não é capaz de reagir com o reagente **A**. Se outros reagentes são necessários para que as transformações ocorram, estes devem coexistir com o(s) substrato(s) e com os catalisadores desde o início da reação¹³. Nestas reações, os dois ou mais ciclos operam simultaneamente¹¹.



Esquema 4 - Exemplo geral de reação em tandem do tipo ortogonal^{11,13}.

Casagrande Jr *et al.* (2004)¹⁶ relatam a utilização de um sistema catalítico em tandem consistindo de um precursor catalítico para oligomerização ($\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl} - \text{Tp}^{\text{Ms}} = \text{HB}(3\text{-mesitilpirazolil})_3$) e outro para polimerização (Cp_2ZrCl_2 , - Cp = ciclopentadienil), ambos ativados por MAO/TMA, para a síntese de polímeros ramificados a partir de etileno (Esquema 5). Os autores observaram que o número de ramificações nos produtos obtidos está diretamente relacionado com a razão entre os dois precursores catalítico.

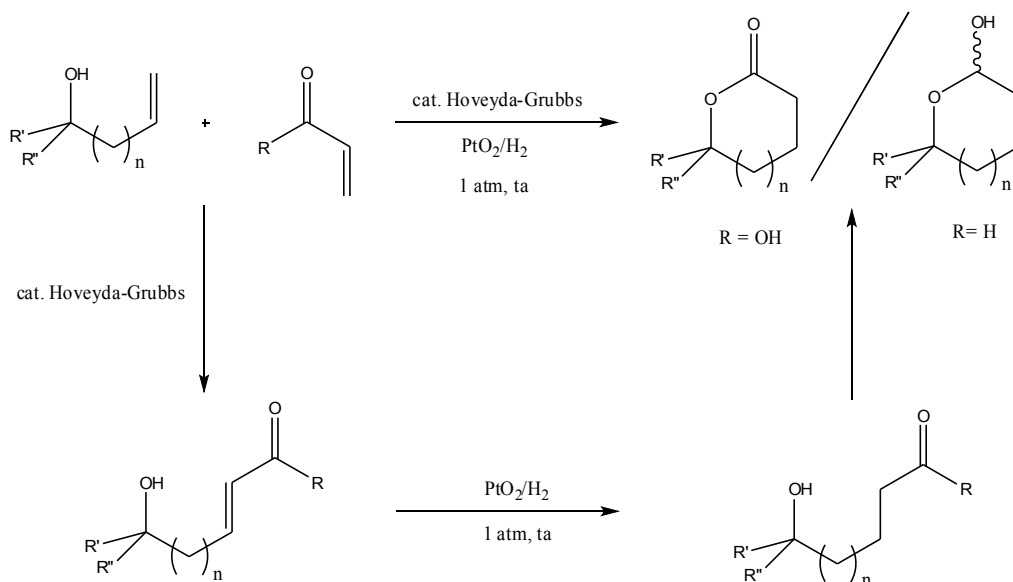


Esquema 5 - Estratégia geral para a produção de polietileno ramificado a partir de reações de oligomerização e polimerização de etileno em tandem adotado por Casagrande Jr (2004)¹⁶.

Diversas reações catalíticas em tandem em que pelo menos uma das etapas consiste em uma reação de metátese são descritas na literatura.

Reações catalíticas de metátese cruzada e hidrogenação em tandem são relatadas por Cossy e colaboradores (2003)¹⁷ para a síntese de lactonas e lactóis substituídos (Esquema 6). A

reação consiste da metátese cruzada entre um álcool secundário alílico ou homoalílico e um composto carbonílico α,β -insaturado, catalisada pelo catalisador de Hoveyda-Grubbs de segunda geração. O produto formado é então hidrogenado por PtO_2/H_2 e posterior condensação leva a formação dos produtos.

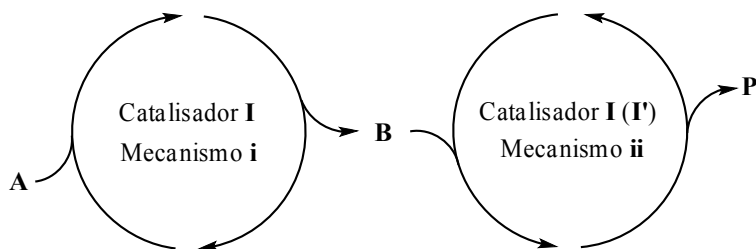


Esquema 6 - Síntese de lactonas e lactóis a partir de reações em tandem de metátese e hidrogenação.

2.1.2 Reações em tandem do tipo auto-tandem

Processos catalíticos do tipo auto-tandem envolvem duas ou mais etapas catalíticas mecanisticamente distintas efetuadas por uma única espécie catalítica. Tais processos são particularmente atrativos uma vez que reduz a quantidade de precursores catalíticos necessários, evitando problemas de compatibilidade¹⁸. Todos os ciclos ocorrem espontaneamente por interação cooperativa entre as várias espécies (substrato, catalisador e outros reagentes quando necessário) presentes desde o início da reação. De modo geral (Esquema 7), o substrato **A** é convertido pelo catalisador **I**, por meio do mecanismo **i**, no produto **B**, o qual serve como substrato para a

transformação catalítica posterior. O substrato/produto **B** é então convertido pelo catalisador **I** ou por uma modificação do catalisador **I** (**I'**), por meio do mecanismo **ii**, no produto **P**¹¹.

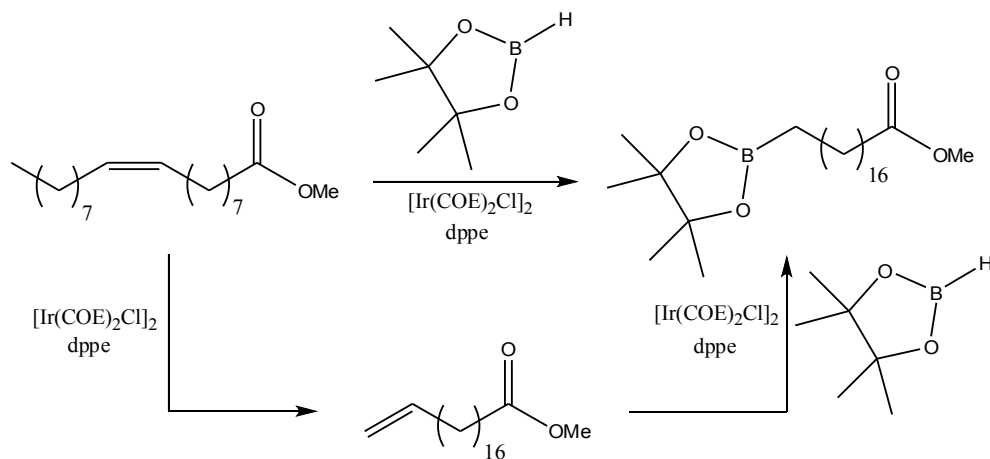


Esquema 7 - Ilustração esquemática de reações catalíticas do tipo auto-tandem¹¹.

Reações envolvendo etapas catalíticas do tipo auto-tandem podem ser difíceis de controlar e processos deste tipo são normalmente responsáveis por reações laterais em catálise. Assim, como em reações em tandem do tipo ortogonal, as condições ideais nem sempre são as mesmas para todas as transformações. Entretanto, quando o balanço apropriado é encontrado, este processo é excepcionalmente eficiente¹¹.

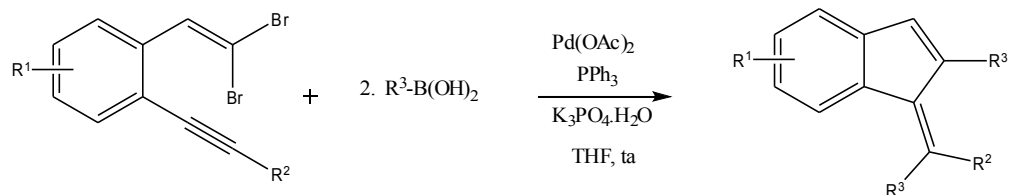
Wooley *et al.* (2006)¹⁹ relatam a utilização do catalisador de Grubbs de primeira geração na síntese de polímeros a partir de reações de polimerização por abertura de ciclo (ROMP) e polimerização radicalar via transferência de átomos (ATRP), entre um derivado do norborneno contendo uma substituição, cuja terminação consiste de um grupo α -bromoisobutirato e metilmetacrilato, em um sistema catalítico do tipo auto-tandem.

Angelici *et al.* (2006)²⁰ utilizam um sistema catalítico do tipo auto-tandem constituído por $[\text{Ir}(\text{Coe})_2\text{Cl}]_2/\text{dppe}$ para a isomerização e hidroboração de oleato de metila com pinacolborano (Esquema 8). De acordo com os autores, a reação de hidroboração é seletiva para olefinas terminais. A conversão em produtos hidroborados foi de 45 %. Demais produtos incluem metil estearato (produto de hidrogenação - 47 %) e outros produtos não identificados.



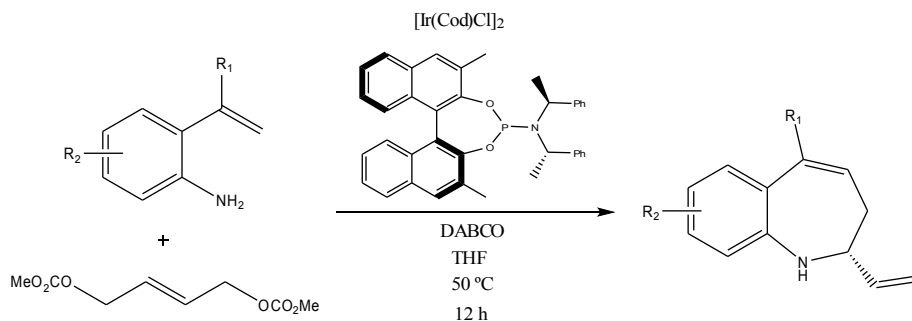
Esquema 8 - Isomerização/hidroboração de oleato de metila em um processo catalítico do tipo auto-tandem²⁰.

Wu e colaboradores (2010)²¹ sintetizaram diversos 1-metileno-indenos (Esquema 9) a partir da reação entre 1-(2,2-dibromovinil)-2-alquenilbenzenos e ácidos arilborônicos, catalizada por paládio em um processo auto-tandem, obtendo rendimentos de até 95 %.



Esquema 9 - Síntese de 1-metileno-indenos a partir de reações auto-tandem entre 1-(2,2-dibromovinil)-2-alquenilbenzenos e ácidos arilborônicos.

You *et al.* (2010)⁸ reportam a síntese enantioselectiva de derivados da 1-benzazepina a partir de reações de vinilação alílica e aminação alílica intramolecular catalisadas por complexos de irídio obtendo rendimentos e excessos enantioméricos de até 95 e 94 %, respectivamente (Esquema 10).

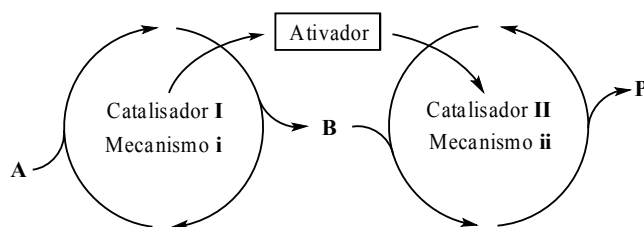


Esquema 10 - Estratégia sintética adotada por You e colaboradores (2010)⁸ para a síntese de derivados da 1-benzazepina utilizando reações catalíticas do tipo auto-tandem.

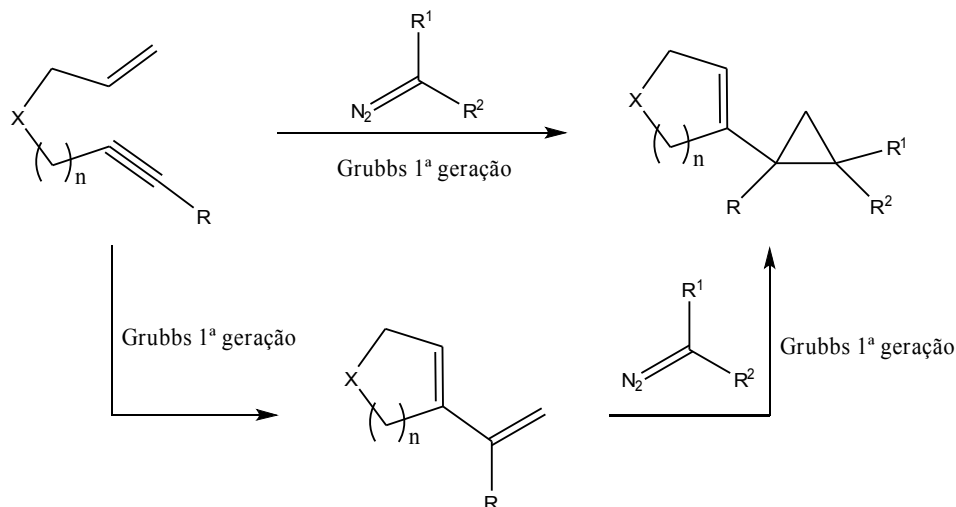
2.1.3 Reações em tandem do tipo assistida

Reações catalíticas em tandem do tipo assistida são aquelas que ocorrem devido à presença de um ativador que modifica a espécie catalítica ou o mecanismo da reação. De modo geral, o substrato **A** é convertido em **B** pelo catalisador **I**, o qual é capaz de efetuar apenas o mecanismo **i**. O catalisador **I** é então modificado à **II**, por um ativador, e passa então a operar por um mecanismo **ii**. Em seguida o catalisador **II** converte **B** no produto **P** (Esquema 11). Diferente dos processos do tipo ortogonal e auto-tandem, em reações catalíticas em tandem do tipo assistida as duas etapas não podem ocorrer simultaneamente, uma vez que as duas espécies catalíticas não coexistem¹¹. Em reações catalíticas em tandem do tipo assistida o ativador é adicionado após a primeira etapa estar completa, e esta é, inclusive, a principal limitação deste processo, uma vez que há a necessidade de monitoramento da reação.

Snapper *et al.* (2006)²² utilizam um sistema do tipo tandem assistido para a síntese de alquênil-ciclopropanos a partir de reações de metátese enílica e ciclopropanação. Após a etapa de metátese estar completa, é adicionado ao sistema reacional diazo-compostos para modificar o mecanismo da reação (Esquema 12).



Esquema 11 - Esquema geral das reações catalíticas em tandem do tipo assistida¹¹.



Esquema 12 - Síntese de alquenil-ciclopropanos a partir de metátese enínica e ciclopropanação via reações em tandem do tipo assistida.

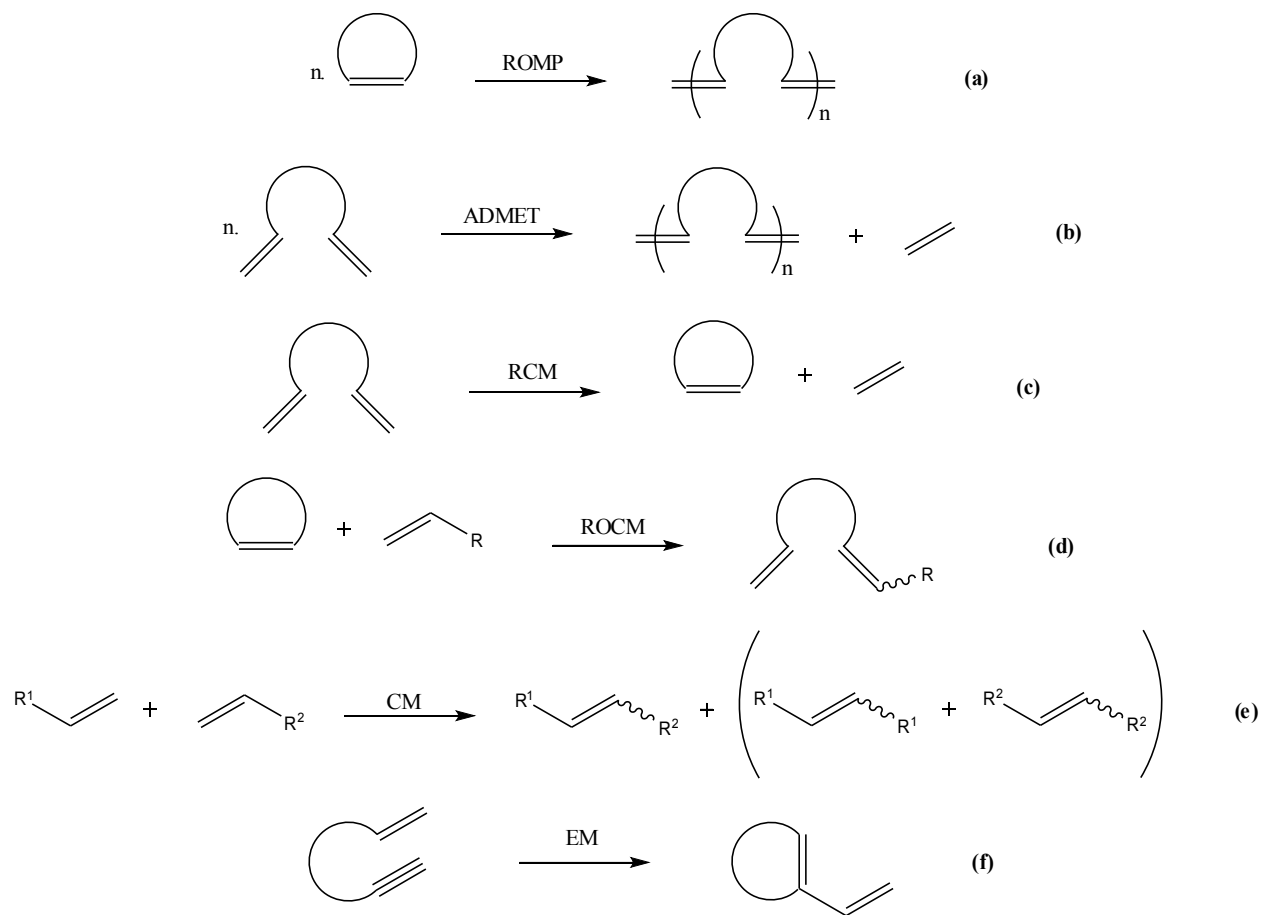
2.2 METÁTESE DE OLEFINAS

A metátese de olefinas, reação de formação de ligações carbono-carbono, foi descoberta acidentalmente durante estudos sobre polimerizações promovidas por sistemas metálicos alternativos àqueles utilizados na década de sessenta²³. Atualmente é amplamente utilizada em química orgânica e na síntese de polímeros²⁴. Por meio da metátese de olefinas é possível sintetizar moléculas insaturadas que são difíceis ou mesmo impossíveis de sintetizar por outros meios⁴.

Nos últimos anos, a reação de metátese de olefinas tem despertado grande interesse como uma estratégia versátil para formação de ligações carbono-carbono. Intitulada por Calderon e

colaboradores em 1967, a reação de metátese de olefinas consiste na redistribuição das ligações duplas carbono-carbono, catalisada por um metal de transição⁴.

Um dos aspectos mais interessantes da metátese de olefinas é a possibilidade de utilização de um mesmo catalisador para a síntese de diversos tipos de produtos, variando as condições reacionais e os substratos. Dependendo do tipo de substrato utilizado, a metátese é categorizada por uma nomenclatura diferente (Esquema 13)⁵.



Esquema 13 - Tipos de reações de metátese. a) Polimerização via metátese de abertura de ciclo - ROMP (do inglês *Ring-Opening Metathesis Polymerization*); b) Polimerização via metátese de dienos acíclicos - ADMET (do inglês *Acyclic Diene Metathesis*); c) metátese de fechamento de ciclo - RCM (do inglês *Ring-Closing Metathesis*); d) metátese cruzada de abertura de ciclo - ROCM (do inglês *Ring-Opening Cross-Metathesis*); e) metátese cruzada - CM (do inglês *Cross-Metathesis*); f) metátese de eninos - EM (do inglês *Enyne Metathesis*)

2.2.1 Histórico e catalisadores de metátese

Embora uma grande parte dos estudos envolvendo a metátese de olefinas utilize catalisadores de rutênio (e.g.; catalisadores de Grubbs e derivados), outros metais de transição também efetuam a metátese de olefinas. Exemplos de catalisadores '*mal-definidos*' incluem tungstênio ($\text{WOCl}_4/\text{EtAlCl}_2$ - $\text{WCl}_6/\text{Me}_4\text{Sn}$), rênio ($\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnMe}_4$) e molibdênio ($\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$), enquanto que exemplos de catalisadores '*bem-definidos*' incluem principalmente os catalisadores de molibdênio e tungstênio de Schrock (Figura 2)⁴. Alguns importantes avanços no desenvolvimento dos catalisadores de metátese estão sumarizados no Esquema 14.

