



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**REAÇÕES EM TANDEM DE ISOMERIZAÇÃO/METÁTESE DE 1-OCTENO COMO
SUBSTRATO MODELO E DE ÉSTERES DE ÓLEOS VEGETAIS**

Dissertação de Mestrado

Yuri Clemente Andrade Sokolovicz

Orientador: Prof. Dr. Henri Stephan Schrekker

Porto Alegre, Novembro de 2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

YURI CLEMENTE ANDRADE SOKOLOVICZ

**REAÇÕES EM TANDEM DE ISOMERIZAÇÃO/METÁTESE DE 1-OCTENO COMO
SUBSTRATO MODELO E DE ÉSTERES DE ÓLEOS VEGETAIS**

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

Prof. Dr. Henri Stephan Schrekker

Orientador

Porto Alegre, Novembro de 2014

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre (Março/2012) e (outubro/2014), 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. Diogo Seibert Ludtke

Prof. Dra. Griselda Barrera Galland

Prof. Dra. Nara Regina de Souza Basso

Prof. Dr. Henri Stephan Schrekker

Yuri Clemente Andrade Sokolovicz

“A ciência de hoje é a tecnologia de amanhã”

Edward Teller

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao Professor Dr. Henri Stephan Schrekker pela oportunidade e ensinamentos.

Ao instituto de química e ao programa de pós-graduação em química.

A CAPES e CNPq pelas bolsas concedidas.

A minha mãe, meu pai pelo apoio e dedicação.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Processos Tecnológicos e Catálise, Leonildo Alves Ferreira, Júlia Lacerda Couto, Ricardo Keitel Donato, Katarzyna Zawada Donato, Aline Medeiros Dalbem, Balaji Sidram Selukar e Líliane Amaral.

Aos técnicos e amigos do instituto em geral.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	IV
LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE ESQUEMAS	XI
LISTA DE TABELAS	XIII
LISTA DE ABREVIATURAS	XIV
RESUMO	XVI
ABSTRACT	XVIII
1 INTRODUÇÃO	01
2 OBJETIVOS	03
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
3.1 METÁTESE DE OLEFINAS	04
3.1.1 Surgimento e síntese dos primeiros catalisadores de metátese de olefinas	04
3.1.2 Mecanismo de reação de metátese de olefinas	09
3.1.3 Mecanismo de decomposição do catalisador G1	09
3.1.4 Utilização da metátese de olefinas	10
3.1.4.1 Metátese/Hidrogenação	10
3.1.4.2 Isomerização/Etenólise	11
3.1.4.3 Processo SHOP	11
3.2 ISOMERIZAÇÃO DE OLEFINAS	12
3.2.1 Isomerização realizada pelo catalisador de metátese	14
3.3 REAÇÕES CATALÍTICAS EM TANDEM	16
3.3.1 Catálise ortogonal	16
3.3.2 Auto-tandem	18
3.3.3 Tandem assistida	20
3.4 BIORREFINARIAS	21

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	24
4.1 MATERIAIS	24
4.2 SISTEMAS UTILIZADOS PARA A CAPTURA DE PRODUTOS VOLÁTEIS	25
4.3 PURIFICAÇÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS	26
4.4 TRANSESTERIFICAÇÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS.....	26
4.5 ISOMERIZAÇÃO E METÁTESE.....	27
4.5.1 1-Octeno como substrato	27
4.5.2 Ésteres de óleos vegetais como substrato	27
4.5.3 Estudo da isomerização de 1-octeno.....	27
4.5.4 Estudo da reação de metátese do éster de óleo de oliva	28
4.5.5 Verificação da isomerização <i>cis-trans</i> do éster de óleo de oliva via aquecimento .	28
4.5.6 Etenólise do éster de óleo de oliva	28
4.6 TÉCNICAS ANALÍTICAS E ESPECTROSCÓPICAS	29
4.6.1 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio - RMN- ¹ H	29
4.6.2 Cromatografia gasosa	29
4.6.2.1 Shimadzu QC-2010	29
4.6.2.2 Master GC DANI	30
4.6.3 Calibração	31
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
5.1 ISOMERIZAÇÃO E METÁTESE EM TANDEM DE 1-OCTENO.....	33
5.1.1 Escolha de sistemas para captura de olefinas leves	33
5.1.2 Estudo de compatibilidade catalítica e distribuição de produtos	36
5.1.3 Reação de isomerização de 1-octeno	43
5.2 ISOMERIZAÇÃO E METÁTESE EM TANDEM DE DERIVADOS DE ÓLEOS VEGETAIS	45
5.2.1 Purificação e composição do éster de óleo vegetal.....	45

5.2.2 Verificação da isomerização <i>cis/trans</i> do éster de óleo de oliva via aquecimento...	47
5.2.3 Estudo da reação de metátese do éster de óleo de oliva em 50 °C, 100 °C e 150 °C	48
5.2.4 Isomerização efetuada pelo catalisador de metátese em reações com oleato de metila	51
5.2.5 Isomerização e metátese do éster de óleo de oliva	52
5.3 ETENÓLISE DO ÉSTER DE ÓLEO DE OLIVA	58
5.3.1 Cálculo da conversão da Etenólise	58
5.4 ISOMERIZAÇÃO E METÁTESE DO PRODUTO DE ETENÓLISE DA MISTURA FAME	59
6 CONCLUSÕES.....	61
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63
Anexo A	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Catalisadores de metátese de olefinas	06
Figura 2 - Catalisadores Hoveyda Grubbs	07
Figura 3 - Reatividade catalítica em catalisadores de metátese de Titânio, Tungstênio, Molibdênio e Rutênio ²⁵	07
Figura 4 - Complexo formado durante a desativação térmica do catalisador de metátese G2	15
Figura 5 - Estrutura geral de um triglicerídeo presente em óleos vegetais	21
Figura 6 - Catalisadores utilizados no projeto.....	25
Figura 7 - Sistemas utilizados para captura de produtos voláteis	26
Figura 8 - Fator de resposta <i>versus</i> número de carbonos, utilizando mesitileno como padrão interno.....	32
Figura 9 - Distribuição de produtos obtidos na isomerização/metátese de 1-octeno utilizando diferentes sistemas de captura de olefinas leves e HG2 / RuH como combinação catalítica. Condições reacionais: 7,00 µmol de catalisador de metátese, 14,0 µmol de catalisador de isomerização, 7,00 mmol de 1-octeno, 20 mL de tolueno, 150 °C, 6 h, atmosfera de argônio.	35
Figura 10 - Cromatograma típico dos produtos voláteis obtidos nas reações de isomerização e metátese de 1-octeno utilizando o sistema de captura B.	35
Figura 11 - Cromatograma típico dos produtos não voláteis obtidos nas reações de isomerização e metátese de 1-octeno utilizando o sistema de captura B.	36
Figura 12 - Distribuição de produtos obtidos na isomerização/metátese de 1-octeno utilizando as combinações catalíticas HG2 / RuH e UM42 / RuH . Condições reacionais: 7,00 µmol de catalisador de metátese, 14,0 µmol de catalisador de isomerização, 7,00 mmol de 1-octeno, 20 mL de tolueno, 150 °C, 6 h, atmosfera de argônio.....	37
Figura 13 - Distribuição de produtos obtidos na isomerização/metátese de 1-octeno utilizando as combinações catalíticas UM42 / PdBr e UM42 / RuH . Condições reacionais: 7,00 µmol de catalisador de metátese, 14,0 µmol de catalisador de isomerização, 7,00 mmol de 1-octeno, 20 mL de tolueno, 150 °C, 6 h, atmosfera de argônio.....	38

Figura 14 - Distribuição de produtos obtidos na isomerização/metátese de 1-octeno utilizando as combinações catalíticas UM42 / PdBr e HG2 / PdBr . Condições reacionais: 7,00 μmol de catalisador de metátese, 14,0 μmol de catalisador de isomerização, 7,00 mmol de 1-octeno, 20 mL de tolueno, 150 °C, 6 h, atmosfera de argônio.....	39
Figura 15 - Distribuição de produtos obtidos na isomerização/metátese de 1-octeno utilizando as combinações catalíticas HG2 / RuH e HG2 / PdBr . Condições reacionais: 7,00 μmol de catalisador de metátese, 14,0 μmol de catalisador de isomerização, 7,00 mmol de 1-octeno, 20 mL de tolueno, 150 °C, 6 h, atmosfera de argônio.....	40
Figura 16 - Distribuição de produtos obtidos na isomerização/metátese de 1-octeno utilizando a combinação catalítica HG1 / RuH . Condições reacionais: 7,00 μmol de catalisador de metátese, 14,0 μmol de catalisador de isomerização, 7,00 mmol de 1-octeno, 20 mL de tolueno, 150 °C, 6 h, atmosfera de argônio	41
Figura 17 - Comparação entre a captura de voláteis das reações de isomerização/metátese de 1-octeno utilizando as combinações catalíticas UM42 / PdBr , HG2 / PdBr e HG2 / RuH .	42
Figura 18 - Conversão de 1-octeno durante a reação de isomerização utilizando o precursor catalítico RuH . Condições reacionais: 14,0 μmol de catalisador de isomerização, 7,00 mmol de 1-octeno, 20 mL de tolueno, 150 °C, 120 min, atmosfera de argônio.....	44
Figura 19 - Conversão de 1-octeno durante a reação de isomerização utilizando o precursor catalítico PdBr . Condições reacionais: 14,0 μmol de catalisador de isomerização, 7,00 mmol de 1-octeno, 20 mL de tolueno, 150 °C, 120 min, atmosfera de argônio.....	44
Figura 20 - Espectro de RMN- ¹ H em 300 MHz do óleo de oliva	45
Figura 21 - Espectro de RMN- ¹ H em 300 MHz do óleo de oliva após a transesterificação ..	46
Figura 22 - Cromatograma do óleo de oliva transesterificado	47
Figura 23 - Conversão da reação de metátese do éster de óleo de oliva utilizando HG2 e UM42 . Condições reacionais: 7,00 μmol de catalisador de metátese, 1,40 mmol do éster de óleo de oliva, 20 mL de tolueno, 150 °C, 20 h, atmosfera de argônio.....	48
Figura 24 - Conversão da reação de isomerização efetuada pelos catalisadores de metátese HG2 e UM42 . Condições reacionais: 7,00 μmol de catalisador de metátese, 1,40 mmol do éster de óleo de oliva, 20 mL de tolueno, 150 °C, 20 h, atmosfera de argônio.....	52