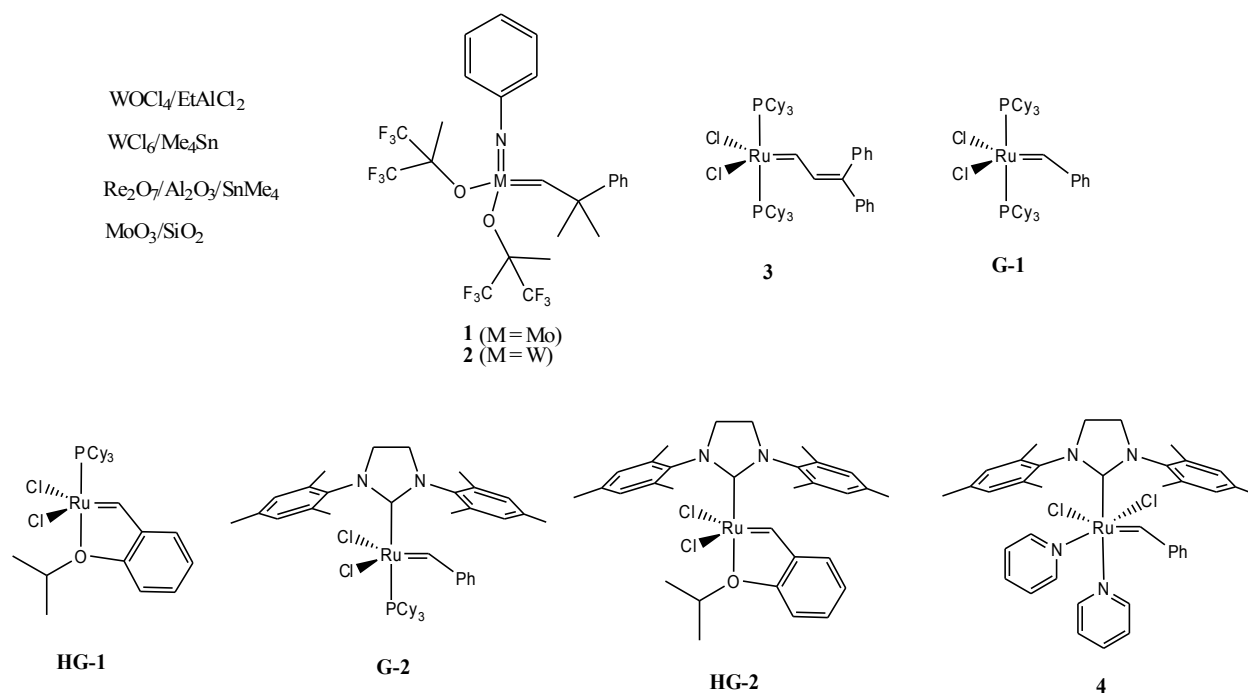
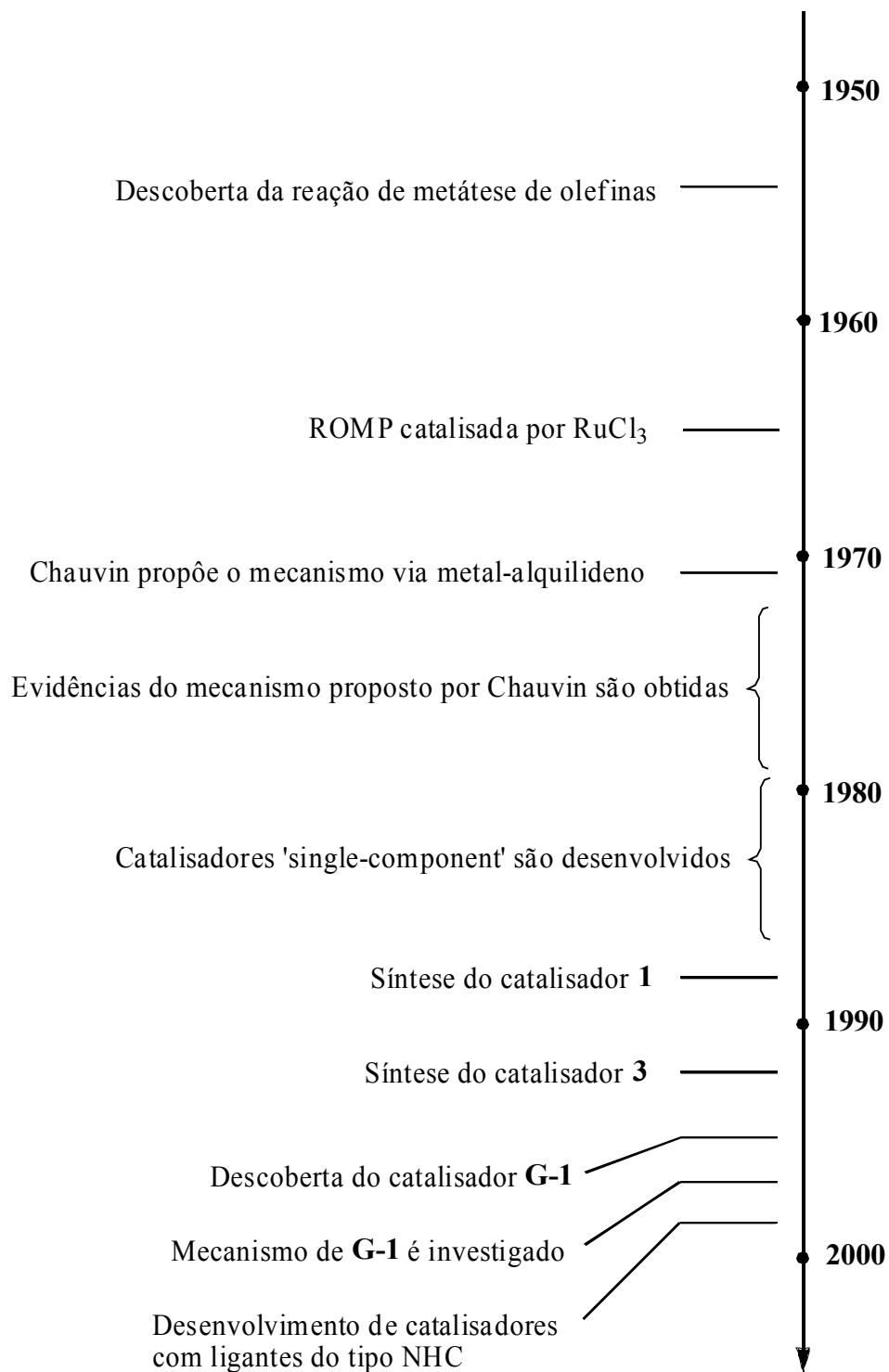


Figura 2 - Alguns catalisadores de metátese.

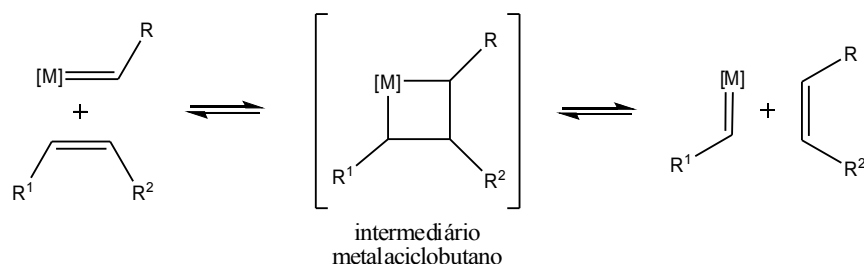


Esquema 14 - Alguns dos importantes avanços para o desenvolvimento da metátese de olefinas.

Desde a descoberta da reação de metátese até o início da década de noventa, as reações de metátese eram efetuadas utilizando catalisadores multi-componentes '*mal definidos*', homogêneos ou heterogêneos. Estes catalisadores consistiam de sais de metais de transição combinados com agentes alquilantes ou depositados em suportes sólidos. Algumas das combinações incluíam WCl_6/Bu_4Sn , $WOCl_4/EtAlCl_2$, MoO_3/SiO_2 , Re_2O_7/Al_2O_3 , entre outros⁴.

Apesar do baixo custo e facilidade de preparo, a utilidade destes catalisadores era limitada devido às condições severas e o uso de ácidos de Lewis fortes necessários para efetuar a reação, tornando os catalisadores incompatíveis com a maioria dos grupos funcionais. Além disso, as reações eram muito difíceis de iniciar e controlar devido à pouca quantidade de espécies ativas formadas⁴.

Certamente, o evento que mais contribuiu para o entendimento das reações de metátese e consequentemente, a síntese de novos catalisadores, foi a proposta do mecanismo via metalaciclobutano por Chauvin em 1971 (Esquema 15). De acordo com o mecanismo proposto, a metátese de olefinas envolve a interconversão de uma olefina e uma metalalquilideno via um intermediário metalaciclobutano a partir de cicloadições e fragmentações alternadas⁴.




Esquema 15 - Mecanismo via metal-alquilideno proposto por Chauvin para a reação de metátese de olefinas.

O mecanismo proposto por Chauvin influenciou trabalhos sobre o desenvolvimento de catalisadores. Esforços posteriores para sintetizar complexos alquilidênicos e metalaciclobutanos permitiram a descoberta do primeiro catalisador homogêneo mono-componente para metátese de olefinas durante o fim da década de oitenta e início da década de noventa. Estes novos catalisadores incluíam $(CO)_5W=CPh_2$, bis-(ciclopentadienil)-titanociclobutanos, (trisarilóxico)-tantalociclobutanos e vários complexos di-halo-alcóxido-alquilideno de tungstênio⁴.

Os alquilidenos de molibdênio **1** e tungstênio **2** (Figura 2) foram os primeiros catalisadores ‘*bem definidos*’ a serem amplamente usados, principalmente o complexo **1**, o qual apresenta alta atividade para olefinas internas, para polimerizar, via ROMP, monômeros pouco tensionados e para efetuar metátese de fechamento de ciclo (RCM) de olefinas pobres em elétrons ou com grande impedimento estéreo⁴.

Entretanto estes catalisadores ainda tinham uso limitado devido à alta oxofilicidade dos centros metálicos, tornando-os extremamente sensíveis ao ar e umidade. Além disso, o uso dos catalisadores de metais de transição dos grupos 4-6 para metátese de olefinas é limitado devido à pouca tolerância a grupos funcionais (Figura 3)⁴.

Titânio	Tungstênio	Molibdênio	Rutênio
Ácidos	Ácidos	Ácidos	<u>Olefinas</u>
Alcoóis. Água	Alcoóis. Água	Alcoóis. Água	Ácidos
Aldeídos	Aldeídos	Aldeídos	Alcoóis. Água
Cetonas	Cetonas	<u>Olefinas</u>	Aldeídos
Ésteres, Amidas	<u>Olefinas</u>	Cetonas	Cetonas
<u>Olefinas</u>	Ésteres, Amidas	Ésteres, Amidas	Ésteres, Amidas



Aumento da reatividade

Figura 3 - Tolerância a grupos funcionais de catalisadores de metátese de Titânio, Tungstênio, Molibdênio e Rutênio.

Apesar de trabalhos de 1960 descreverem que $RuCl_2 \cdot xH_2O$ catalisa a ROMP de derivados de norborneno, com curtos tempos de iniciação, somente em 1992, que o primeiro complexo alquilidênico de rutênio **3** (Figura 2) foi sintetizado por Grubbs e colaboradores. O catalisador **3** polimeriza norborneno, via ROMP, na presença ou ausência de água e metanol. Entretanto, apesar da boa tolerância à grupos funcionais e a rápida iniciação, o catalisador **3** é difícil de sintetizar e apresenta atividade catalítica limitada para a ROMP de monômeros muito tensionados⁴.

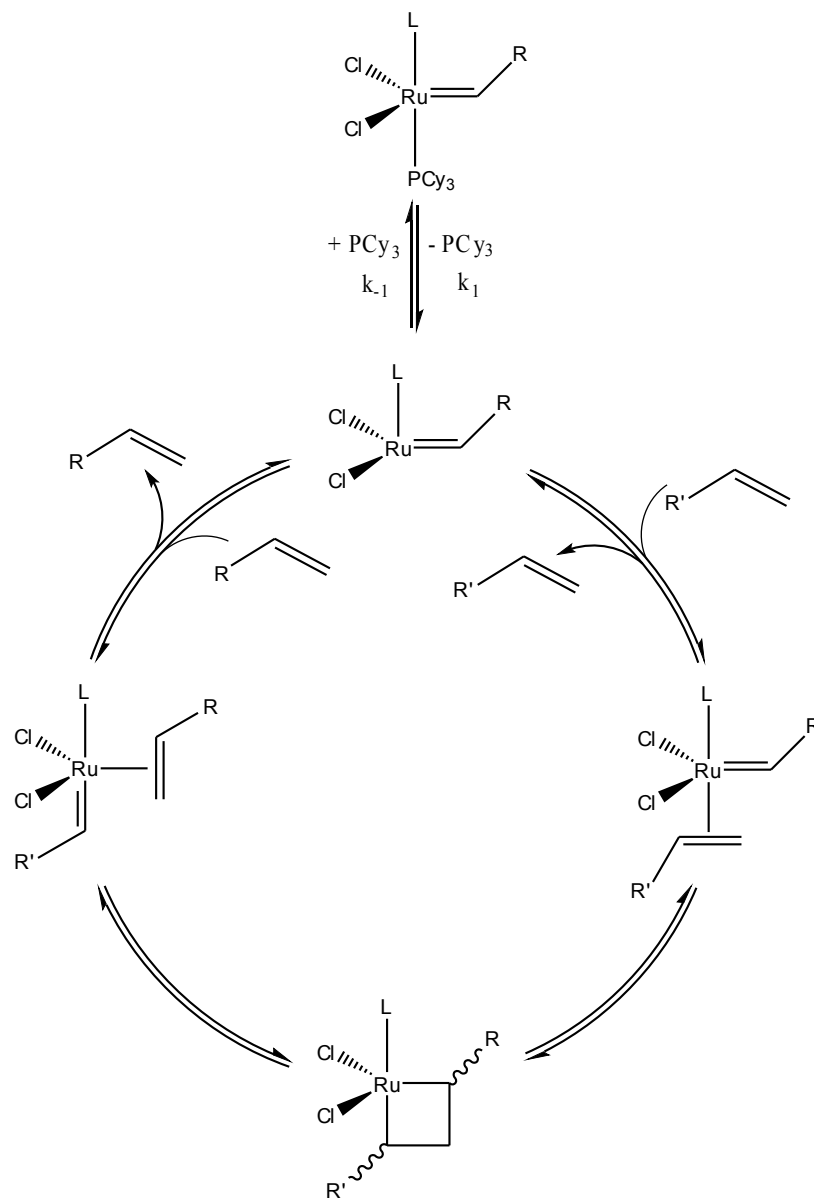
Estudos para contornar estas limitações levaram à síntese do complexo **G-1**, atualmente disponível comercialmente e conhecido como catalisador de Grubbs de primeira geração, o qual apresenta maior tolerância a grupos funcionais e maior resistência à decomposição na presença de ar e umidade. Estes avanços acarretaram em um maior interesse na utilização das reações de metátese de olefinas⁴.

Avanços posteriores por diversos grupos de pesquisa levaram à síntese dos complexos **HG-1** (catalisador de Hoveyda-Grubbs de primeira geração - Hoveyda e colaboradores (1999)²⁵), **G-2** (catalisador de Grubbs de segunda geração - Grubbs e colaboradores (1999)²⁶), **HG-2** (catalisador de Hoveyda-Grubbs de segunda geração - Hoveyda e colaboradores (2000)²⁷ e Blechert e colaboradores (2000)²⁸) e **4** (catalisador de Grubbs de terceira geração - Grubbs e colaboradores).

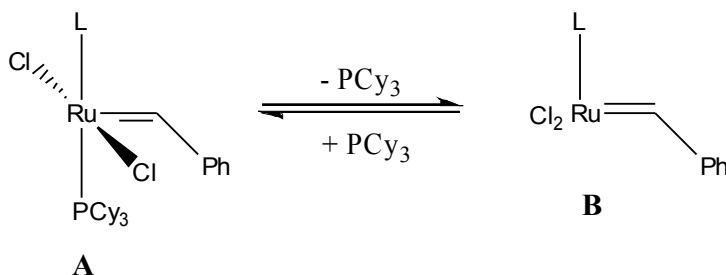
2.2.2 Mecanismo

Estudos teóricos e experimentais demonstram que o mecanismo proposto por Chauvin (Esquema 15) é o mais provável para a metátese de olefinas por complexos de rutênio do tipo Grubbs. A substituição de um ligante fosfina do complexo inicial pela olefina gera um intermediário de 16 elétrons, no qual a olefina está coordenada *cis* em relação ao alquilideno. A reação entre a olefina com o alquilideno gera um intermediário metalaciclobutano que rapidamente se fragmenta, convertendo-se na olefina desejada ou na olefina inicial²⁹⁻³². Estudos posteriores estabelecem que a dissociação do grupo fosfina e a re-coordenação ao metal também são etapas importantes do mecanismo³³ (Esquema 16).

Atualmente, grande parte dos trabalhos envolvendo metátese de olefinas utiliza um dos complexos de rutênio do tipo Grubbs como catalisador, devido à maior tolerância a grupos funcionais e maior facilidade de manuseio (em estado sólido, o catalisador é estável ao ar e umidade). Alguns aspectos gerais da reação de metátese catalisada por complexos de rutênio são mostrados no Esquema 17³⁰.



Esquema 16 - Mecanismo da metátese de olefinas catalisada por complexos alquilidênicos de rutênio.



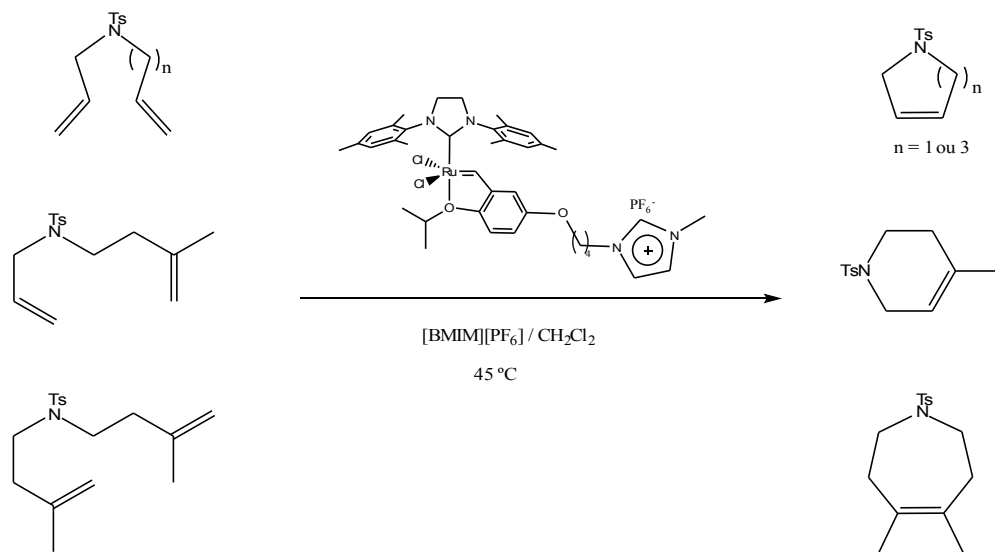
- O complexo **B** é um catalisador de metátese muito mais ativo que o complexo **A**;
- A dissociação da fosfina ocorre antes da complexação da olefina;
- A velocidade da dissociação da fosfina, k_d , é maior para **G-1** ($L = \text{PCy}_3$) do que para **G-2** ($L = \text{IMes}$);
- A geometria de **B** é desconhecida;
- Para **G-2**, não há dissociação do ligante IMes

Esquema 17 - Aspectos gerais da reação de metátese catalisada por complexos de rutênio do tipo Grubbs³⁰.

2.2.3 Algumas aplicações da metátese de olefinas

Desde o desenvolvimento dos catalisadores de rutênio para metátese de olefinas por Grubbs e outros pesquisadores, estes tem sido usados para a síntese de compostos como; polímeros líquido-cristalinos³⁴; compostos biologicamente ativos³⁵⁻³⁸, precursores para a síntese de detergentes⁷, entre outros.

Yao *et al.* (2005)³⁹ relatam a imobilização do catalisador de Hoveyda-Grubbs de segunda geração **HG-2** em líquido iônico e a utilização do catalisador suportado na metátese de fechamento de ciclo de dienos di, tri e tetra-substituídos e de eninos (Esquema 18). Os autores obtiveram conversões acima de 98 % quando o catalisador foi usado pela primeira vez. Conversões de até 90 % foram obtidas após a utilização do catalizador por 17 vezes.



Esquema 18 - Utilização do catalisador de Hoveyda-Grubbs de segunda geração suportado em líquido iônico na metátese de fechamento de ciclo de dienos di-, tri- e tetra- substituídos e de eninos.

Feldman e Grubbs (1994)²⁹ utilizam um sistema constituído por [Ir(Coe)Cl]₂ e AgO₂CCF₃ (razão molar AgO₂CCF₃: [Ir(Coe)Cl]₂ ≥ 4:1) para a isomerização e metátese de olefinas acíclicas. Os autores obtiveram uma distribuição de olefinas com 4 a 31 carbonos quando 1-octadeceno foi utilizado como substrato ([Ir(Coe)₂Cl]₂ = 4 mol.-%; AgO₂CCF₃ = 16 mol.-%, tolueno, 25 °C, 9 h). Quando oleato de metila foi utilizado como substrato, a composição dos produtos compreendeu olefinas de 9 a 26 carbonos, ésteres de 8 a 28 carbonos e diésteres de 11 a 26 carbonos ([Ir(Coe)₂Cl]₂ = 4 mol.-%; AgO₂CCF₃ = 20 mol.-%, tolueno, 85 °C, 22 h).

A metátese cruzada entre óleos naturais e 2-buteno catalisada por catalisadores de metátese de rutênio a -5 °C em 2-buteno líquido é reportado por Patel e colaboradores (2005)¹⁰. Usando trioleína (Figura 4) como substrato modelo e 3 x 10⁻³ mol.-% de catalisador de Hoveyda-Grubbs de segunda geração **HG-2** (razão 2-buteno:C=C = 10:1) os autores obtiveram conversões maiores que 95 % após 250 minutos de reação.