Figura 25 - Distribuição de produtos obtidos na isomerização/metátese do éster de óleo de oliva utilizando a combinação catalítica HG2 / PdBr . Condições reacionais: 7,00 μmol de catalisador de metátese, 14,0 μmol de catalisador de isomerização, 1,40 mmol do éster de óleo de oliva, 20 mL de tolueno, 150 °C, 20 h, atmosfera de argônio.....	54
Figura 26 - Distribuição de produtos obtidos na isomerização/metátese do éster de óleo de oliva utilizando a combinação catalítica UM42 / PdBr . Condições reacionais: 7,00 μmol de catalisador de metátese, 14,0 μmol de catalisador de isomerização, 1,40 mmol do éster de óleo de oliva, 20 mL de tolueno, 150 °C, 20 h, atmosfera de argônio.....	55
Figura 27 - Distribuição de produtos obtidos na isomerização/metátese do éster de óleo de oliva utilizando a combinação catalítica HG2 / RuH . Condições reacionais: 7,00 μmol de catalisador de metátese, 14,0 μmol de catalisador de isomerização, 1,40 mmol do éster de óleo de oliva, 20 mL de tolueno, 150 °C, 20 h, atmosfera de argônio.....	56
Figura 28 - Cromatograma típico da reação de isomerização e metátese do éster de óleo de oliva utilizando o sistema de captura B	56
Figura 29 - Distribuição de produtos obtidos na isomerização/metátese do éster de óleo de girassol utilizando a combinação catalítica UM42 / PdBr . Condições reacionais: 7,00 μmol de catalisador de metátese, 14,0 μmol de catalisador de isomerização, 1,40 mmol do éster de óleo de oliva, 20 mL de tolueno, 150 °C, 20 h, atmosfera de argônio.....	57
Figura 30 - Espectro de RMN- ¹ H em 300 MHz do produto de etenólise do éster de óleo de oliva	58
Figura 31 - Distribuição de espécies obtidas na isomerização/metátese do produto da etenólise do éster de óleo de oliva utilizando a combinação catalítica UM42 / PdBr . Condições reacionais: 7,00 μmol de catalisador de metátese, 14,0 μmol de catalisador de isomerização, 1,40 mmol do éster de óleo de oliva, 20 mL de tolueno, 150 °C, 20 h, atmosfera de argônio	60

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 - Estudo de obtenção de compostos olefínicos, ésteres e diésteres a partir de éster de óleos vegetais e 1-octeno.....	03
Esquema 2 - Representação da reação de metátese de olefinas ⁸	04
Esquema 3 - Polimerização de abertura de anel via metátese de norborneno ¹²	04
Esquema 4 - Reação de metátese de olefinas ¹¹	05
Esquema 5 - Mecanismo de metátese de olefinas proposto por Chauvin ⁸	05
Esquema 6 - Principais classes de reações de metátese de olefinas ³⁸	08
Esquema 7 - Mecanismo dissociativo para o catalisador de Grubbs ⁴²	09
Esquema 8 - Decomposição do catalisador G1 gerando uma espécie monohidratado na presença de metanol ⁴⁴	10
Esquema 9 - Metátese e hidrogenação de derivados de ésteres e acrilonitrilas ⁴⁷	10
Esquema 10 - Isomerização/Etenólise de Eugenol ⁴⁸	11
Esquema 11 - Fluxograma da planta de produção de alfa-olefinas e olefinas internas via processo SHOP ⁵⁰	12
Esquema 12 - Reação de isomerização de olefinas ⁵²	13
Esquema 13 - Mecanismo de isomerização metal-hidreto via abstração de hidrogênio 1 ^{52,53}	13
Esquema 14 - Mecanismo de isomerização alílico via migração de hidrogênio 1,3 ⁵⁴	14
Esquema 15 - A isomerização de olefinas realizada por G2 . ⁶⁰	15
Esquema 16 - Ilustração esquemática de catálise ortogonal ⁶²	16
Esquema 17 - Síntese de furanos tri-substituídos ^{64,65}	17
Esquema 18 - Isomerização/metátese de <i>trans</i> -3-hexeno ⁵	18
Esquema 19 - Isomerização/metátese de oleato de metila ⁶	18
Esquema 20 - Ilustração esquemática de catálise auto-tandem ⁶²	19
Esquema 21 - Síntese da <i>trans</i> - β -cianidrina ⁶⁷	19
Esquema 22 - Ilustração esquemática de uma reação catalítica em tandem assistida ⁶²	20
Esquema 23 - Reação em tandem assistida de metátese de fechamento de anel via <i>cis</i> -di-hidroxilação ⁶⁸	20

Esquema 24 - Distribuição de produtos da reação de isomerização/metátese de 1-octeno ...	33
Esquema 25 - Esquema Geral de catalisadores utilizados no estudo de compatibilidade catalítica nas reações em tandem de isomerização/metátese de 1-octeno.....	36
Esquema 26 - Mecanismo proposto para a ativação do catalisador UM42 através da redução da imina pelo complexo rutênio-hidreto	50
Esquema 27 - Ativação do dímero de PdBr proposto por Gooßen <i>et al.</i> ⁸⁵	50
Esquema 28 - Mecanismo proposto para a ativação do catalisador UM42 através da redução da imina pelo complexo paládio-hidreto	51
Esquema 29 - Produtos esperados para a reação de isomerização/metátese de ésteres de óleos vegetais	53

LISTA DE TABELAS

Tabela I - Fórmulas e estruturas dos ácidos graxos mais abundantes. ⁷¹	22
Tabela II - Teores específicos de ácidos graxos presentes em alguns óleos vegetais. ^{71,72}	23
Tabela III - Distribuição de produtos produzidos por diferentes combinações catalíticas	42
Tabela IV - Composição do éster de óleo de oliva	46
Tabela V - Oleato de metila presente no éster de óleo de oliva após aquecimento de 150 °C por 24 h	48

LISTA DE ABREVIATURAS

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

BTSP: Bis(trimetilsilil)peróxido

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

FAME: Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos (do inglês: *Fatty Acid Methyl Esters*)

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

G1: Catalisador de metátese Grubbs de primeira geração

G2: Catalisador de metátese Grubbs de segunda geração

GC: Cromatografia Gasosa

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

HG1: Catalisador de metátese Hoveyda Grubbs de primeira geração

HG2: Catalisador de metátese Hoveyda Grubbs de segunda geração

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

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

RuH: Catalisador de isomerização clorohidretocarboniltris(trifenilfosfina)rutênio(II)

PdBr: Catalisador de isomerização bromotri-terc-butilfosfinapaladio(I)

SHOP: *Shell Higher Olefin Process*

TMS: Tetrametilsilano

UM42: Catalisador de metátese Umicore M4₂

Mes: Ligante Mesitileno

TMSCN: Cianeto de Trimetilsilil

RESUMO

O esgotamento de recursos fósseis aliado à poluição causada pelas fontes não renováveis clamam por novas rotas sustentáveis. Importante componente da biomassa são os óleos vegetais e esses possuem potencial para suprir a demanda não só de energia, mas também de produtos químicos e materiais. A isomerização e metátese de ésteres de óleos vegetais forma olefinas, ésteres e diésteres com diferentes comprimentos de cadeia carbônica e podem ser utilizados para produção de polímeros, diesel, lubrificantes, detergentes, revestimentos de superfície, produtos farmacêuticos, cosméticos ou modificados para uma variedade enorme de outros compostos.