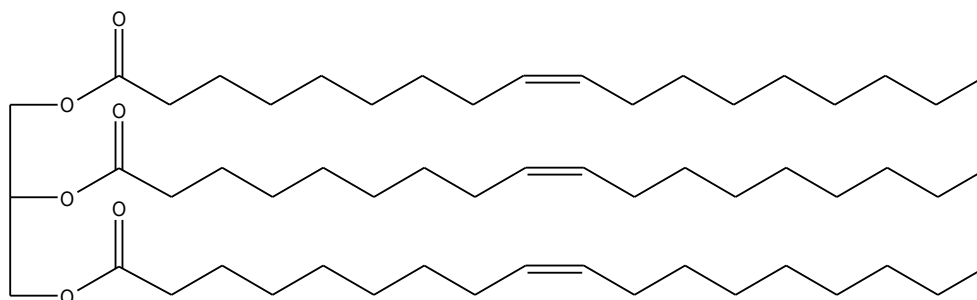


Figura 4 - Estrutura da trioleína.

Forman e colaboradores (2006)³² relatam a síntese e aplicação de um catalisador de rutênio com ligantes ciclohexilfoban **5** (Figura 5) para a auto-metátese e etenólise de oleato de metila. Os autores obtiveram conversões de 10,5 e 49,6 %, usando os catalisadores de Grubbs de primeira geração **G-1** e o catalisador **5**, respectivamente, na auto-metátese de oleato de metila, (0,005 mol.-% de catalisador foram utilizados). Seletividades maiores que 94 % foram obtidas. Conversões de 53,0 e 60,0 % foram obtidas na etenólise de oleato de metila, na ausência de solvente, usando os catalisadores de Grubbs de primeira geração e o catalisador **5**, respectivamente, com 0,02 % de catalisador e 10 bar de etileno.

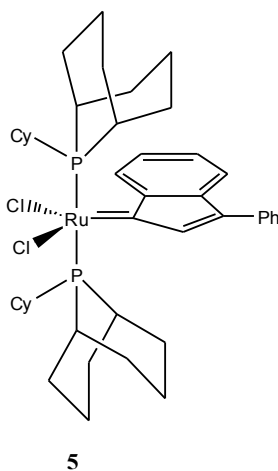


Figura 5 - Catalisador desenvolvido por Forman e colaboradores (2006)³² e aplicado para a auto-metátese e etenólise de oleato de metila.

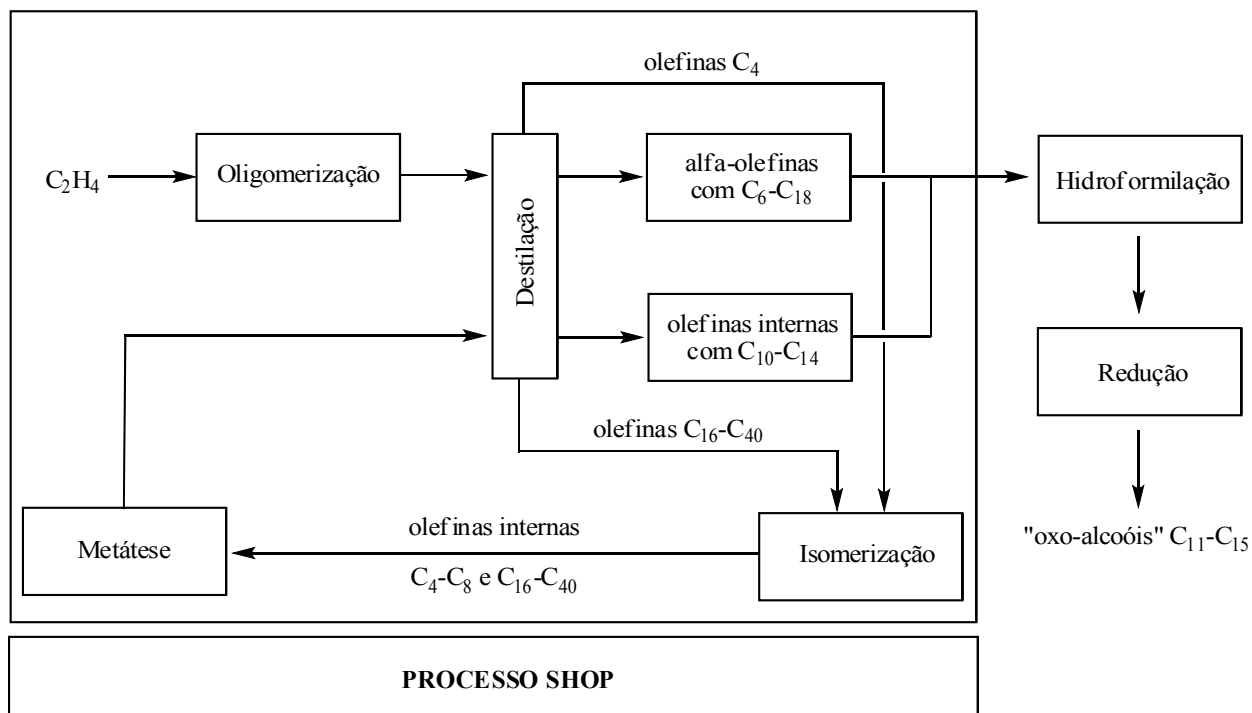
Apesar da maioria das aplicações das reações de metátese terem sido desenvolvidas em laboratórios acadêmicos, a metátese de olefinas catalisada por complexos de rutênio tem diversas características atrativas do ponto de vista industrial⁴.

Um processo em larga escala envolvendo metátese de olefinas é o processo SHOP para a produção de olefinas lineares a partir de etileno (Esquema 19). O processo envolve três etapas⁷.

Na primeira etapa, etileno é oligomerizado na presença de um catalizador bidentado de níquel do tipo NiP[^]O, à temperatura de 90-100 °C e pressão de etileno de 100-110 bar, em 1,4-butanodiol, resultando em uma mistura de α -olefinas de C₄ a C₄₀. As olefinas formadas são imiscíveis no solvente permitindo a separação dos produtos e do catalisador, o qual pode ser reciclado repetidamente. A fração de olefinas de C₆-C₁₈ é separada dos demais produtos por destilação. Esta fração pode ser posteriormente fracionada nos seus componentes individuais, os quais podem ser usados como co-mônômeros na produção de polietileno ou convertidos em produtos como lubrificantes, plastificantes, detergentes, entre outros. A fração de olefinas remanescente (<C₆ e >C₁₈) é purificada para a remoção de resíduos de catalisador e solvente, os quais podem desativar o catalisador de isomerização⁷.

Na segunda etapa, a fração de <C₆ e >C₁₈ é isomerizada por um catalisador de Na/K suportado em alumina resultando em uma mistura de olefinas internas^{7,40}.

Na terceira etapa, esta mistura é passada através de um catalisador de metátese de molibdênio suportado em alumina, resultando em uma mistura de olefinas lineares internas. Esta etapa produz 10-15 % das olefinas de C₁₀-C₁₄ de interesse, as quais são separadas por destilação. Os catalisadores de metátese e isomerização operam em temperaturas de 100-125 °C e pressão de 10 bar⁷.



Esquema 19 - Esquema geral do processo SHOP⁴⁰.

Outros processos industriais que utilizam a reação de metátese de olefinas incluem⁷:

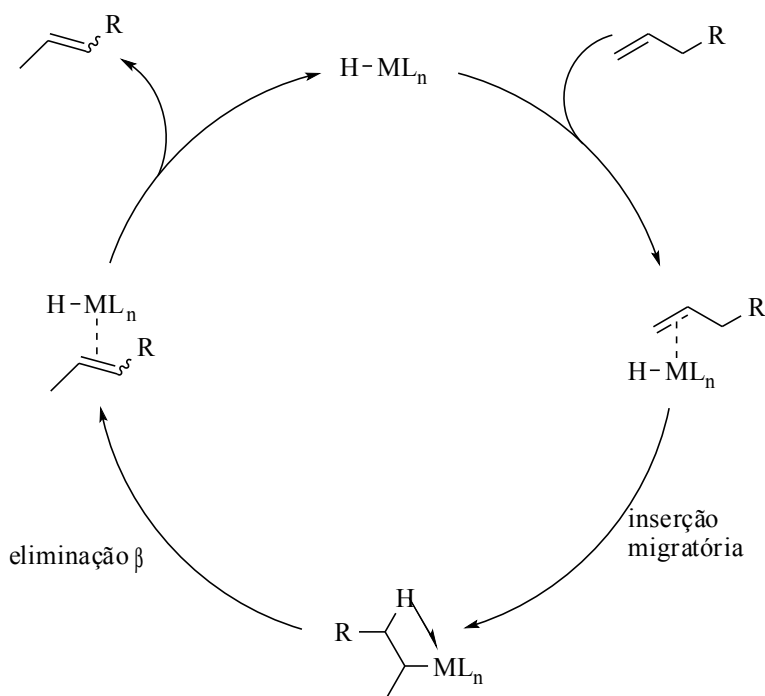
- Processo Phillips de Triolefinas (Phillips Triolefin Process) para a produção de etileno e 2-buteno a partir de propeno. Este processo foi mantido em operação de 1966 até 1972, devido a pouca demanda por propeno naquele período. O processo reverso, produção de propeno a partir de 2-buteno e etileno é conhecido como tecnologia para conversão de olefinas (*Olefins Conversion Technology - OCT*).

- Produção de 1-hexeno a partir de 1-buteno.
- Produção de neohexeno a partir de 2,4,4-trimetil-1-penteno.
- Produção de polioctenamero e polinorborneno a partir de cicloocteno e 2-norborneno, respectivamente, via polimerização por metátese de abertura de ciclo.

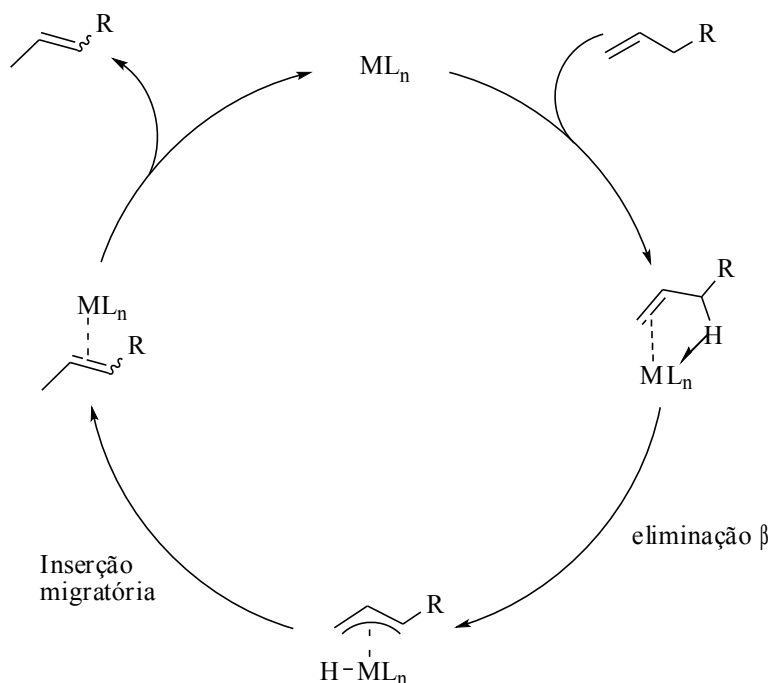
2.3 ISOMERIZAÇÃO DE OLEFINAS

A isomerização de olefinas catalisada por metais de transição é uma reação relativamente simples, uma vez que envolve apenas um tipo de reação elementar (inserção migratória e sua contraparte, a eliminação β)⁴¹. Diversos compostos de metais de transição, como por exemplo, de Fe, Pd, Rh, Pt, Ni, Ir, Ru e Cr catalisam a isomerização de olefinas^{33,42}.

Dois mecanismos podem ser usados para explicar a isomerização de olefinas: O mecanismo via hidreto e o mecanismo alílico. O resultado da isomerização de olefinas é a aparente migração da dupla ligação ao longo da cadeia alquílica pela deslocalização 1,3 de hidrogênios³³. Particularmente, quando uma ligação metal-hidreto, **M-H**, está presente no catalisador (mecanismo via hidreto - Esquema 20), o mecanismo envolve a coordenação da olefina para produzir um complexo metálico π -olefina, o qual por reações subsequentes de inserção-migratória/eliminação β torna a isomerização possível. Na ausência de uma ligação M-H no catalisador, o mecanismo envolve a coordenação da olefina ao catalisador, seguida de eliminação β de um hidreto e posteriormente inserção-migratória do hidreto em uma nova posição (Esquema 21)⁶.



Esquema 20 - Mecanismo via hidreto de isomerização de olefinas



Esquema 21 - Mecanismos alílico de isomerização de olefinas.

2.3.1 Isomerização de olefinas por catalisadores de metátese

A isomerização de olefinas é uma reação lateral bem conhecida que frequentemente ocorre durante reações de metátese de olefinas catalisadas por complexos de rutênio. Embora esta reação seja indesejável em alguns casos, nos quais pode alterar significativamente o rendimento da reação, a isomerização nem sempre é uma reação indesejável podendo ser explorada em transformações úteis em química orgânica^{33,43,44}.

Diversos trabalhos relatam a ocorrência de isomerização como reação lateral em reações promovidas por catalisadores de rutênio. Alguns destes relatos envolvem os catalisadores de Grubbs de segunda geração, que embora possuam maior reatividade nas reações de metátese, também apresentam atividade catalítica em outras transformações, destacando-se a isomerização de olefinas⁴⁵.

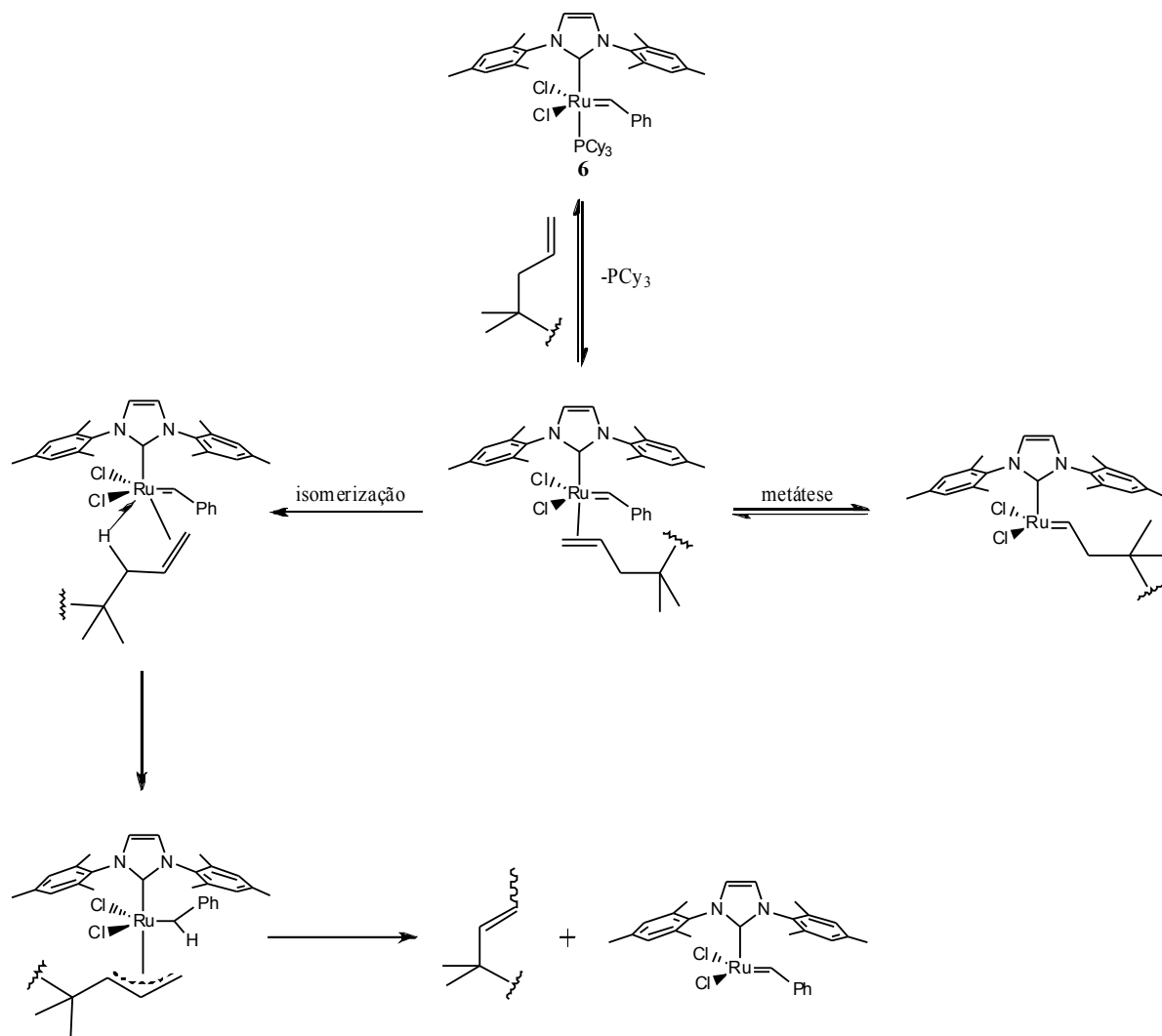
Atualmente ainda não está claro se a isomerização de olefinas é promovida pelos catalisadores de metátese, por produtos da decomposição destes ou por impurezas provenientes

da síntese dos complexos³³. A isomerização de olefinas em ambiente contendo os catalisadores de rutênio também é relatada depois de prolongados tempos de reação ou durante a etapa de purificação por destilação⁴⁶.

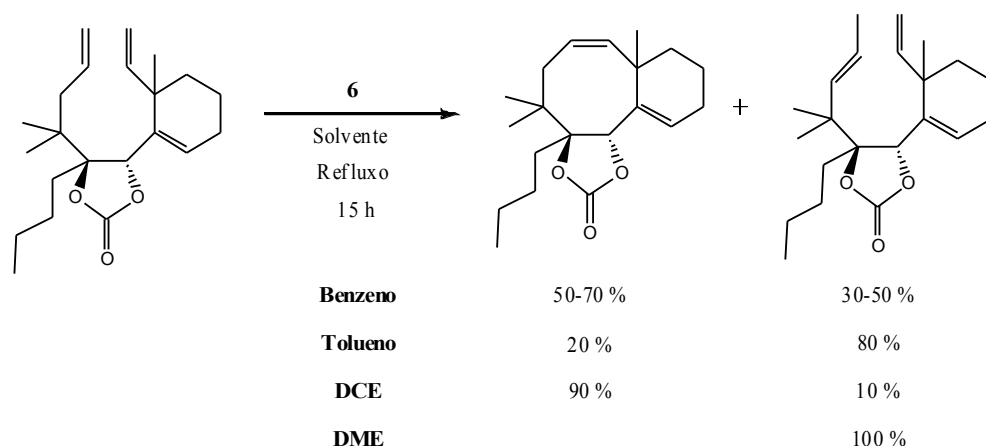
Fürstner *et al.* (2001)⁴⁷ relatam que complexos hidreto-rutênio são, em alguns casos, formados como sub-produtos durante a síntese dos catalisadores de metátese de segunda geração. Alternativamente, Schmidt (2004) acrescenta que espécies hidreto-rutênio podem ser formadas por decomposição das espécies carbeno-rutênio nas condições reacionais.

Durante o estudo de reações de metátese de fechamento de ciclo catalisadas pelo complexo **6**, de dienos que requerem altas temperaturas e tempos de reação prologados, Nolan e Prunet (2002)⁴⁶ observaram que a isomerização de uma das duplas ocorria de modo a alterar significativamente a formação do produto desejado. A partir destas observações experimentais, os autores propuseram um mecanismo para a isomerização promovida pelo complexo **6**. Após se coordenar à espécie de rutênio de 14 elétrons, a olefina pode sofrer duas reações distintas: 1) Metátese via formação de um metalaciclobutano; b) isomerização via interação agóstica de um hidrogênio alílico e posterior desprotonação, resultando em um intermediário σ -alquílico/ π -alílico, que reage regenerando a espécie catalítica e formando um produto de isomerização (Esquema 22).

Nolan e Prunet (2002)⁴⁶ relatam ainda que o solvente interfere significativamente na isomerização promovida pelo complexo **6**. Os autores relatam que em benzeno o produto de isomerização foi obtido com rendimentos de 30 a 50 % enquanto que em dimetil éter somente o produto de isomerização foi observado (Esquema 23). Por outro lado, a adição de 10 equivalentes (em relação ao catalisador) de óxido de triciclohexilfosfina, inibe completamente a formação de produtos de isomerização.



Esquema 22 - Mecanismo proposto por Nolan e Prunet (2002)⁴⁶ para explicar a isomerização promovida pelo catalisador de metátese **6**.



Esquema 23 - Influência do solvente na isomerização de dienos promovida pelo catalisador **6** observada por Nolan e Prunet (2002)⁴⁶.

2.4 BIORREFINARIAS

Devido à escassez do petróleo no futuro e ao crescente aumento da contaminação do meio ambiente por gases responsáveis pelo efeito estufa, é crescente o interesse na substituição de produtos/combustíveis derivados de fontes fósseis por produtos/combustíveis provenientes de fontes naturais. Neste contexto, insere-se as biorrefinarias^{3,48}. O termo biorrefinaria refere-se a processos para a produção de combustíveis, energia e/ou produtos químicos a partir de fontes renováveis e visa substituir as atuais refinarias, as quais utilizam petróleo como matéria-prima⁴⁸.