Neste trabalho inicialmente foram estudadas reações em tandem de isomerização e metátese utilizando 1-octeno como substrato modelo. Dois sistemas foram utilizados para a captura de compostos voláteis em reações de isomerização/metátese. O **sistema B** de pressão atmosférica 1 atm (sistema aberto) apresentou melhor distribuição de produtos com cadeia longa e a maior captura de olefinas leves em comparação com o **sistema A** de pressão reduzida (sistema fechado). Estudou-se também o efeito da compatibilidade catalítica e a distribuição de produtos obtida pela combinação entre três catalisadores de metátese de olefinas Hoveyda Grubbs de primeira geração - **HG1**, Hoveyda Grubbs de segunda geração - **HG2** e Umicore M4₂ - **UM42** e dois catalisadores de isomerização de olefinas clorohidreto-carboniltris(trifenilfosfina)rutênio(II) - **RuH** e bromotriterc-butilfosfinapaládio-(I) - **PdBr**, no qual, a concomitância entre os catalisadores **HG2 / RuH**, **UM42 / PdBr**, **HG2 / PdBr** e **HG2 / PdBr** produziram espécies obedecendo uma distribuição em equilíbrio. Entretanto, quando foi utilizado **HG1 / RuH** não ocorreu formação do equilíbrio devido a aparente desativação do catalisador de isomerização **RuH** pela fosfina dissociada do catalisador **HG1**.

Reações em tandem de isomerização/metátese a partir de ésteres de óleos de oliva e ésteres de óleo de girassol também foram investigadas. Três combinações entre catalisadores de isomerização e metátese, **HG2 / RuH**, **UM42 / RuH** e **UM42 / PdBr**, foram utilizadas e as combinações apresentaram diferentes distribuições de produtos olefínicos, ésteres e diésteres formados. Quando o substrato empregado foi o éster de óleo de oliva ocorreu a formação de três equilíbrios. Utilizando éster de óleo de girassol como substrato não ocorreu formação de equilíbrio devido a conjugação da dupla ligação.

O catalisador de metátese de olefinas **UM42** necessita ativação que é realizado pelos catalisadores de isomerização **RuH** e **PdBr**. Dois mecanismos foram propostos para explicar essas observações. A ativação do **UM42** pelo **RuH** ou **PdBr** foi explicado pela formação de complexos **B** e **C** ou **B** e **E**, respectivamente. Foi sugerido que o complexo **B** com 14 elétrons seja ativo para metátese. Enquanto o complexo **C** e **E** podem formar espécies capazes de realizar isomerização de olefinas

ABSTRACT

The depletion of fossil resources combined with pollution from non-renewable sources clamoring for new sustainable routes. Important component of biomass are vegetable oils that can supply not only the energy, but also chemicals and materials demand. The isomerization and metathesis of vegetable oils esters form olefins, esters and diesters with different carbon chain lengths and may be used for producing of polymers, diesel, oils, detergents, surface coatings, pharmaceuticals, cosmetics or modified for a wide variety of other compounds.

In this work, initially tandem isomerization/metathesis reactions of 1-octene as a model substrate were studied. Two systems were used for the capture of volatile compounds in isomerization/metathesis reactions. The **system B** (open system) showed a better product distribution for high-molecular weight olefins and best system for the capture of low molecular weight (“*light*”) olefins in comparison with **system A** (reduced pressure). The catalyst compatibility and product distribution obtained by combining three olefin metathesis catalysts Hoveyda Grubbs 1st generation - **HG1**, Hoveyda Grubbs 2nd generation - **HG2** and Umicore M4₂ - **UM42** and two olefin isomerization catalysts bromotri-tert-butylphosphine-palladium(I)dimer - **PdBr** e chlorohydridocarbonyltris(triphenylphosphine)-ruthenium(II) - **RuH**, in which the catalyst combinations **HG2 / RuH**, **UM42 / PdBr**, **HG2 / PdBr** and **HG2 / PdBr** operating in a Tandem fashion resulted in a mixture of products exhibiting an equilibrium distribution. However, when the combination **HG1 / RuH** was used the equilibrium did not occur, likely due to deactivation of the **RuH** isomerization catalyst by the dissociated phosphine from the metathesis catalyst **HG1**.

Tandem isomerization/metathesis reactions of transesterified olive and sunflower oils were investigated. Three combinations of catalysts **HG2 / RuH**, **UM42 / RuH** and **UM42 / PdBr** showed different products distributions of olefins, esters and diesters. The formation of three equilibrium distributions could be observed when transesterified olive oil was used as substrate. When the substrate was transesterified sunflower oil, no equilibrium mixture was obtained due to the formation of conjugated double bonds.