Dentre as matérias-primas que podem ser usadas para o desenvolvimento das biorrefinarias incluem-se os óleos vegetais. Óleos vegetais são constituídos principalmente por triglicerídeos (Figura 6 - Tabela I) e representam uma das matérias-primas orgânicas renováveis que são atualmente produzidos em grande escala sendo a conversão destes óleos em matérias-primas para aplicações comerciais um desafio que tem recebido grande atenção. Uma das estratégias estudadas é a metátese cruzada entre olefinas de baixo peso molecular e óleos vegetais contendo ácidos graxos insaturados ou ésteres insaturados de ácidos graxos. Dentre as olefinas

exploradas, etileno tem recebido maior atenção, devido ao seu baixo custo e grande abundância e devido à possibilidade de obtenção a partir de fontes renováveis¹⁰.

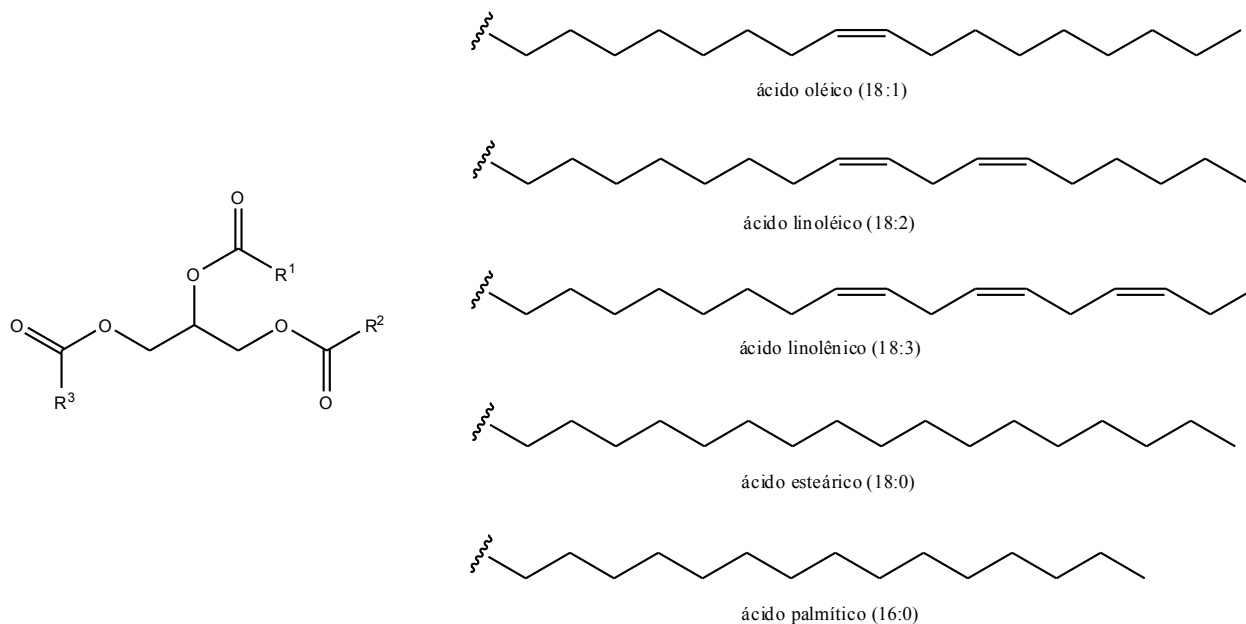


Figura 6 - Estrutura geral de um triglicerídeo (As cadeias laterais 'R' são as mais comuns)

Tabela I - Teor dos principais ácidos graxos encontrados em alguns óleos vegetais⁴⁹.

Óleo vegetal	Ácido graxo (%)			
	Oléico	Linoléico	Linolênico	Outros
Amendoim	57,75	20,65	1,02	20,58
Girassol	26,06	60,78	0,61	12,55
Milho	31,14	52,51	1,83	14,52
Oliva	77,13	7,89	0,47	14,51
Palma	38,38	8,26	0,51	52,85
Soja	24,63	50,11	7,30	17,96

Recentemente em nosso laboratório, Lima (2011)⁵⁰ estudou a etenólise de óleos de canola, amendoim e oliva em altas pressões de etileno (10-45 bar de etileno), usando os catalisadores de Grubbs de primeira **G-1** e segunda **G-2** geração e o catalisador de Hoveyda-Grubbs de segunda geração **HG-2**. Os autores obtiveram maiores conversões (52 %) utilizando-se óleo de oliva.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Todas as manipulações envolvendo solventes e compostos sensíveis a oxigênio e/ou umidade foram realizadas utilizando técnicas padrão em atmosfera inerte de argônio ou nitrogênio. Seringas, cânulas, frascos tipo Schlenk e demais vidrarias usadas para conter ou transferir os reagentes foram secos em estufa a 120 °C e posteriormente armazenados em dessecador contendo pérolas de sílica-gel. Reações em sistema fechado foram realizadas em reator Parr, modelo 4843 com capacidade para 300 mL (Figura 7). Antes de ser usado, o reator foi evacuado com três ciclos de vácuo/argônio.

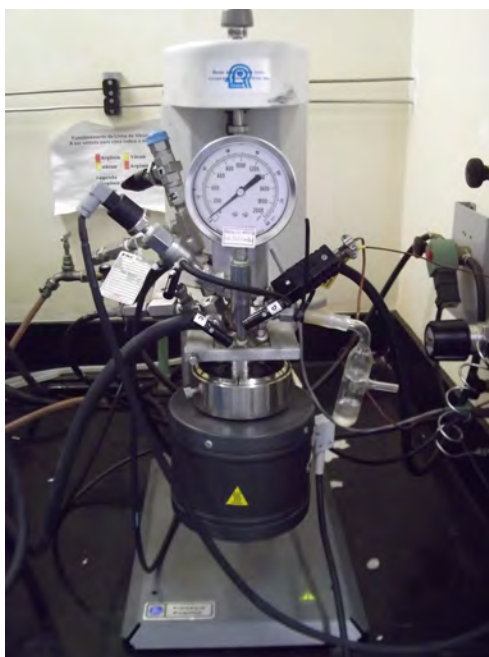


Figura 7 - Reator Parr modelo 4843 usado nas reações em sistema fechado.

3.1.1 Materiais

Tolueno (Tedia) e 1-octeno (ABCR) foram destilados com sódio/benzofenona⁵¹ em atmosfera de nitrogênio e armazenados em frascos contendo peneira molecular. Mesitylêno (1,3,5-trimetilbenzeno) (Sigma-Aldrich - pureza $\geq 99,9\%$) foi desgaseificado com ciclos de congelamento/descongelamento sob vácuo. Os catalisadores de Grubbs de primeira **G-1** e segunda **G-2** geração (Aldrich), catalisador de Hoveyda-Grubbs de segunda geração **HG-2** (Aldrich) e o catalisador de isomerização carbonilclorohidretotris-(trifenilfosfina)rutênio(II) **[RuH]** (ABCR), representados na Figura 8, foram usados como recebidos. 1-Deceno (ABCR - 94 % de pureza), 1-tetradeceno (Fluka - pureza $\geq 97\%$), diclorometano (Vetec), butilvinil éter (Aldrich), clorofórmio deuterado (Cambridge Isotope Laboratories, Inc - 99,8 % de pureza em Deutério), etileno (White Martins - 99,5 % de pureza), argônio (Air Liquid - 99,999 % de pureza) e nitrogênio (Air Liquid - 99,999 % de pureza) foram usados como recebidos. Benzofenona (Aldrich), carvão ativo (Vetec), sílica gel para cromatografia 0,035-0,070 mm (Acros Organics), óxido de alumínio básico (Vetec), sulfato de magnésio seco (Vetec), sódio metálico (Fluka) foram usados como recebidos. Peneira molecular (Merck - porosidade de 0,3 nm) foi ativada a 180 °C sob vácuo por 2 horas e atmosfera de argônio. Óleo de oliva (Monde) e óleo de soja (Leve) foram adquiridos no comércio local e purificados conforme descrito na seção 3.1.2.

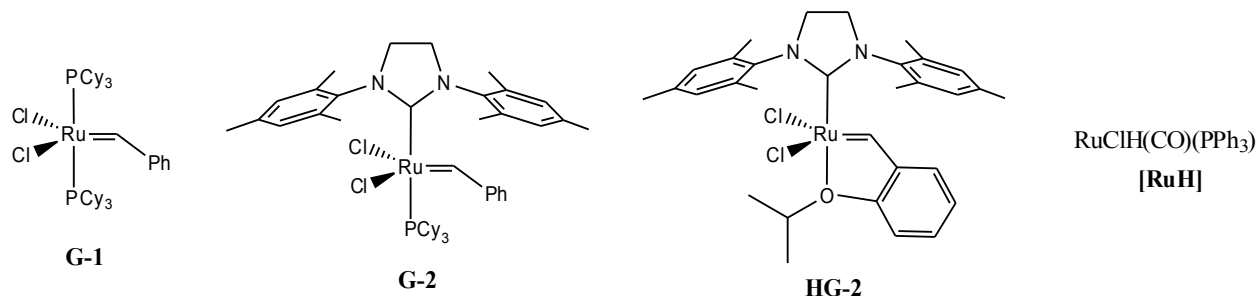


Figura 8 - Catalisadores utilizados neste projeto.

3.1.2 Purificação dos óleos de oliva e soja

Em aproximadamente 30 g de óleo dissolvidos em 90 mL de diclorometano foram adicionados 5 g de carvão ativo e deixou-se a mistura sob agitação por 12 horas. Em seguida, a mistura foi filtrada em papel de filtro e passada através de uma coluna (diâmetro da coluna = 1,0

cm) de sílica (aproximadamente 15 cm) e outra de óxido de alumínio básico (aproximadamente 15 cm) e posteriormente secou-se a mistura resultante com sulfato de magnésio seco. Após remoção do solvente, secou-se o óleo a 50 °C sob vácuo por 6 horas. Antes das reações de etenólise, desgaseificou-se o óleo com ciclos de congelamento/descongelamento sob vácuo. A massa molecular do óleo purificado foi calculada por RMN-¹H utilizando as fórmulas descritas no anexo A.

3.2 ISOMERIZAÇÃO/METÁTESE DE 1-OCTENO EM TANDEM

3.2.1 Sistema aberto

Em um frasco tipo Schlenk conectado a um condensador de refluxo e um borbulhador (Figura 9) foram adicionados 1-octeno (1,0 mL; 6,4 mmol; 1000 equiv.) e mesitileno (50 µL; 0,34 mmol) em 10,0 mL de tolueno. O sistema foi pré-aquecido até 50 °C usando um banho de óleo de silicone. Em seguida, adicionou-se [RuClH(CO)(PPh₃)₃] [**RuH**] (12,1 mg; 12,8 µmol; 2 equiv.) dissolvido em 5,0 mL de tolueno e depois o catalisador de Hoveyda-Grubbs de segunda geração **HG-2** (5,4 mg; 6,4 µmol; 1 equiv.) dissolvido em 5,0 mL de tolueno. A temperatura do banho foi então elevada até a temperatura de interesse e iniciou-se a contagem de tempo. Durante todo período de reação, o sistema foi mantido com um fluxo de argônio. Alíquotas de aproximadamente 1 mL foram retiradas periodicamente, passadas através de pequenas colunas de pipeta Pasteur de sílica (aproximadamente 3 cm) e em seguida analisadas por GC-MS. Antes de retirar as alíquotas, resfriou-se o sistema até 10 °C e imediatamente após a remoção da alíquota continuou-se com o aquecimento do sistema.



Figura 9 - Sistema usado para as reações de isomerização/metátese em tandem.

3.2.2 Sistema fechado

Ao reator Parr foram adicionados, em fluxo de argônio e via seringa, 1-octeno (1,0 mL; 6,4 mmol; 1000 equiv.) e mesitileno (50 μ L; 0,34 mmol) em 10,0 mL de tolueno. O reator foi pré-aquecido até 50 °C e em seguida adicionou-se $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ [**RuH**] (12,1 mg; 12,8 μ mol; 2 equiv.) dissolvido em 5,0 mL de tolueno e em seguida o catalisador de Grubbs de segunda geração **G-2** (5,7 mg; 6,4 μ mol; 1 equiv.) dissolvido em 5,0 mL de tolueno. A temperatura do reator foi então elevada até a temperatura de interesse e iniciou-se a contagem de tempo. Alíquotas de aproximadamente 1 mL foram retiradas periodicamente, via cânula, passadas através de pequenas colunas de pipeta Pasteur de sílica (aproximadamente 3 cm) e em seguida analisadas por GC-MS. Antes de retirar as alíquotas, resfriou-se o reator até 10 °C e imediatamente após a remoção das alíquotas continuou-se com o aquecimento do sistema. Em reações em que apenas um catalisador foi utilizado (isomerização ou metátese), o 1-octeno e o mesitileno foram adicionados em 15 mL de tolueno (o volume total de tolueno foi sempre de 20 mL). A agitação foi mantida em 500 rpm.

3.2.3 Sistema com captura dos produtos voláteis

Em um frasco tipo Schlenk sob fluxo de nitrogênio foram adicionados 1-octeno (1,0 mL; 6,4 mmol; 1000 equiv.) e mesitileno (50 μ L; 0,34 mmol) em 5,0 mL de tolueno, $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ **[RuH]** (12,1 mg; 12,8 μ mol; 2 equiv.) dissolvidos em 10,0 mL de tolueno, quando utilizado, e depois o catalisador de metátese **G-2** ou **HG-2** (6,4 μ mol; 1 equiv.) dissolvido em 5,0 mL de tolueno. Conectou-se o Schlenk a outro Schlenk contendo 20 mL de tolueno e imerso em banho de gelo/sal conforme mostrado na Figura 10. Após 3 horas de reação, a mistura do Schlenk em aquecimento foi passada através de uma pequena coluna de pipeta Pasteur de sílica (aproximadamente 3 cm) e em seguida analisadas por GC-MS. Antes, resfriou-se o sistema até 10 $^{\circ}\text{C}$. Os produtos capturados no Schlenk foram analisados por GC-MS.



Figura 10 - Sistema usado para captura dos produtos voláteis formados durante as reações de isomerização/metátese em tandem.

3.3 ETENÓLISE DE ÓLEO DE OLIVA

Ao reator Parr foram adicionados, sob atmosfera de argônio e via seringa, óleo de oliva (2,00 g; 2,3 mmol) dissolvido em 15 mL de tolueno. Uma pequena pressão de etileno (aproximadamente 1,5 bar) foi aplicada e em seguida o reator foi pré-aquecido até 50 °C. Em seguida, removeu-se a pressão e adicionou-se o catalisador de metátese **G-1**, **G-2** ou **HG-2** (6,8 µmol) dissolvidos em 5 mL de tolueno. Um pequeno fluxo de etileno foi mantido durante a adição do catalisador. Em seguida, aplicou-se a pressão de etileno de interesse, fechou-se o sistema e iniciou-se a contagem de tempo. A agitação foi mantida em 500 rpm. Após completar a reação, removeu-se a pressão de etileno e adicionou-se butilvinil éter (80 µL) em 1,0 ml de tolueno e manteve-se a agitação por 10 minutos. Em seguida, resfriou-se o reator até 10 °C e passou-se a mistura reacional através de uma pequena coluna de pipeta Pasteur de sílica-gel (aproximadamente 3 cm). As conversões foram calculadas a partir de RMN-¹H, utilizando as fórmulas apresentadas no anexo A.

3.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS E ESPECTROSCÓPICAS

3.4.1 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio - RMN-¹H

Os espectros de RMN-¹H foram adquiridos em clorofórmio deuterado, à temperatura ambiente, em espectrômetro Inova300 operando a 300 MHz. Experimentos de RMN-¹H quantitativos foram realizados com ângulo de pulso de 45 graus, 64 repetições e tempo de relaxação de 1,0 s. Experimentos variando o tempo de relaxação de 0,3 até 2,0 segundos revelaram variação nos valores de conversão inferior a 3 % no intervalo estudado.

3.4.2 Cromatografia Gasosa acoplada à espectrometria de massas - GC-MS

Cromatogramas foram adquiridos em cromatógrafo Shimadzu QP2010-GCMS acoplado a um espectrômetro de massas. A identificação dos compostos foi realizada a partir da biblioteca de espectros de massas do software utilizado (GCMS solutions).

Método 1 (produtos de isomerização/metátese de 1-octeno em tandem):

Coluna: RTX-5MS (30 m) com 5% de fenil-metilpolisiloxano

Temperatura inicial: 25 °C

Tempo na temperatura inicial: 5 min.

Rampa: 15 °C/min.

Temperatura final: 250 °C

Tempo na temperatura final: 8 min.

Velocidade de fluxo: 60,9 mL/min. (He)

Split: 50,0

Temperatura do injetor: 250 °C

Temperatura do detector: 250 °C

Corte do solvente: 6,20 - 7,30 min.

Detector: detector de ionização em chama – FID

Método 2 (produtos de isomerização de 1-octeno):

Temperatura inicial: 45 °C

Tempo na temperatura inicial: 3 min.

Rampa: 1 °C/min até 55 °C e depois 20 °C/min até a temperatura final

Temperatura final: 110 °C

Tempo na temperatura final: 3 min.

Corte do solvente: 0 - 4,45 min.

Demais parâmetros foram idênticos aos do método 1.

A concentração dos produtos foi calculada a partir da área dos picos dos compostos de acordo com a equação⁵²:

$$C_X = \frac{A_X \cdot C_{PI}}{F_X \cdot A_{PI}} \quad \text{(I)}$$

onde A_x é a área do pico do composto x , A_{PI} e C_{PI} são a área de pico e concentração do padrão interno, respectivamente, e F_x é o fator de resposta do composto x , calculado por:

$$F_x = \left(\frac{A_P}{C_P} \right) / \left(\frac{A_{PI}}{C_{PI}} \right) \quad (\text{II})$$

onde A_P e C_P são a área de pico e a concentração do analito, respectivamente.

O fator de resposta foi determinado para 1-octeno, 1-deceno e 1-tetradeceno utilizando mesitileno como padrão interno. Os fatores de resposta para as demais olefinas foram obtidos a partir da equação que melhor relacionou os três pontos (Figura 11). Para isômeros configuracionais e de posição, considerou-se que estes possuem o mesmo fator de resposta.

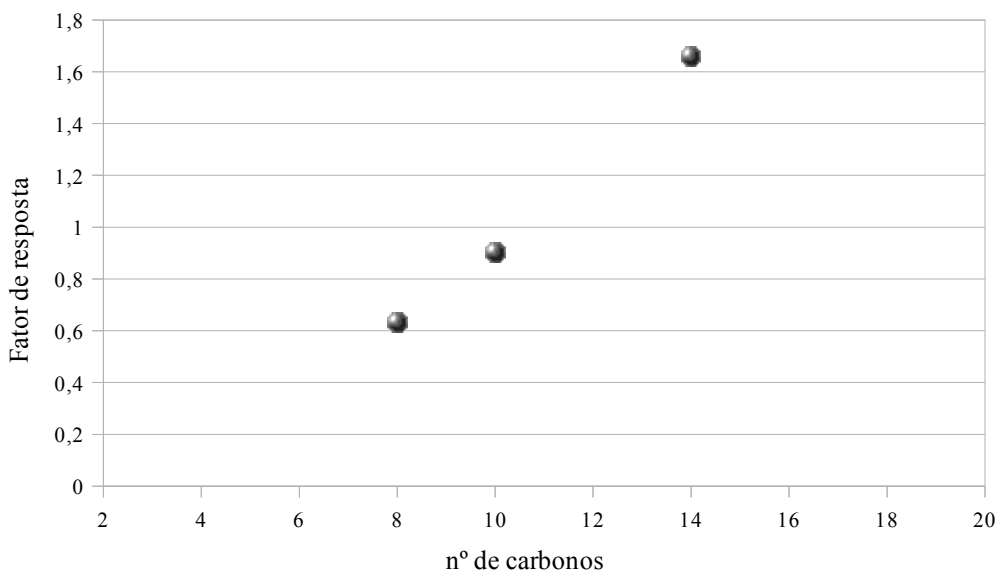


Figura 11 - Fator de resposta vs número de carbonos com mesitileno como padrão interno. A equação que melhor descreve a curva é: $f(x) = 0,0089x^2 - 0,0248x + 0,2632$; $r^2 = 0,996$.

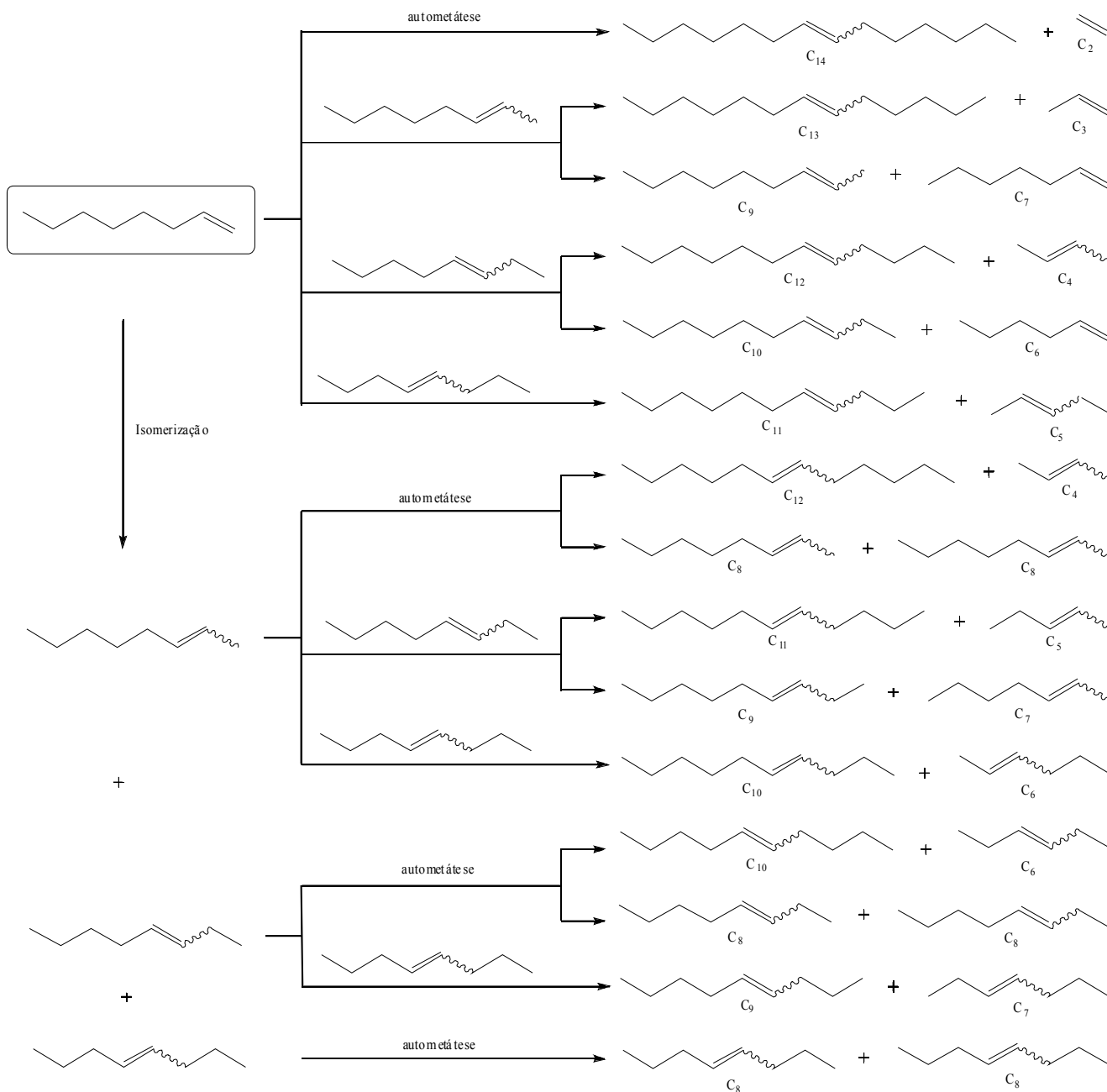
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ISOMERIZAÇÃO/METÁTESE DE 1-OCTENO EM TANDEM

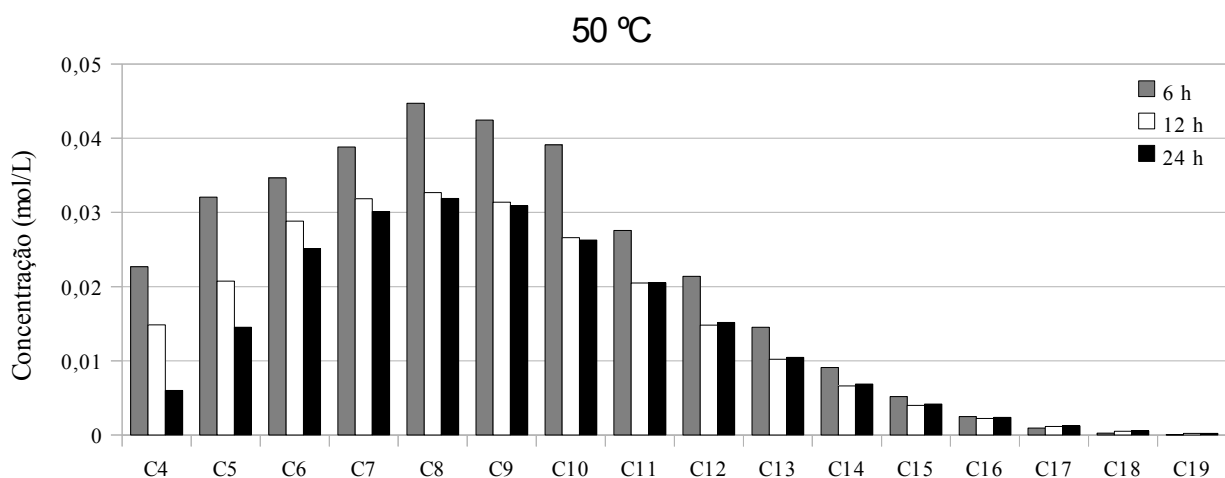
4.1.1 Sistema aberto

Recentemente, Consorti e Dupont⁵⁴ utilizaram um sistema bifásico em tandem para isomerização e metátese de *trans*-3-hexeno para a produção de olefinas com 4 a 18 carbonos, catalisadas por complexos do tipo Grubbs de segunda geração suportados em líquido iônico e $\text{RuClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ **[RuH]** como catalisador de isomerização. Inicialmente estudou-se o efeito do tempo e da temperatura em um sistema em tandem usando 1-octeno como substrato modelo (Esquema 24) em um sistema aberto, utilizando-se os catalisadores de Hoveyda-Hrubbs de segunda geração **HG-2** e o catalisador de isomerização **[RuH]**.

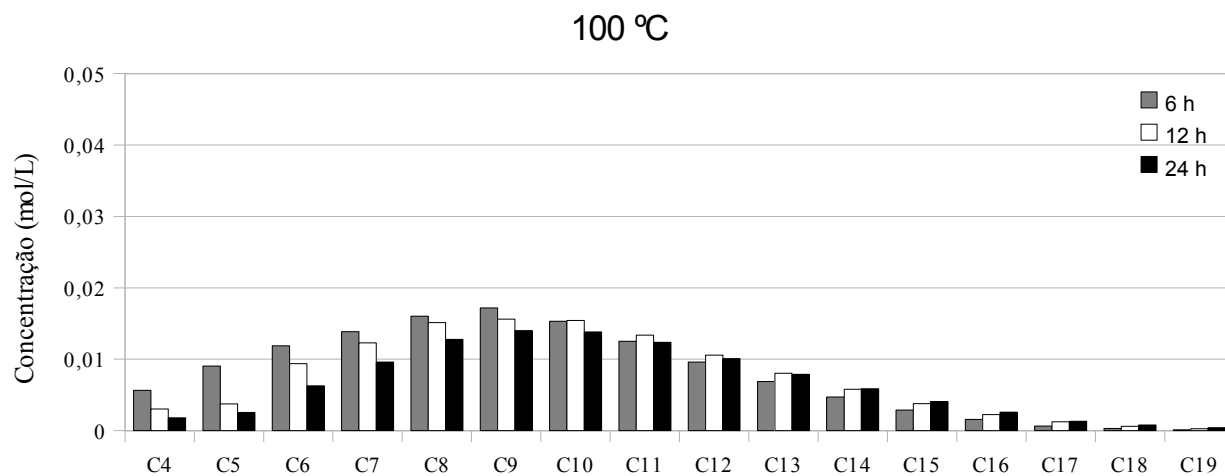
Pode-se observar que, embora o perfil de distribuição se mantenha a 50 e 100 °C, a concentração dos produtos com número de carbonos menor ou igual a 14 diminui com o aumento da temperatura (Figura 12). Essa observação sugere que devido ao aumento da temperatura os produtos voláteis são removidos, favorecendo que o equilíbrio se desloque para a formação destes. Esta hipótese se baseia devido à manutenção das concentrações relativas independentemente da temperatura. Além disso, o aumento do tempo de reação acarreta na diminuição da concentração dos produtos, porém o efeito da temperatura é mais pronunciado.



Esquema 24 - Possíveis rotas para a obtenção de olefinas com diferentes números de carbonos a partir de reações de isomerização e metátese de 1-octeno em tandem.



a



b

Figura 12 - Distribuição de produtos após reações de isomerização e metátese em tandem de 1-octeno. 1-Octeno (6,4 mmol); tolueno (20 mL); mesitileno (0,34 mmol); razão molar 1-octeno:HG-2:[RuH]= 1000:1:2. (a) 50 °C (em mol/L); (b) 100 °C (em mol/L)

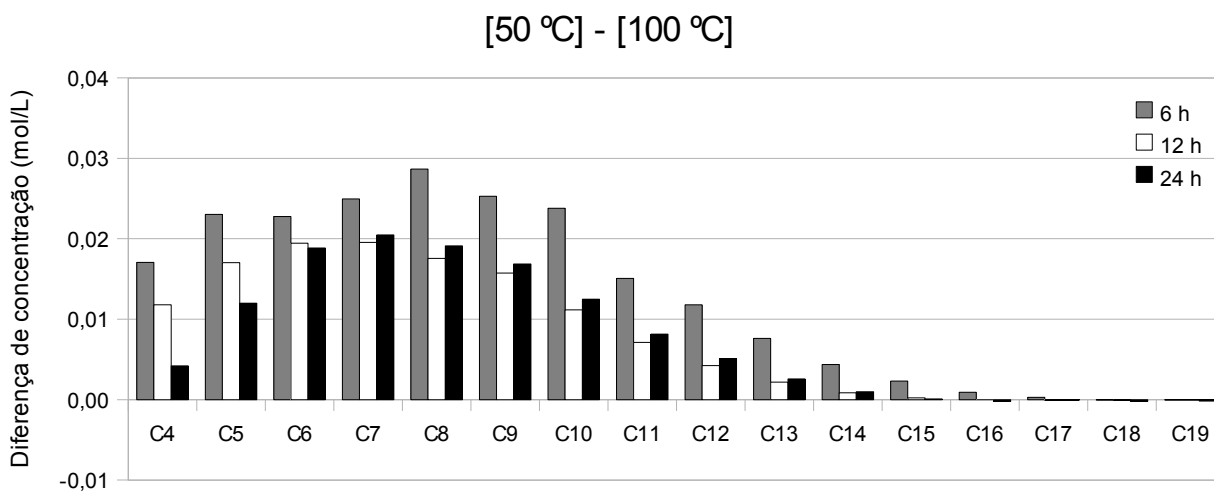
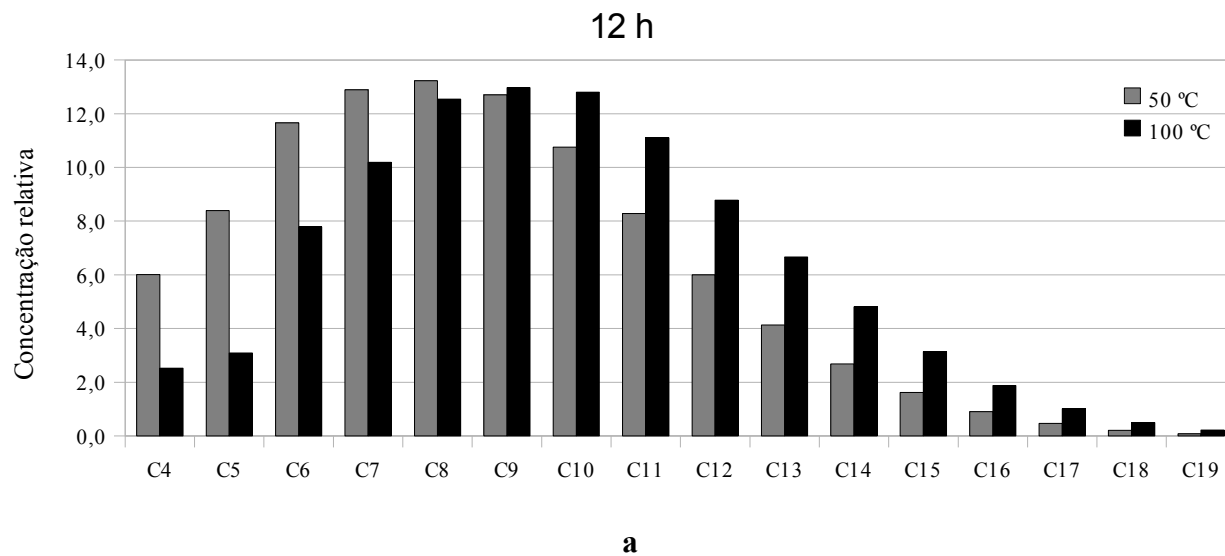


Figura 13 - Distribuição de produtos após reações de isomerização e metátese em tandem de 1-octeno. (a) 50 e 100 °C (concentração relativa após 12 h); (b) diferença de concentração dos produtos obtidos a 50 e 100 °C.

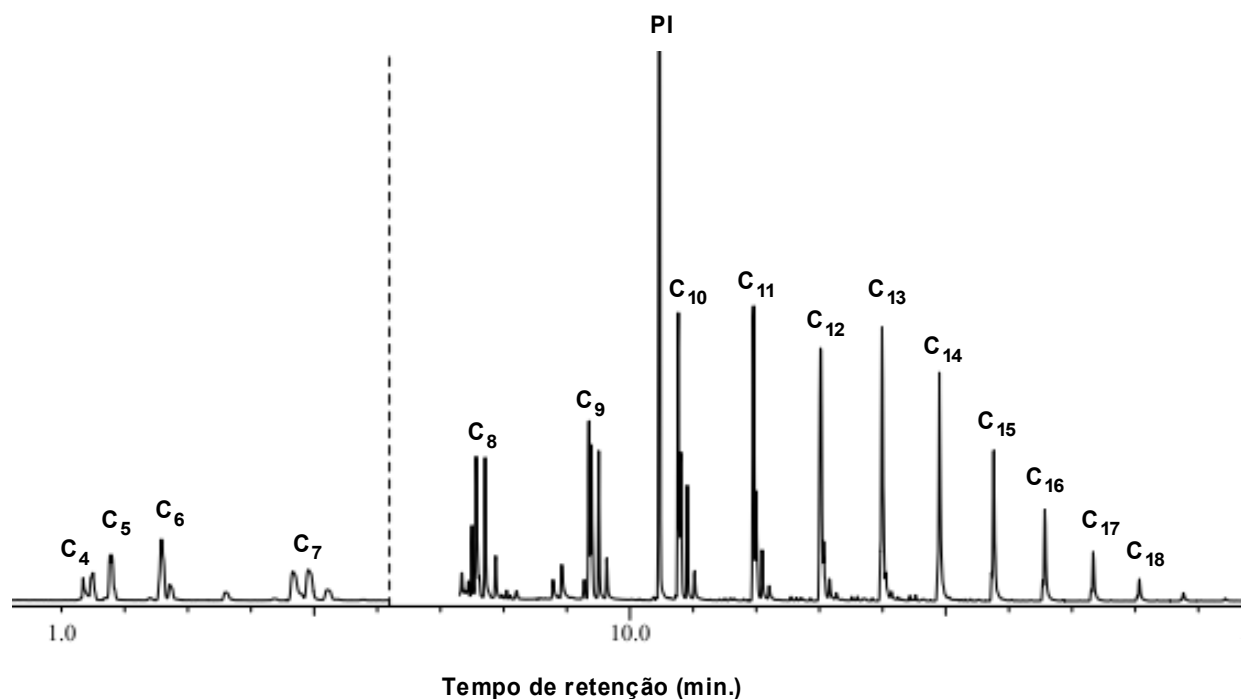


Figura 14 - Cromatograma típico dos produtos obtidos nas reações de isomerização e metátese de 1-octeno em tandem utilizando os catalisadores **HG-2** e **[RuH]**.

4.1.2 Sistema fechado

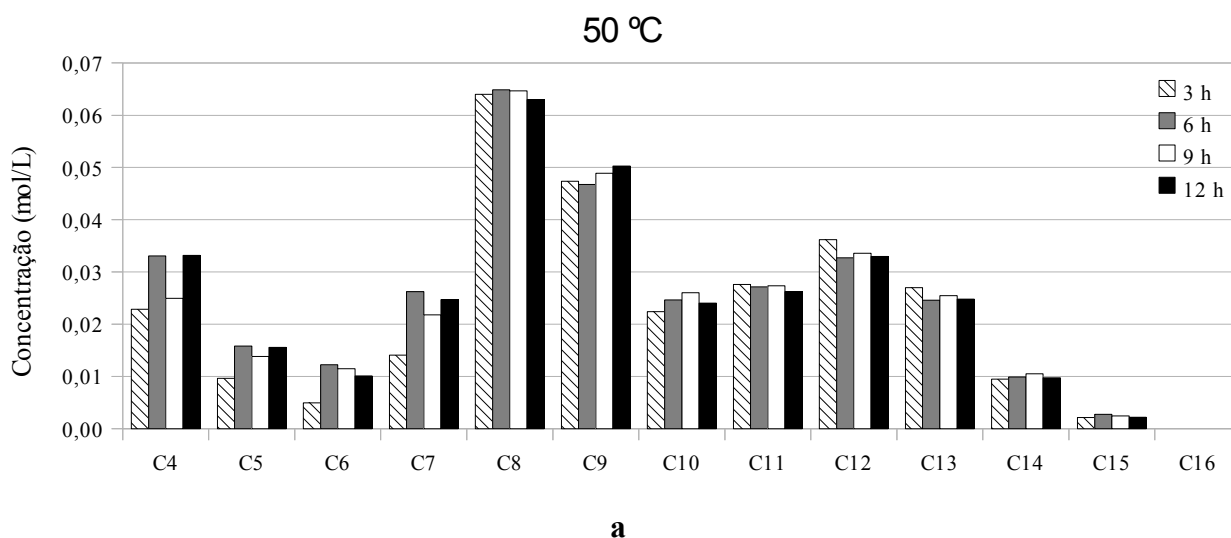
Para comprovar a teoria de que a remoção dos compostos voláteis desloca a distribuição de produtos para a formação destes, repetiu-se as reações de isomerização/metátese em tandem em um sistema fechado, impossibilitando a saída dos produtos voláteis. Os estudos de isomerização/metátese em sistema fechado foram realizados utilizando o catalisador de Grubbs de segunda geração **G-2** devido ao seu menor custo comparado ao catalisador de Hoveyda-Grubbs de segunda geração **HG-2**.

Ao utilizar um sistema fechado (Figura 15), obteve-se um comportamento diferente daquele observado com o sistema aberto. Além do perfil de distribuição dos produtos não ter se repetido a 50 °C, não houve uma diminuição da concentração dos produtos formados. Esta observação comprova a teoria de que a remoção dos produtos voláteis desloca o equilíbrio da reação.

Utilizando-se os catalisadores **G-2** e **[RuH]** obteve-se um perfil de distribuição diferente daquele observado para os catalisadores **HG-2** e **[RuH]** a 50 °C (Figura 15a e Figura 12a, respectivamente). A 100 °C o perfil de distribuição dos produtos se assemelha para os dois sistemas (catalisadores **HG-2** e **[RuH]** - Figura 15b e catalisadores **G-2** e **[RuH]** - Figura 12b). Os resultados sugerem que a 50 °C os catalisadores **G-2** e **[RuH]** não estejam operando concomitantemente como os catalisadores **HG-2** e **[RuH]**. Entretanto, o mesmo comportamento não é observado a 100 °C.

Estes resultados podem ser causados pela triciclohexilfosfina dissociada do catalisador de Grubbs de segunda geração **G-2**. Esta fosfina após se dissociar, pode se complexar ao catalisador de isomerização (após uma ou duas trifenilfosfinas terem se dissociado), alterando a propriedade catalítica deste, e talvez resultando em sua desativação.

Problemas com a compatibilidade entre o catalisador de Grubbs de primeira geração **G-1** e um catalisador de isomerização são reportados por Braddock *et al.*^{14,15}. Na tentativa de efetuar reações de isomerização alílica e de metátese de fechamento de ciclo, utilizando paládio/trifenilfosfina e o catalisador **G-1** em um sistema tandem do tipo ortogonal (Esquema 3), os autores observaram que a trifenilfosfina adicionada desativa o catalisador de Grubbs de primeira geração **G-1** e que a triciclohexilfosfina liberada pelo catalisador de Grubbs envenena o catalisador de paládio. Entretanto, ao utilizar catalisadores análogos ao de Grubbs que não contêm ligantes triciclohexilfosfina, ambas as reações ocorrem em tandem.