The olefin metathesis catalyst **UM42** requires activation, which occurred in the presence of both isomerization catalysts **RuH** and **PdBr**. Two mechanistic pathways have been proposed to explain these observations. The activation of **UM42** by **RuH** or **PdBr** was explained through the formation of the complexes **B** and **C** or **B** and **E**, respectively. The 14

electron complex **B** is suggested to be metathesis active, while the complexes **C** and **E** may form species able to perform olefin isomerization.

1 INTRODUÇÃO

O século passado testemunhou o crescimento da indústria de energia e produtos químicos até o ponto que ocorreu a substituição do carvão pelo petróleo e gás como matéria-prima, impulsionando ainda mais o aumento da população mundial, explodindo a demanda por produtos, inovações em catálise e ciência de polímeros. Nos últimos anos, tornou-se claro que as matérias-primas de escolha para a indústria química não podem mais ser apenas à base de petroquímicos e que as alternativas envolvendo biomassa terão de tornar-se disponíveis em um futuro próximo. Isto foi impulsionado não só pelo aumento dos preços dos combustíveis mas também o esgotamento iminente de grande parte das reservas de petróleo, aliado às percepções sobre os danos ambientais causados pela chuva ácida e efeitos do CO₂ sobre a mudança climática do nosso planeta.¹

Dentre os componentes renováveis da biomassa tem-se os óleos vegetais que são matérias-primas promissoras para suprir a demanda de energia, produtos químicos e materiais que serão ocasionados pela substituição e esgotamento do petróleo. Um fator chave que complica sua incorporação como produtos químicos de mercado é a pequena variedade de comprimentos de cadeia do componente principal ácido oléico. Essa estrutura pode ser eficientemente funcionalizada tanto em seu grupo carboxilato, como na sua ligação dupla, que dá acesso a uma variedade de blocos de construção.²

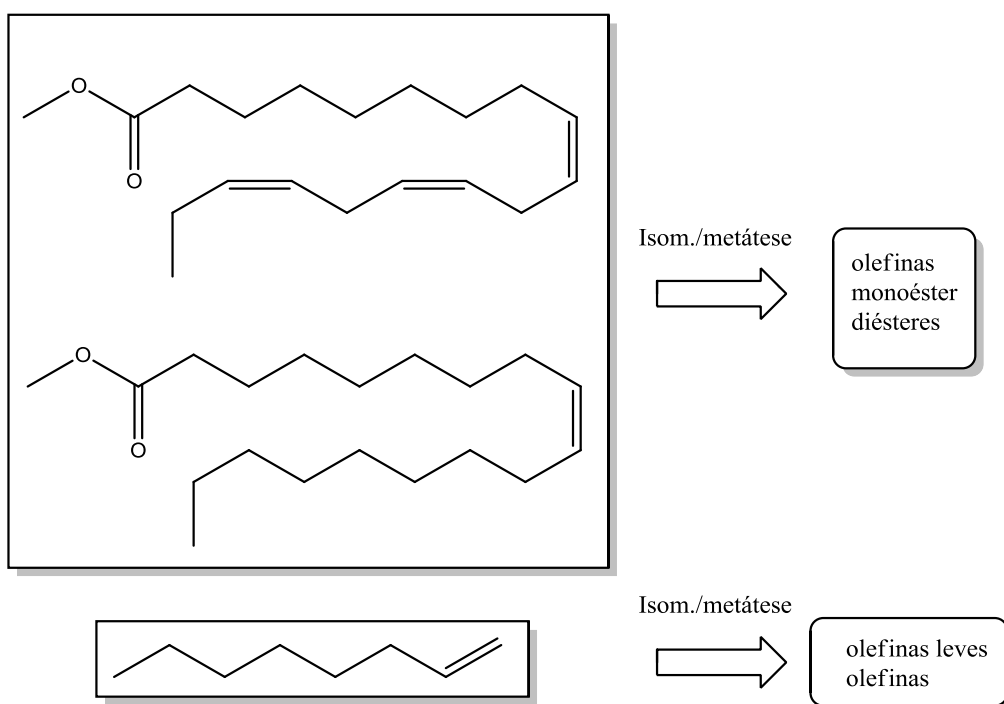
As ligações olefínicas presentes em derivados de óleos vegetais podem ser modificadas pela reação de metátese de olefinas de modo a efetuar uma reorganização nos átomos ligados em C=C a fim de introduzir funcionalidade química ou para alterar as propriedades da estrutura inicial.³ Outra importante reação que pode ocorrer em olefinas é a isomerização que é capaz de modificar a posição da ligação C=C na cadeia carbônica.⁴ Além disso, a reação de isomerização e metátese de olefinas podem ocorrer simultaneamente. Dupont *et al.*⁵ investigaram a reação em tandem de isomerização / metátese de *trans*-3-hexeno utilizando os catalisadores **HG2 / RuH** e uma distribuição de espécies olefínicas em uma faixa de cadeia carbônica entre C4 e C12, etileno e octadeceno, foi obtida. Gooßen *et al.*⁶ realizaram a reação em tandem de isomerização / metátese de oleato de metila e ácido oléico utilizando a combinação catalítica **UM42 / PdBr** e uma mistura de olefinas, ésteres e diésteres lineares com diferentes tamanhos de cadeia carbônica foi gerada demonstrando a grande quantidade de produtos que podem ser obtidos à partir de óleos vegetais e o problema da pequena variedade de comprimento de cadeia parecia estar solucionado.