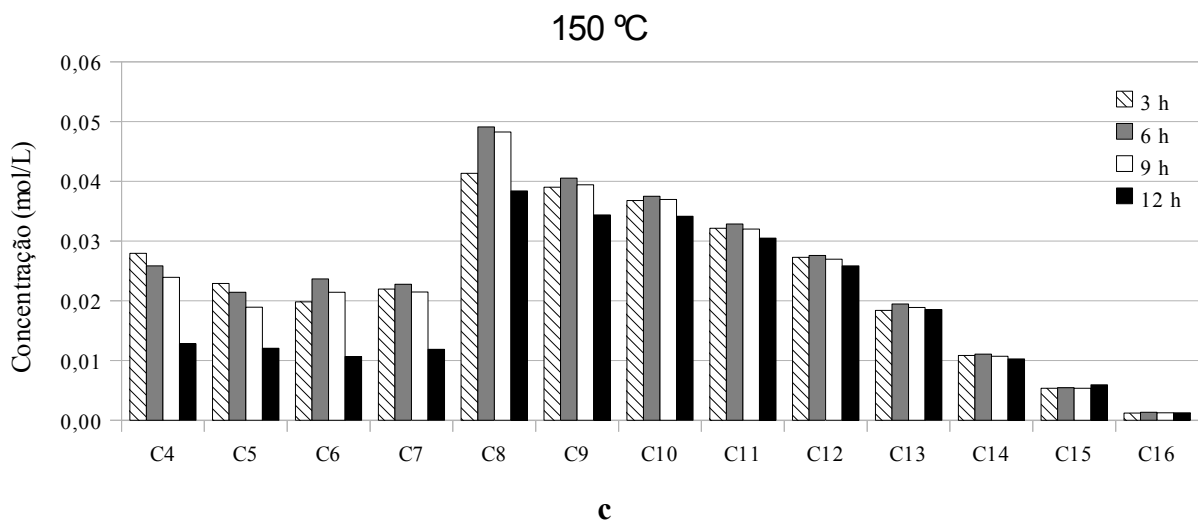
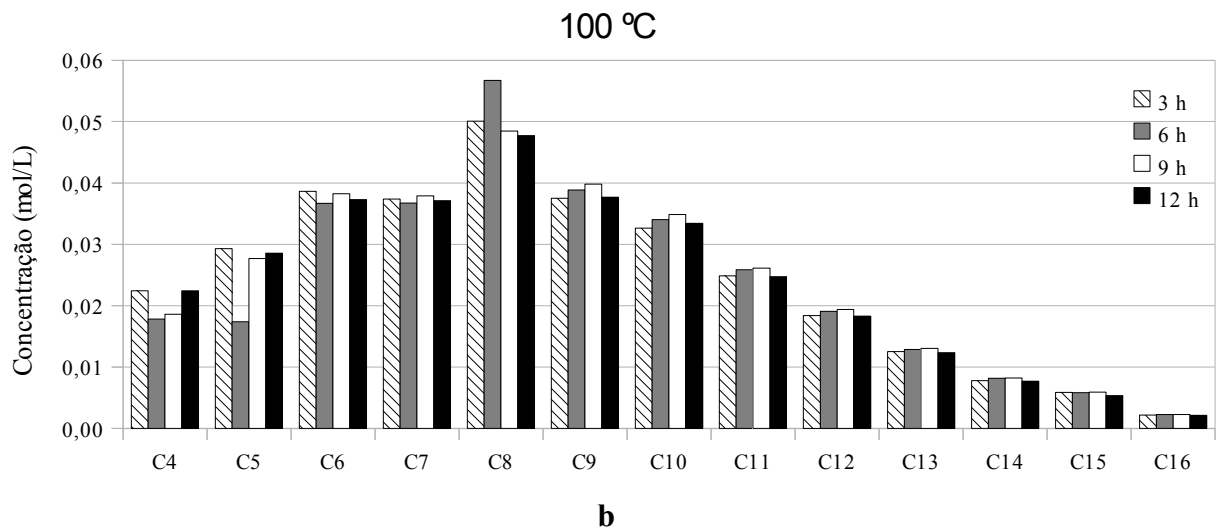


Figura 15 - Concentrações de produtos após reações de isomerização e metátese em tandem de 1-octeno em diferentes temperaturas e após diferentes tempos reacionais. (a) 50 °C; (b) 100 °C e (c) 150 °C

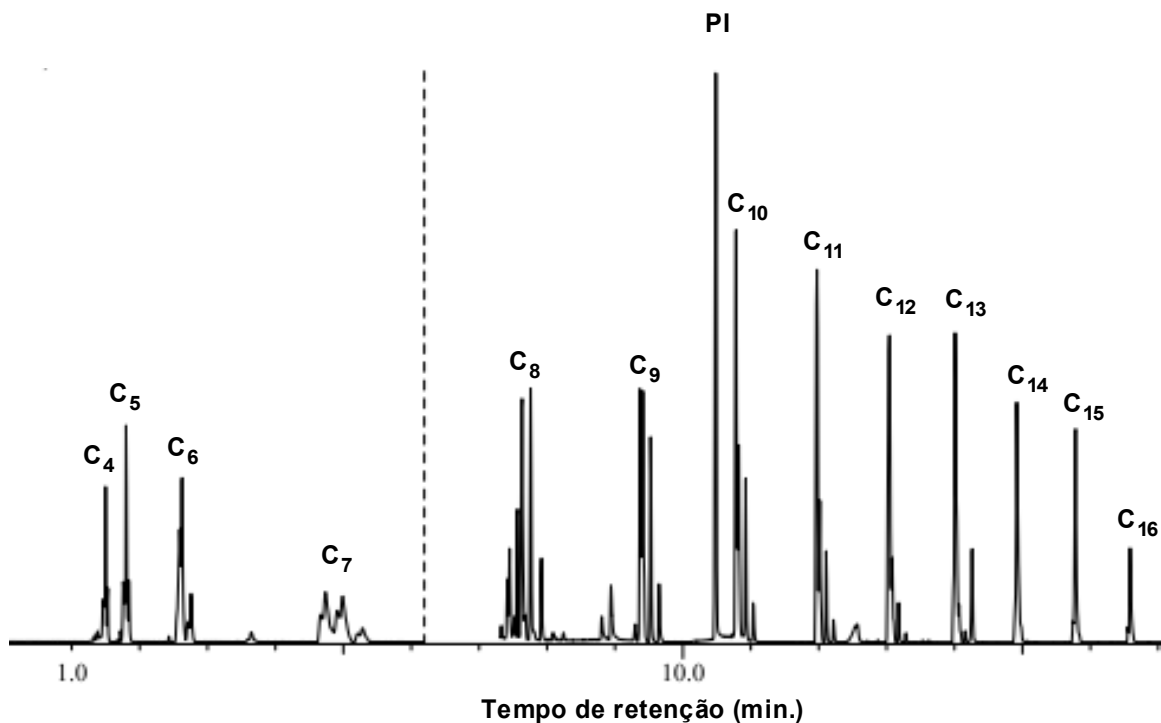
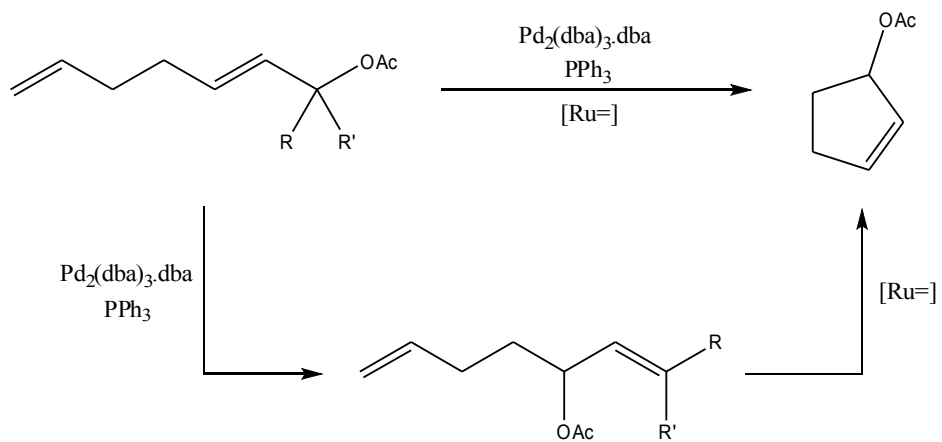


Figura 16 - Cromatograma típico dos produtos obtidos nas reações de isomerização e metátese de 1-octeno em tandem utilizando os catalisadores **G-2** e **[RuH]**.



Esquema 3 - Isomerização alílica/metátese de fechamento de ciclo em tandem catalisadas por paládio/fosfina e benzilidenos de rutênio reportadas por Braddock *et al.*^{14,15}.

Com o intuito de verificar se a 150 °C ambos catalisadores permanecem ativos, testou-se as duas reações em separado. Os resultados são mostrados nas Figuras 17 (isomerização, catalisador [RuH]) e 18 (metátese, catalisador G-2).

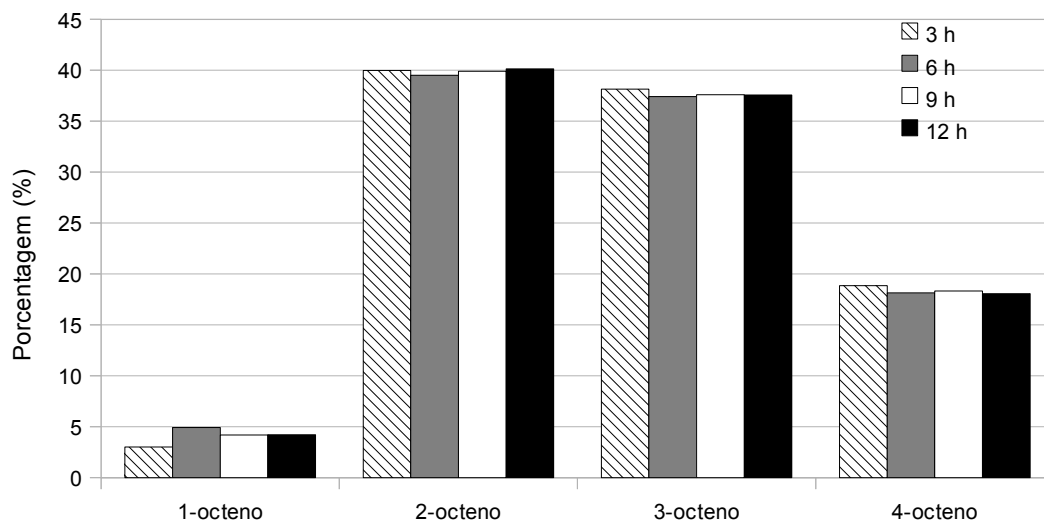


Figura 17 - Isomerização de 1-octeno a 150 °C utilizando o catalisador $\text{RuClH}(\text{CO})(\text{PPh})_3$ [RuH].

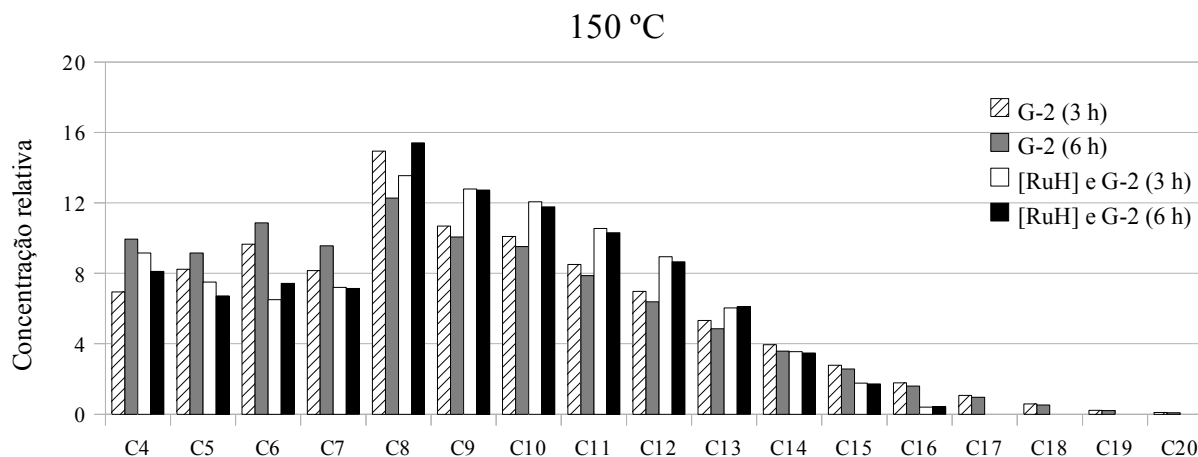


Figura 18 - Comparação das concentrações dos produtos obtidos somente com o catalisador de metátese G-2 e pelos catalisadores de isomerização [RuH] e de metátese G-2 em tandem de 1-octeno após 3 e 6 horas de reação à 150 °C.

Embora o catalisador de isomerização permaneça ativo a 150 °C (Figura 17) em um sistema isolado, os resultados da Figura 18 sugerem que a distribuição de produtos observada na Figura 15c pode ser obtida utilizando-se somente o catalisador de Grubbs de segunda geração **G-2**, o qual é conhecido apresentar atividade catalítica em outras reações, destacando-se a isomerização de olefinas^{45,55}. Wagener *et al.* (2003)³³, por exemplo, relatam que o catalisador de Grubbs de segunda geração **G-2** promove apreciável isomerização de olefinas internas e terminais em temperaturas de 50-60 °C, enquanto que o catalisador de Grubbs de primeira geração **G-1** ou o catalisador de molibdênio de Schrock **1** não o fazem.

4.1.3 Sistema com captura dos produtos voláteis

Utilizando o sistema mostrado na Figura 10, realizou-se alguns experimentos com o intuito de coletar os produtos voláteis formados. Os resultados obtidos são mostrados nas Figuras 19 e 20.

Inicialmente, realizou-se a isomerização/metátese em tandem de 1-octeno catalisada somente pelo catalisador de Grubbs de segunda geração **G-2** a 100 (Figura 19a) e 150 °C (Figura 19b). O catalisador **G-2** foi usado sem a adição do catalisador de isomerização **[RuH]** porque os resultados da seção anterior mostraram que somente o catalisador de metátese efetua as duas transformações nestas condições reacionais.

Apesar de ter sido possível remover uma pequena parte de produtos voláteis em ambas as temperaturas, a quantidade obtida foi muito pequena. Além disso, os resultados obtidos indicam que além da remoção dos produtos voláteis não ter sido eficiente na reação a 100 °C, a distribuição de produtos não apresentou o mesmo comportamento das reações de isomerização e metátese realizadas em sistema aberto (Figura 12b) ou em sistema fechado (Figura 15b). Por outro lado, a 150 °C a remoção dos produtos voláteis parece ter sido mais eficiente porém, a remoção destes resultou na perda do equilíbrio para a contínua formação destes. Entretanto, pode-se observar que os produtos mais pesados (C₁₀-C₁₈) apresentam um perfil de equilíbrio. Além disso, é importante ressaltar a ausência de produtos na faixa de C₆-C₉. Estes resultados são um indicativo de que a fração de produtos com menor número de carbonos possui uma maior

contribuição para o deslocamento do equilíbrio e que a conversão de produtos mais pesados em produtos mais leves é mais lenta com a remoção dos produtos leves. O aparente acúmulo dos produtos com maior número de carbono também pode ser observado nas reações realizadas em sistema aberto (Figura 13). Estes resultados podem ser ainda devido a ocorrência de principalmente a reação de metátese ou as reações de metátese terem ocorrido mais rápido que as reações de isomerização.

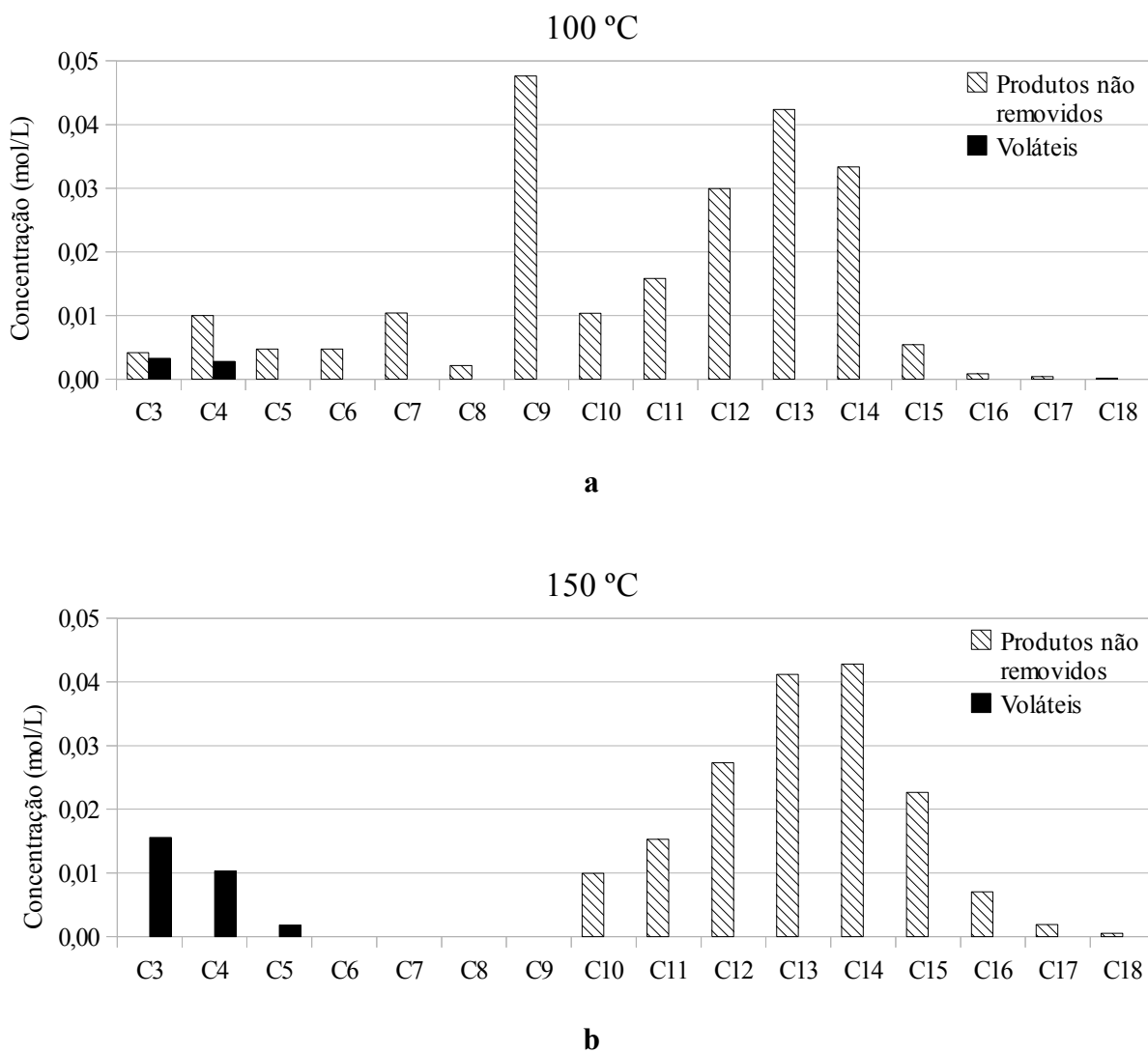


Figura 19 - Concentrações de produtos após reações de isomerização e metátese em tandem de 1-octeno em diferentes temperaturas com remoção dos produtos voláteis, utilizando o catalisador G-2 para efetuar ambas as reações; tempo reacional = 3 h. (a) 100 °C; (b) 150 °C.

Em seguida, utilizou-se os catalisadores de Hoveyda-Grubbs de segunda geração **HG-2** e o catalisador de isomerização **[RuH]** para realizar as duas transformações (Figura 20). A 100 °C obteve-se uma distribuição de produtos não removidos semelhante aquela obtida com o sistema aberto (Figura 15b). Entretanto, neste sistema a concentração de todos os produtos é maior do que as observadas no sistema aberto (Figura 15b). Este comportamento pode ser devido à ausência de um fluxo de argônio no sistema com captura dos voláteis, o qual ajudaria na remoção dos produtos voláteis formados. Além disso, a concentração de produtos voláteis capturada foi ainda muito pequena.

Com o aumento da temperatura de reação para 150 °C, obteve-se um perfil de distribuição característico das reações de isomerização e metátese, com a distribuição dos produtos não removidos iniciando a partir de C₈, mostrando que os produtos mais leves formados foram completamente capturados. Além disso, semelhante aos resultados mostrados na Figura 19b, não se obteve produtos com números de carbonos inferiores a C₈, sendo um forte indício de que a transformação dos produtos pesados em produtos leves é mais lenta na ausência destes. Os produtos voláteis capturados, olefinas de C₃ a C₆, correspondem 35 % (em relação ao número de mol) do total de produtos formados.

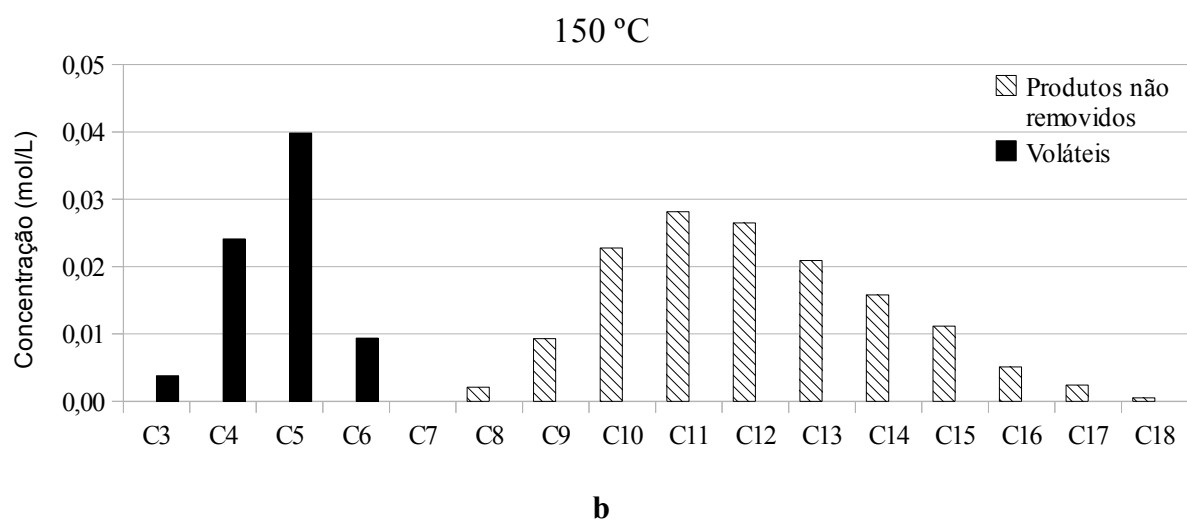
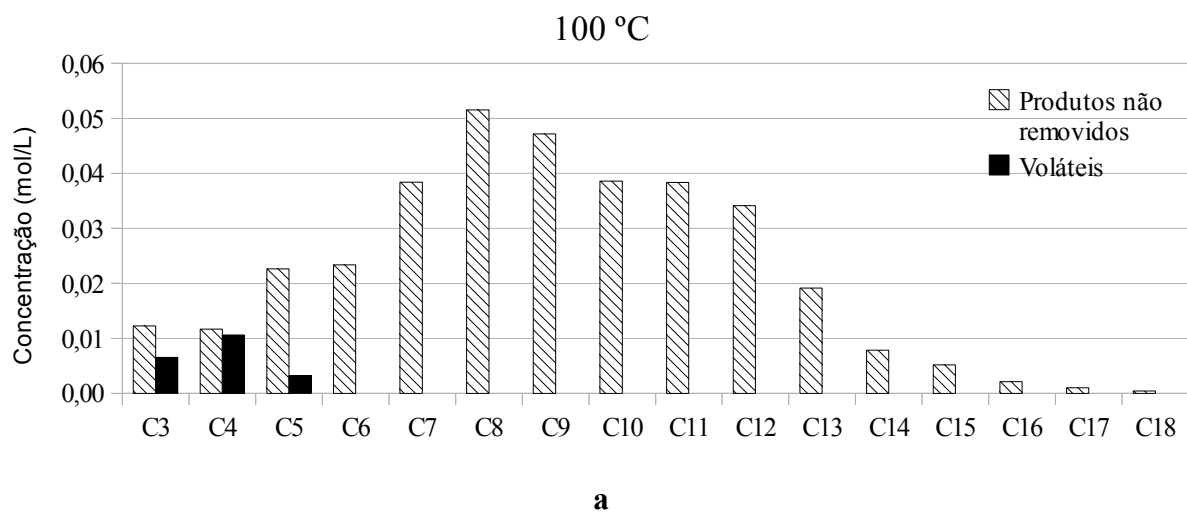
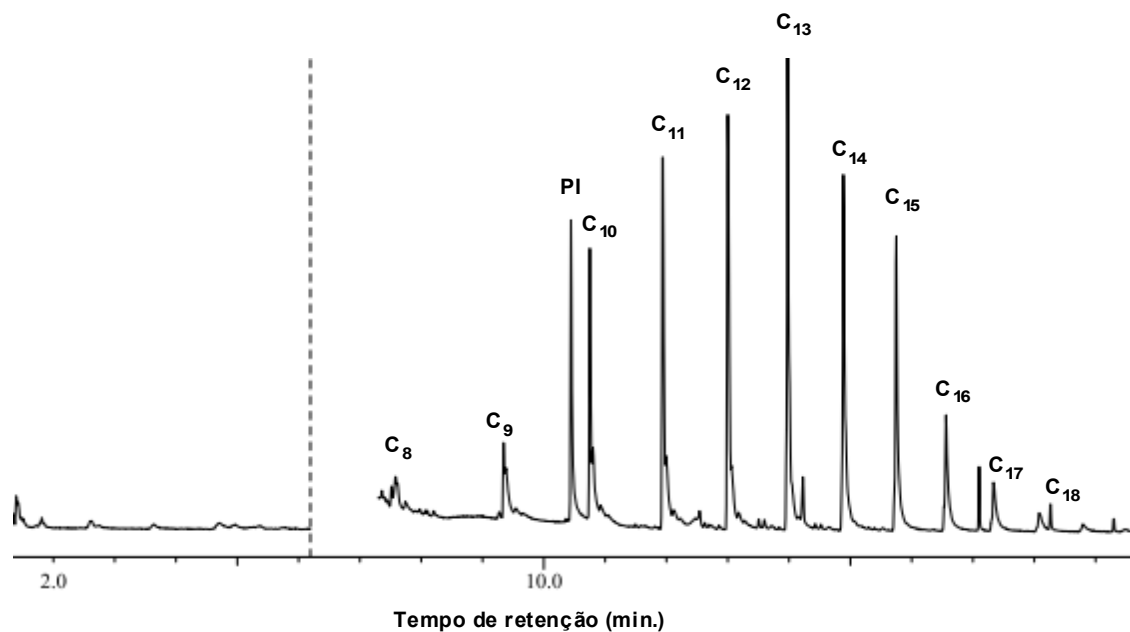
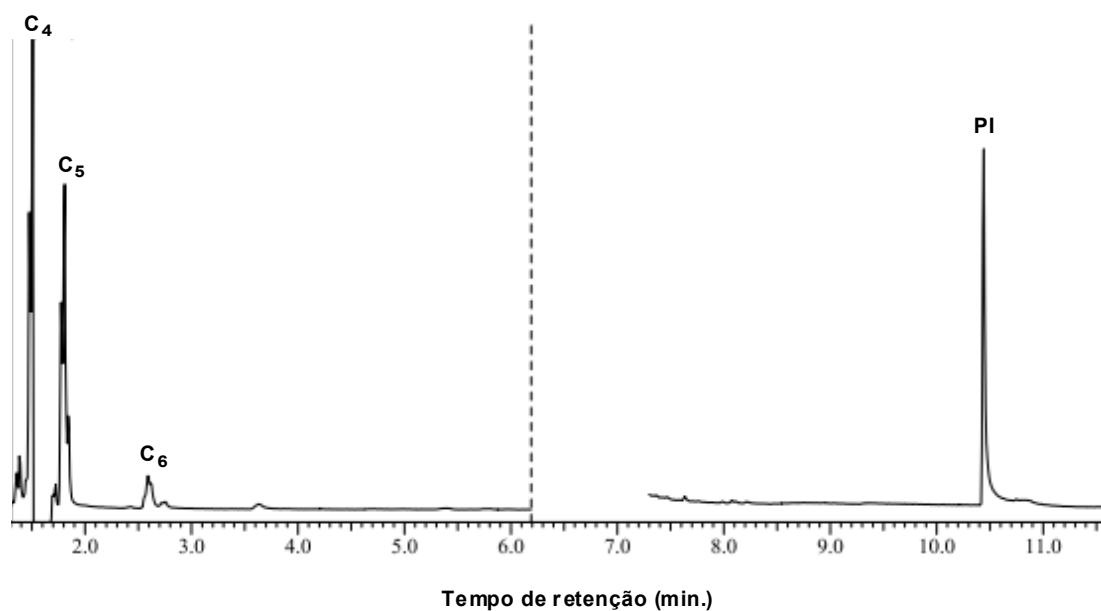


Figura 20 - Concentrações de produtos após reações de isomerização e metátese em tandem de 1-octeno em diferentes temperaturas com remoção dos produtos voláteis utilizando os catalisadores de Grubbs de segunda geração **G-2** e o catalisador **[RuH]** para efetuar ambas as reações. (a) 100 °C; (b) 150 °C;



a



b

Figura 21 - Cromatograma típico dos produtos obtidos nas reações de isomerização e metátese de 1-octeno em tandem utilizando os catalisadores **HG-2** e **[RuH]**. (a) produtos não removidos; (b) cromatograma típico dos produtos voláteis.

4.2 ETENÓLISE DE ÓLEO DE OLIVA

A utilização do óleo de oliva nas reações de isomerização e metátese em tandem representa uma estratégia para a obtenção de olefinas de baixo peso molecular a partir de substratos renováveis.

Uma vez que as duplas ligações presentes em triglicerídeos estão em posições internas, a reação de isomerização/metátese em tandem para produzir olefinas de baixo peso molecular seria dificultada. Entretanto, se as duplas ligações forem convertidas em olefinas terminais (via etenólise, por exemplo), poderia-se esperar que a reação de isomerização/metátese em tandem dos derivados de triglicerídeos com duplas ligações terminais exiba um comportamento semelhante às reações utilizando 1-octeno. Portanto, optou-se por etenolisar o óleo de oliva para posterior aplicação do processo em tandem. Recentemente, nosso grupo desenvolveu um projeto envolvendo a etenólise de óleos vegetais em altas pressões de etileno (10-45 bar), na presença de pequenas quantidades de tolueno e catalisada pelo catalisador de Grubbs de primeira geração **G-1**⁵⁰, obtendo conversões de até 50 % para o óleo de oliva.

Entretanto, devido a alta viscosidade de óleos vegetais (63,28 cP a 25 °C⁵⁶), a solubilidade e a difusão de etileno no óleo é muito pequena e, portanto, a reação de etenólise pode ser desfavorecida frente às reações de auto-metátese nestas condições. Desta forma, resolveu-se estudar a etenólise de óleo de oliva dissolvido em tolueno (solubilidade de etileno em tolueno = $1,41 \times 10^2 \text{ g}_{\text{etileno}}/\text{g}_{\text{tolueno}}$ a 50 °C e pressão de etileno de 4,7 bar⁵⁷). Embora, a princípio, a solubilidade de etileno em tolueno também seja relativamente baixa, esta ainda é maior que a solubilidade de etileno em óleo, e portanto uma pressão relativamente baixa já seria suficiente para etenolisar as olefinas internas do óleo de oliva dissolvido em tolueno. De fato, Olivier-Bourbigou e Dixneuf *et al.* (2008)⁵⁵ obtiveram conversões de 45 e 91 % na etenólise de oleato de metila em tolueno (0,17 mol/L), utilizando os catalisadores **G-1** e **G-2**, respectivamente, em 1 bar de etileno e 2,5 mol.-% de catalisador.

Os resultados iniciais (Tabela II), utilizando o catalisador de Grubbs de primeira geração **G-1** como catalisador, variando-se a pressão de etileno, mostraram haver uma pressão ideal de etileno, onde a conversão das olefinas internas em olefinas terminais é maior (Reações 1-4). Usando pressão de etileno de 1 e 2 bar (Reações 1 e 2), obteve-se conversões de 49 e 70 %, respectivamente.

respectivamente. Entretanto, o aumento da pressão de etileno para 3 e 4 bar (Reações 3 e 4) resultou em uma diminuição na conversão e esta permaneceu praticamente inalterada nestas condições. Para os estudos do tempo reacional e do tipo de catalisador, optou-se por utilizar apenas 1 bar de etileno.

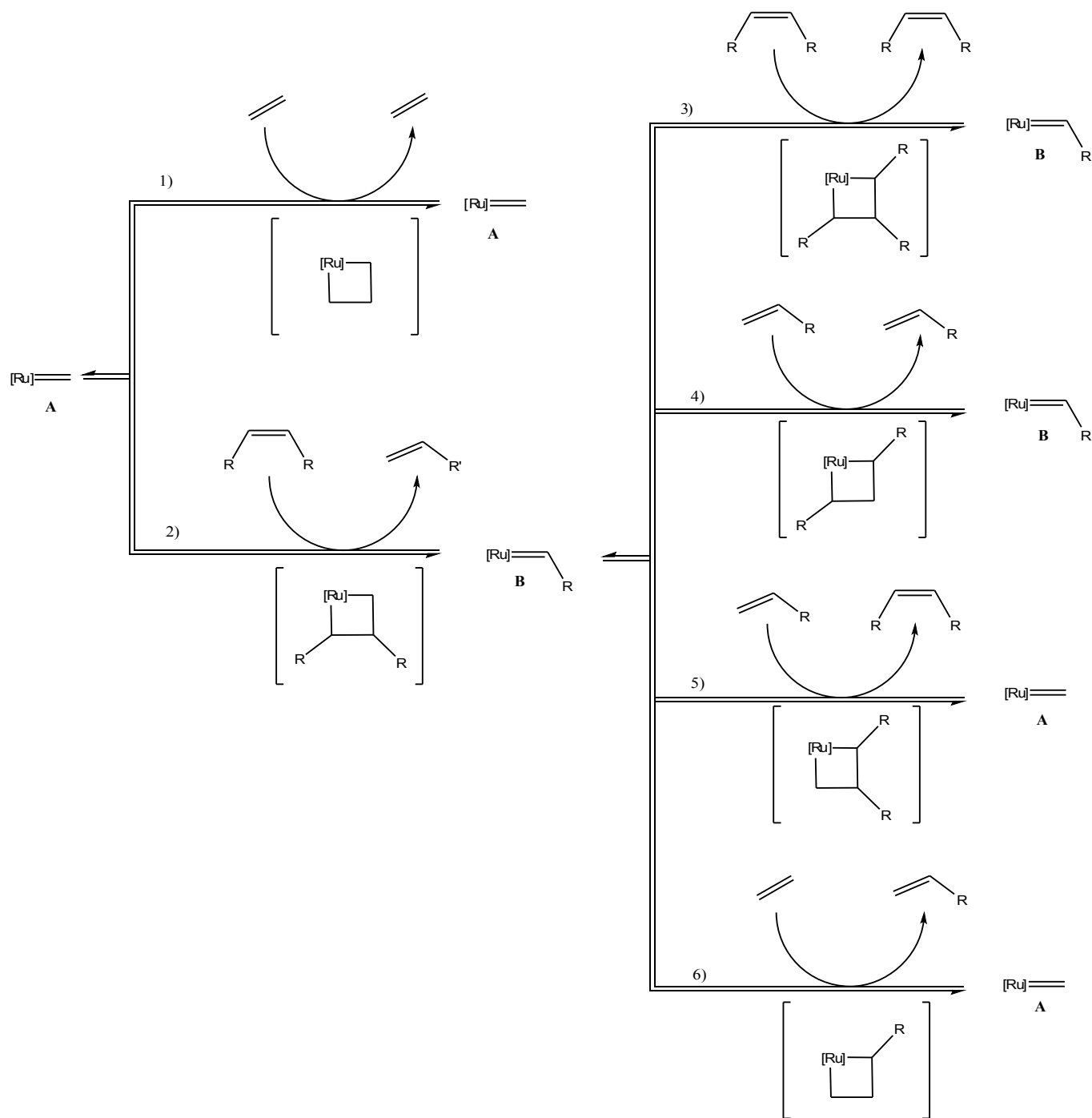
Tabela II - Influência da pressão de etileno na etenólise de óleo de oliva^a.

Reação	Pressão (bar) ^b	Conversão (%) ^c
1	1	49
2	2	70
3	3	64
4	4	63

^a Condições reacionais: Óleo de oliva (2,3 mmol), tolueno (20 mL), razão molar triglicerídeo:catalisador = 333,3:1; 50 °C; tempo = 1 h; catalisador = catalisador de Grubbs de primeira geração **G-1**; ^b Pressão de etileno aplicada no início da reação. A pressão não foi mantida à medida que o etileno foi sendo consumido. ^c Calculado por RMN-¹H de acordo com a equação **XI** do Anexo A.

Os resultados mostrados na Tabela II podem ser elucidados considerando-se que, além da etenólise, outras reações paralelas podem ocorrer no sistema estudado (Esquema 25). Em relação às reações paralelas que podem ocorrer durante a etenólise, algumas considerações podem ser feitas:

- A reação entre o catalisador de metátese e etileno gera o metilideno de rutênio **A**;
- A etenólise de olefinas internas em olefinas terminais leva à formação de um complexo metilideno de rutênio (**A**), menos estável que o complexo alquilideno de rutênio (**B**)⁵⁸;
- A metátese construtiva para formação de olefinas terminais deve necessariamente iniciar a partir de um complexo metilideno de rutênio (**A**);
- A formação de alquidenos de rutênio é favorecida frente ao metilideno de rutênio⁵⁹;
- O complexo metilideno de rutênio (**A**) decompõe-se mais rapidamente que os alquidenos de rutênio (**B**)^{58,60}.



Esquema 25 - Possíveis reações de metátese efetuadas por metilideno e alquilidenos de rutênio (A e B, respectivamente) em um sistema contendo etileno como uma das olefinas (1: auto-metátese de etileno; 2: etenólise; 3: metátese cruzada de olefina interna; 4: metátese cruzada de olefina terminal; 5: metátese cruzada de olefina terminal; 6: metátese cruzada de etileno)⁵⁸.

Com base nas considerações acima descritas, pode-se induzir que baixas concentrações de etileno no meio reacional favorecem a auto-metátese entre olefinas internas e que em maiores pressões de etileno, devido à maior disponibilidade de etileno no meio reacional, a possibilidade de ocorrência de reações de auto-metátese com etileno aumenta levando à: i) metátese não construtiva e ii) formação do complexo metilideno de rutênio.

Ao estudar o tempo reacional (Tabela III), observou-se que após 30 minutos de reação, a conversão já se está próxima do seu valor máximo de 60 % após 2,0 h de reação. Esta observação pode ser devido à reação estar próxima do equilíbrio ou devido à desativação de parte do catalisador. A adição de mais 2,3 mmol de óleo de oliva após 0,5 h de reação nas mesmas condições da Reação 1 (Tabela III), e mantendo-se a reação por adicional 0,5 h, resultou em uma conversão de 41 % (Reação 5 - Tabela III). A partir deste resultado pode-se afirmar que após 0,5 h de reação o catalisador de Grubbs de primeira geração **G-1** ainda permanece ativo (a pequena diferença entre as conversões das Reações 1 e 5 da Tabela III, é razoável, uma vez que a quantidade de óleo no meio reacional é maior e portanto a razão óleo:catalisador menor).

Tabela III - Influência do tempo na etenólise de óleo de oliva^a.

Reação	Tempo (h)	Conversão (%)^b
1	0,5	50
2	1	49
3	2	60
4	3	61
5	1 ^c	41

^a Condições reacionais: Óleo de oliva (2,3 mmol), tolueno (20 mL), razão molar triglicérido:catalisador = 333,3:1; 50 °C; pressão = 1 bar (pressão de etileno aplicada no início da reação). A pressão não foi mantida à medida que o etileno foi sendo consumido. Catalisador = catalisador de Grubbs de primeira geração **G-1**. ^b Calculado por RMN-¹H de acordo com a equação **XI** do anexo **A**. ^c Reação com adição de mais 2,3 mmol de óleo após 0,5 h de reação e manteve-se a reação por mais 0,5 h.

Além do estudo da pressão de etileno e do tempo reacional, estudou-se o efeito do tipo de catalisador (Reações 1-3 - tabela IV), efeito da purificação do óleo de oliva (Reações 1 e 4 -

Tabela IV), efeito da razão molar do catalisador de Grubbs de segunda geração **G-2** e o óleo de oliva (Reações 2 e 5 - Tabela IV) e tipo do óleo utilizado (reações 1 e 6 - Tabela IV).

Tabela IV - Influência do catalisador na etenólise de óleo de oliva^a.

Reação	Catalisador	Conversão (%)^b
1	G-1	50
2	G-2	48
3	HG-2	19
4	G-1^c	29
5	G-2^d	51
6	G-1^e	32

^a Condições reacionais: Óleo de oliva (2,3 mmol), tolueno (20 mL), razão molar triglicerídeo:catalisador = 333,3:1; 50 °C; pressão = 1 bar (pressão de etileno adicionada no início da reação). A pressão não foi mantida à medida que o etileno foi sendo consumido; tempo = 0,5 h; catalisadores = catalisador de Grubbs de primeira geração **G-1**, catalisador de Grubbs de segunda geração **G-2** e catalisador de Hoveyda-Grubbs de segunda geração **HG-2**. ^b Calculado por RMN-¹H de acordo com a equação **XI** do anexo A. ^c Reação com óleo de oliva sem purificação. ^d Reação com razão molar triglicerídeo:catalisador = 166,6:1. ^e Reação com óleo de soja purificado.

Em relação ao tipo de catalisador, resultados semelhantes foram obtidos ao utilizar os catalisadores de Grubbs de primeira **G-1** e segunda geração **G-2** (Reações 1 e 2 - Tabela IV). Entretanto, ao utilizar o catalisador de Hoveyda-Grubbs de segunda geração **HG-2** obteve-se uma conversão 2,6 vezes menor. Isto pode indicar uma menor estabilidade do metilideno formado com o catalisador de Hoveyda-Grubbs de segunda geração **HG-2** em relação ao metilideno formado com o catalisador de Grubbs de primeira geração **G-1**. Resultados semelhantes aos aqui descritos são reportados por Grubbs e colaboradores (2011)⁵⁸ para a etenólise de oleato de metila. Rendimentos de 54 % com com seletividade de 93 % foram obtidos na etenólise de oleato de metila utilizando o catalisador de Grubbs de primeira geração **G-1** a 40 °C e 10,3 bar de etileno, na ausência de solvente. Utilizando o catalisador de Hoveyda-Grubbs de segunda geração **HG-2**, rendimento de apenas 20% com seletividade de 33 % foram obtidos.

Ao efetuar a etenólise de óleo de oliva não submetido ao processo de purificação, obteve-se uma conversão de apenas 29 % (Reação 4 - Tabela IV). Acredita-se que o processo de

purificação adotado remova clorofilas e produtos de decomposição destas do óleo, além de outros compostos desconhecidos que podem desativar o catalisador. Entretanto, para comprovar esta hipótese são necessários estudos mais aprofundados, os quais estão além dos objetivos deste projeto. A desativação do catalisador devido à presença de ácidos livres no óleo pode ser completamente descartada, uma vez que se sabe que os catalisadores de metátese do tipo Grubbs são tolerantes a ácidos carboxílicos. Exemplo disto, é a auto-metátese de ácido oléico catalisada pelo catalisador **G-2** reportada por Foglia *et al.* (2006)⁶¹.

Para completar o estudo das reações de etenólise, efetuou-se a etenólise de óleo de soja à 1 bar de etileno, catalisada pelo catalisador de Grubbs de primeira geração **G-1** (Reação 6 - Tabela IV). Uma conversão de 32 % foi obtida. Este resultado pode ser devido à:

- Ao menor teor de ácido oléico no óleo de soja (24,63 % contra 77,13 % no óleo de oliva - Tabela I)
- Ao maior número de duplas ligações (maior teor de ácidos graxos poliinsaturados) no óleo de soja. Devido ao maior índice de ácido linoléico (50,11 % contra 7,89 % no óleo de oliva - Tabela I) e linolênico (7,30 % contra 0,47 % no óleo de oliva - Tabela I), a concentração total de duplas ligações (Índice de Iodo_{óleo de soja} = 134 g_{iodo}/100g_{óleo} e Índice de Iodo_{óleo de oliva} = 78 g_{iodo}/100g_{óleo}^{**}) será maior para o óleo de soja (para uma mesma concentração de óleo de soja e de oliva), desta forma, a razão dupla ligação:catalisador é menor para o óleo de soja para uma mesma razão triglicerídeo:catalisador.