Esses hidrocarbonetos insaturados e derivados de óleos vegetais gerados possuem diversos tamanhos de cadeia carbônica o que proporciona uma vasta aplicação na indústria química. As olefinas leves podem ser utilizadas para a produção de polietileno e polipropileno. As olefinas, ésteres e diésteres podem ser quimicamente modificadas para serem utilizados como monômeros para produção de polímeros como poliésteres, poliamidas, poliuretanos ou serem utilizados para manufatura de compostos que necessitam de grande cadeia carbônica como diesel, detergentes, lubrificantes, ou serem utilizados também como revestimentos de superfície, produtos farmacêuticos e cosméticos.⁷

Entretanto, poucas combinações catalíticas para reações em tandem de isomerização / metátese de olefinas foram estudadas até o momento utilizando componentes da biomassa, mais especificamente os óleos vegetais, como substrato. Um estudo centrado em obter compostos com diferentes tamanhos de cadeia carbônica e variadas distribuições desses produtos através da utilização de diferentes combinações catalíticas seria importante para a aplicação industrial desses compostos renováveis de modo a produzir uma faixa de produtos desejada que poderia ser controlada conforme a combinação catalítica utilizada. Assim, proporcionaria uma perspectiva para a futura e iminente substituição dos produtos de origem fósseis no cenário mundial.

2 OBJETIVOS

O objetivo desse projeto consiste em estudar reações em tandem de isomerização/metátese de 1-octeno utilizando diferentes combinações catalíticas **HG2 / RuH**, **HG2 / PdBr**, **UM42 / RuH**, **UM42 / PdBr** e **HG1 / RuH**. Investigar os variados tamanhos de cadeia carbônica dos produtos gerados e a distribuição desses compostos conforme as diferentes combinações entre catalisadores de isomerização e metátese utilizados. Posteriormente, definidos os melhores sistemas catalíticos, aplicá-los em ésteres de óleos vegetais. O **Esquema 1** representa a diversidade de produtos que podem ser gerados pela reação de isomerização/metátese de 1-octeno e ésteres de óleos vegetais.

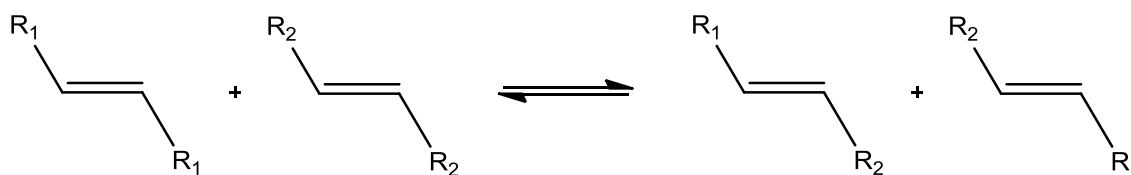


Esquema 1 - Estudo de obtenção de compostos olefínicos, ésteres e diésteres a partir de éster de óleos vegetais e 1-octeno.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 METÁTESE DE OLEFINAS

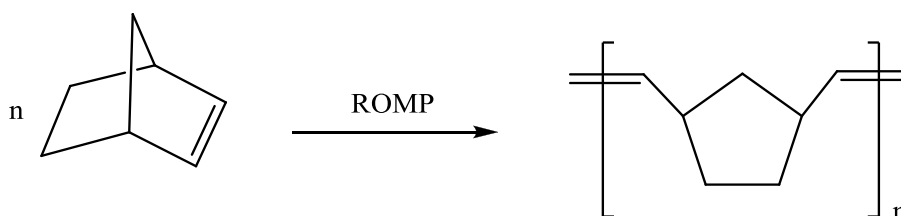
É um processo de extrema importância na síntese química, sua capacidade de preparar moléculas é fundamental para os avanços da química, medicina, biologia e ciência dos materiais.⁸ A metátese de olefinas (**Esquema 2**) é a reorganização dos átomos de carbono de duas ligações C=C realizada por um catalizador metal-carbeno, o qual modifica-os através de segmentação e remontagem.⁹ A riqueza de transformações sintéticas que podem ser realizadas, quando esta reação é aplicada a substratos apropriados é enorme, uma vez que o catalisador pode promover diferentes reações de acordo com os substratos e as condições de reações utilizadas.^{10,11}



Esquema 2 - Representação da reação de metátese de olefinas⁸.