^{**} Calculado por RMN-¹H utilizando a equação V mostrada no Anexo A.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A estratégia de realizar reações de isomerização e metátese em tandem mostrou-se promissora para a produção de olefinas de baixo peso molecular a partir de olefinas de maior peso molecular. Além disso, apesar da utilização dos catalisadores de Grubbs de segunda geração **G-2** e do catalisador de isomerização **[RuH]** para efetuar as duas reações parecer incompatível, as duas reações podem ser efetuadas utilizando-se somente o catalisador de Grubbs de segunda geração **G-2**. A utilização dos catalisadores de Hoveyda-Grubbs de segunda geração **HG-2** e do catalisador de isomerização **[RuH]** não apresentou nenhuma incompatibilidade entre os catalisadores.

Uma mistura de produtos em equilíbrio foi observada para as reações de isomerização e metátese de 1-octeno em tandem utilizando os sistemas aberto e fechado. Entretanto, no sistema fechado o equilíbrio parece ter sido mais eficiente somente a 100 °C, enquanto que no sistema aberto o equilíbrio foi semelhante nas temperaturas de 50 e 100 °C.

Os resultados obtidos com a isomerização e metátese de 1-octeno em tandem utilizando os catalisadores de Grubbs de segunda geração **G-2** e o catalisador de isomerização **[RuH]** em sistema fechado indicam haver uma certa incompatibilidade entre os dois catalisadores. Acredita-se que isso se deva a desativação do catalisador de isomerização pela fosfina dissociada do catalisador de Grubbs de segunda geração **G-2** durante a etapa de ativação deste.

Entretanto, somente o catalisador de Grubbs de segunda geração foi capaz de efetuar as reações de isomerização e metátese em tandem de 1-octeno em um sistema fechado a 150 °C.

Utilizando os catalisadores de Hoveyda-Grubbs de segunda geração **HG-2** e o catalisador de isomerização **[RuH]**, foi possível capturar 35 % (em relação ao número de mol) de produtos voláteis. Nas reações de isomerização e metátese de 1-octeno em tandem realizadas em sistema com captura dos voláteis obteve-se que a 150 °C, não foram observadas olefinas leves na fração contendo as olefinas pesadas. Acredita-se que a transformação de olefinas pesadas em olefinas mais leves seja mais lenta na ausência dos produtos leves.

Em relação à etenólise de óleo de oliva conseguiu-se obter conversões de até 70 % em olefinas terminais (calculados por RMN-¹H). A maior conversão obtida foi à pressão de 2 bar de etileno, a 50 °C e 1 h de reação. A variação do tempo de reação de 0,5 até 2,0 h resultou em um

ligeiro aumento da conversão. Os catalisadores de Grubbs de primeira **G-1** e segunda **G-2** geração resultaram na mesma conversão, enquanto que o catalisador de Hoveyda-Grubbs de segunda geração **HG-2** resultou em uma conversão significativamente menor. Além disso, obteve-se que a purificação do óleo de oliva é crucial para a reação de etenólise. Conversões de 50 e 29 % foram obtidas para óleo de oliva purificado e não purificado, respectivamente, nas mesmas condições reacionais. A etenólise de óleo de soja resultou em uma menor conversão (32 %). Entretanto, esta menor conversão pode estar relacionada ao maior índice de iodo (maior grau de insaturação) por mol do óleo de soja.

As perspectivas para este projeto incluem:

- realizar reações de isomerização e metátese em tandem dos produtos de etenólise de óleo de oliva;
- estudar a etenólise de outros óleos vegetais, como por exemplo óleo de girassol e de canola;
- estudar a isomerização e metátese em tandem de óleos vegetais;
- estudar a isomerização e metátese de poliolefinas insaturadas como por exemplo polioctenâmero;
- estudar a isomerização e metátese em tandem com captura de voláteis utilizando líquidos iônicos como solvente.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Olefins market report. Disponível em:
<http://www.chemsystems.com/about/cs/news/items/PPE%20PCMD%20Olefins%202009.cfm>.
2. The Future of the Light Olefins Markets to 2020: Market research news. Disponível em:
<http://www.salisonline.org/market-research/the-future-of-the-light-olefins-markets-to-2020/>.
3. Mol, J.C. *Top. Catal.* **2004**, *27(1-4)*, 97-104.
4. Trnka, T.M.; Grubbs, R.H. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34(1)*, 18-29.
5. Samojłowicz, C.; Bieniek, M.; Grela, K. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3708-3742.
6. Chahboun, G.; Petrisor, C.E.; Gómez-Bengoia, E.; Royo, E.; Cuenca, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1514-1520.
7. Mol, J.C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *213*, 39-45.
8. He, H.; Liu, W.B.; Dai, L.X.; You, S.H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49(8)*, 1496 -1499.
9. Sutton, A.E.; Seigal, B.A.; Finnegan, D.F.; Snapper, M.L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13390-13391.
10. Patel, J.; Elaridi, J.; Jackson, W.R.; Robinson, A.J.; Serelis, A.K.; Such, C. *Chem. Commun.* **2005**, 5546-5547.
11. Fogg, D.E.; Santos, E.N. *Coordin. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2365-2379.
12. Dragutan, V.; Dragutan I. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691(24-25)*, 5129-5147.
13. Wasilke, J.C.; Obrey, S.J.; Baker, T.R.; Bazan, G. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1001-1020.
14. Braddock, D.C.; Wildsmith, A.J. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 3239-3242.
15. Braddock, D.C.; Matsuno, A. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 3305-3308.
16. Furlan, L.G.; Kunrath, F.A.; Mauler, R.S.; Souza, R.F.; Casagrande Jr, O.L. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *214*, 207-211.
17. Cossy, J.; Bargiggia, F.; BouzBouz, S. *Org. Lett.* **2003**, *5(4)*, 459-462.
18. Sutton, A.E.; Seigal, B.A.; Finnegan, D.F.; Snapper, M.L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13390-13391.
19. Cheng, C.; Khoshdel, E.; Wooley, K.L. *Nano Lett.* **2006**, *6(8)*, 1741-1746.
20. Ghebreyessus, K.Y.; Angelici, R.J. *Organometallics* **2006**, *25*, 3040-3044.

21. Ye, S.; Yang, X.; Wu, J. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2950-2952.
22. Kim, B.G.; Snapper, M.L. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 52-53.
23. Grubbs, R.B. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7117-7140.
24. Sanford, M.S.; Love, J.A.; Grubbs, R.H. *Organometallics* **2001**, *20*, 5314-5318.
25. Kingsbury, J. S.; Harrity, J. P. A.; Bonitatebus, P. J., Jr; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 791-799.
26. Scholl, M.; Trnka, T. M.; Morgan, J. P.; Grubbs, R. H. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247-2250.
27. Garber, S. B.; Kingsbury, J. S.; Gray, B. L.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168-8179.
28. Gessler, S.; Randl, S.; Blechert, S. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9973-9976.
29. France, M.B.; Feldman, J.; Grubbs, R.H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1307-1308.
30. Lehman Jr., S.E.; Wagener, K.B. *Macromolecules* **2002**, *35*, 48-53.
31. Macnaughtan, M.L.; Gary, J.B.; Gerlach, D.L.; Johnson, M.J.A.; Kampf, J.W. *Organometallics* **2009**, *28*, 2880-2887.
32. Forman, G.S.; Bellabarba, R.M.; Tooze, R.P.; Slawin, A.M.Z.; Karch, R.; Winde, R. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691(24-25)*, 5513-5516.
33. Lehman Jr., S.E.; Schwendeman, J.E.; O'Donnell, P.M.; Wagener, K.B. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *345*, 190-198.
34. Walba, D.M.; Yang, H.; Keller, P.; Zhu, C.; Shao, R.; Coleman, D.A.; Jones, C.D.; Clark, N.A.; *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1894-1899.
35. Moïse, J.; Arseniyadis, S.; Cossy, J. *Org. Lett.* **2007**, *9(9)*, 1695-1698.
36. Fürstner, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3012-3043.
37. Grubbs, R.H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3760-3765.
38. Hoveyda, A.H.; Zhugralin, A.R. *Nature* **2007**, *45*, 243-251.
39. Yao, Q.; Sheets, M. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3577-3584.
40. Reuben, B.; Wittcoff, H. *J. Chem. Edu.* **1988**, *65(7)*, 605-607.
41. van Leeuwen, P.W.N.M. **Homogeneous Catalysis**: Understanding the art. Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 2004.
42. Wakamatsu, H.; Nishida, M.; Adachi, N.; Mori, M. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3966-3970.

43. Hong, S.H.; Sanders, D.P.; Lee, C.W.; Grubbs, R.H. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17160-17161.
44. Fokou, P.A.; Meier, M.A.R. *Macromol. Rapid Comm.* **2010**, *31*, 368-373.
45. Courchay, F.C.; Sworen, J.C.; Ghiviriga, I.; Abboud, K.A.; Wagener, K.B. *Organometallics* **2006**, *25*, 6074-6086.
46. Bourgeois, D.; Pancrazi, A.; Nolan, S.P.; Prunet, J. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *643-644*, 247-252.
47. Fürstner, A.; Ackermann, L.; Gabor, B.; Goddard, R.; Lehmann, C.W.; Mynott, R.; Stelzer, F.; Thiel, O.R. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3236-3253.
48. Ghatak, H.R. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2011**, *15*, 4042-4052.
49. Vigli, G.; Philippidis, A.; Spyros, A.; Dais, P. *J. Agric. Food Chem.* **2003**, *51*, 5715-5722.
50. Lima, P.S. **Metátese de olefinas com óleos vegetais: uma estratégia para o desenvolvimento de biorrefinarias**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil, 2011.
51. Shriver, D.F.; Drezzon, M.A. **The manipulation of air sensitive compounds**, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York (1986).
52. Penteadó, J.C.P.; Magalhães, D.; Masini, J.C. *Quim. Nova* **2008**, *31(8)*, 2190-2193.
53. Kinderman, S.S.; van Maaseveen, J.H.; Schoemaker, H.E.; Hiemstra, H.; Rutjes, F.P.J.T. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2045-2048.
54. Consorti, C.S.; Aydos, G.L.P.; Dupont, J. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 9058-9060.
55. Thurier, C.; Fischmeister, C.; Bruneau, C.; Olivier-Bourbigou, H.; Dixneuf, P.H. *Chem. Sus. Chem.* **2008**, *1*, 118-122.
56. Abramovič, H.; Klofutar, C. *Acta Chim. Slov.* **1998**, *45(1)*, 69-77.
57. Lee, L.S.; Ou, H.J.; Hsu, H.L. *Fluid Phase Equilib.* **2005**, *231*, 221-230.
58. Thomas, R.M.; Keitz, B.K.; Champagne, T.M.; Grubbs, R.H. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7490-7496.
59. Hong, S.H.; Wenzel, A.G.; Salguero, T.T.; Day, M.W.; Grubbs, R.H. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7961-7968.
60. Sanford, M.S.; Love, J.A.; Grubbs, R.H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6543-6554.
61. Ngo, H.L.; Jones, K.; Foglia, T.A. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **2006**, *83(7)*, 629-634.

Anexo A

Cálculo da massa molecular de óleos vegetais por RMN-¹H

A massa molecular do óleo de oliva foi calculada por RMN-¹H utilizando-se fórmulas descritas na literatura^{***}:

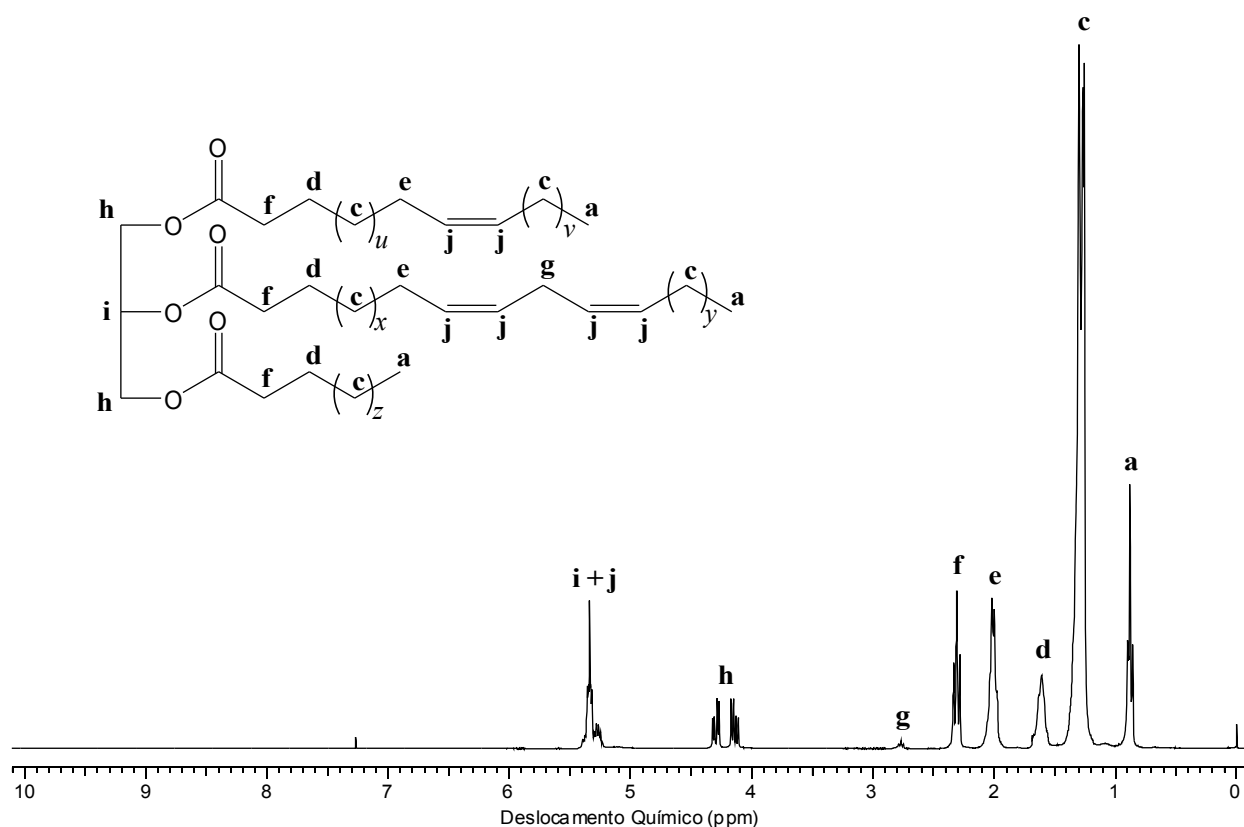


Figura 22 - Espectro de RMN-¹H do óleo de oliva com os respectivos assinalamentos dos sinais para uso no cálculo da massa molecular.

$$MM = 15,03 \cdot \left(\frac{a}{3 \cdot A_p} \right) + 14,03 \cdot \left(\frac{b + c + d + e + f + g}{2 \cdot A_p} \right) + 26,02 \cdot \left(\frac{(i + j) - A_p}{2 \cdot A_p} \right) + 173,1 \quad \text{(III)}$$

onde A_p é a área de um hidrogênio metilênico do grupo $\begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \\ | \quad | \quad | \\ \text{H}_2\text{C} - \text{C} - \text{CH}_2 \\ | \\ \text{H} \end{array}$, calculada por:

^{***} Miyake, Y.; Yokomoto, K.; Matsukaki, N. *J. Am. Chem. Oil Soc.* **1998**, *75(1)*, 15-19.

$$A_p = \frac{h}{4} \quad (\text{IV})$$

Cálculo do Índice de Iodo

O índice de iodo é o número de gramas de iodo absorvidos por 100 gramas de óleo, sendo a medida da insaturação de um óleo, pois cada dupla ligação de um ácido graxo pode incorporar dois átomos de iodo.

O índice de iodo pode ser calculado por RMN-¹H utilizando a seguinte fórmula:

$$\text{I.I.} = \frac{126,91 \times 100 \cdot V}{\text{MM}_{\text{óleo}}} \quad (\text{V})$$

onde V é o número de duplas ligações, calculado por:

$$V = \frac{(i + j) - A_p}{2} \quad (\text{VI})$$

Cálculo da conversão obtida nas reações de etenólise

Uma vez que a reação de etenólise de olefinas internas resulta na formação de olefinas terminais e que os hidrogênios olefínicos de olefinas internas e terminais possuem deslocamentos químicos bem distintos no espectro de RMN-¹H (Figura 23), estes podem ser usados para calcular a conversão da reação de etenólise.

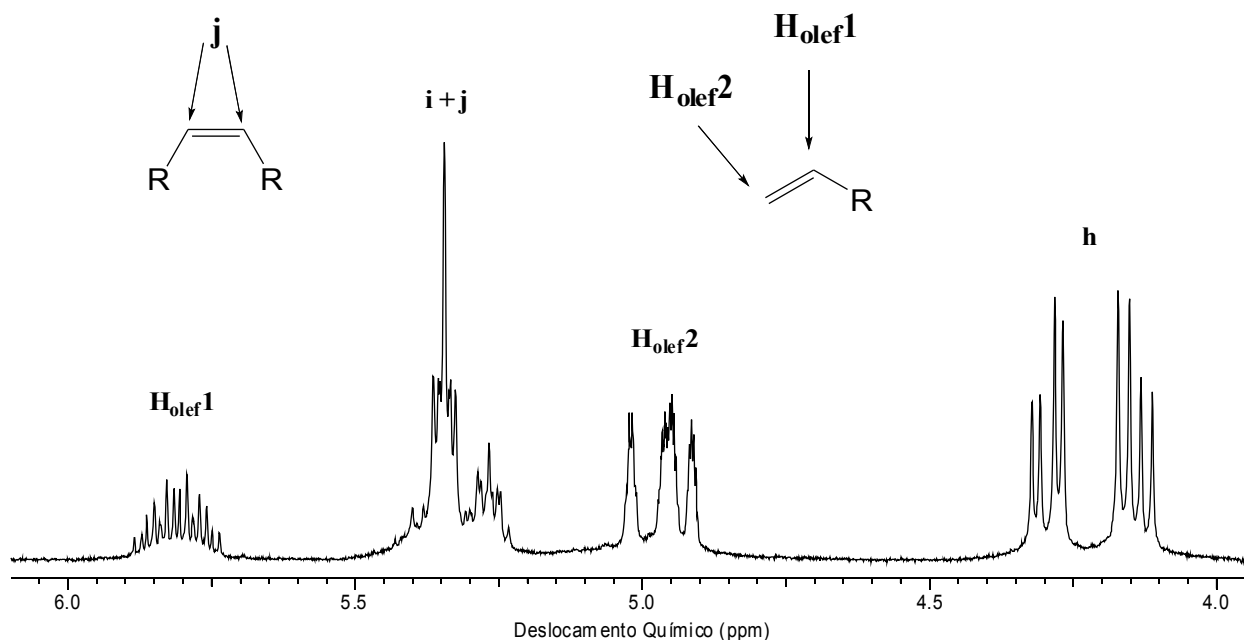


Figura 23 - Sinais característicos de olefinas internas e terminais usados para calcular a conversão das reações de etenólise por RMN-¹H.

A conversão das reações de etenólise pode ser obtida por:

$$\text{conversão (\%)} = \frac{\frac{\text{olefina terminal}}{2}}{\text{olefina interna} + \frac{\text{olefina terminal}}{2}} \times 100 \quad (\text{VII})$$

que após ser rearranjada resulta em:

$$\text{convers\~ao (\%)} = \frac{\text{olefina terminal}}{2 \times \text{olefina interna} + \text{olefina terminal}} \times 100 \quad \text{(VIII)}$$

A raz\~ao molar das olefinas terminais pode ser obtida a partir da integral dos sinais $H_{\text{olef}2}$ e $H_{\text{olef}1}$. Portanto, a raz\~ao molar das olefinas terminais pode ser calculada por:

$$\text{olefina terminal} = \frac{(0,5 \times H_{\text{olef}2}) + H_{\text{olef}1}}{2} \quad \text{(IX)}$$

Os hidrog\~enios olef\~nicos referentes \~as olefinas internas saem sobrepostos ao hidrog\~enio met\~nico do grupo $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{C} - \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{H} \end{array}$. Entretanto, uma vez que se pode obter a \~area do hidrog\~enio met\~nico a partir da \~area dos picos referentes aos hidrog\~enios metil\~nicos do mesmo grupo (Equa\~ao IV), a \~area referente aos hidrog\~enios olef\~nicos de olefinas internas pode ser calculada por:

$$\text{olefina interna} = \frac{(i + j) - A_p}{2} \quad \text{(X)}$$

Substituindo as equa\~oes IX e X em VIII, e rearranjando a equa\~ao resultante, obt\~em-se que a convers\~ao de olefinas internas em olefinas terminais via eten\~lise pode ser obtida por:

$$\text{convers\~ao (\%)} = \frac{(0,5 \times H_{\text{olef}2}) + H_{\text{olef}1}}{2 \times ((i + j) - A_p) + (0,5 \times H_{\text{olef}2}) + H_{\text{olef}1}} \times 100 \quad \text{(XI)}$$

Esta f\~ormula considera apenas os produtos formados a partir da eten\~lise de uma olefina interna. Produtos formados por auto-met\~tese ou isomeriza\~ao da olefina terminal n\~ao podem ser quantificados por essa f\~ormula.