3.1.1 Surgimento e síntese dos primeiros catalisadores de metátese de olefinas

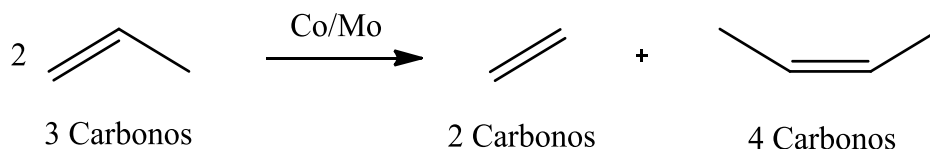
A reação de metátese tem início quando o grupo da DuPont observou que a polimerização de norborneno não produziu um polímero saturado como esperado, e sim, um polímero insaturado em que um dos anéis tinha sido aberto (**Esquema 3**).¹²



Esquema 3 - Polimerização de abertura de anel via metátese de norborneno.¹²

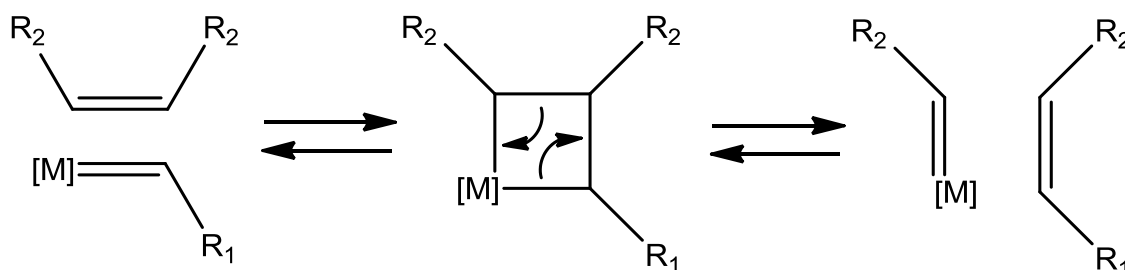
Uma nova transformação de olefinas ficava então evidente, ainda mais quando foi encontrada a formação de etileno e 2-buteno em uma investigação sobre a polimerização de

propileno utilizando catalisadores de cobalto e molibdênio. Entretanto, ainda não se tinha nenhuma explicação aceita pela comunidade científica para o mecanismo dessa reação. **(Esquema 4)**.¹¹



Esquema 4 - Reação de metátese de olefinas.¹¹

O mecanismo aceito para a reação de metátese de olefinas foi então proposto por Hérrison e Chauvin em 1971 (**Esquema 5**). O modelo prossegue através de um intermediário metalociclobutano. Nesse modelo, a coordenação de uma olefina a um catalisador metal-carbeno leva a formação de um intermediário metalociclobutano que por ciclo-reversão dá origem a uma nova olefina.⁸



Esquema 5 - Mecanismo de metátese de olefinas proposto por Chauvin.⁸

Um importante marco na evolução da metátese de olefinas foi a demonstração por Katz e colaboradores em 1976 que um catalisador tungstênio-carbeno, $\text{Ph}_2\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5$, poderia iniciar a metátese de olefinas sem adição de co-ativadores. Esta descoberta inaugurou a era moderna de síntese de catalisadores (**Figura 1**) e a reação de metátese de olefinas se tornou uma importante reação de formação de ligação carbono-carbono.^{13,14}

O catalisador à base de molibdênio **1** foi outro grande avanço no desenvolvimento de catalisadores de metátese e seu uso foi introduzido por Schrock *et al.* em 1990.¹⁵ Entretanto, apesar do catalisador **1** apresentar alta atividade nas reações de metátese em uma grande variedade de olefinas, tem como desvantagem grande sensibilidade a oxigênio, umidade, aldeídos, alcoóis e ácidos devido a eletrofilicidade do metal de transição.^{16,17} Alguns anos depois, Grubbs e colaboradores, sintetizaram novos catalisadores de metátese de olefinas, mas

desta vez à base de rutênio¹⁸ e esses catalisadores foram otimizados até a obtenção do catalisador 2.^{19,20}

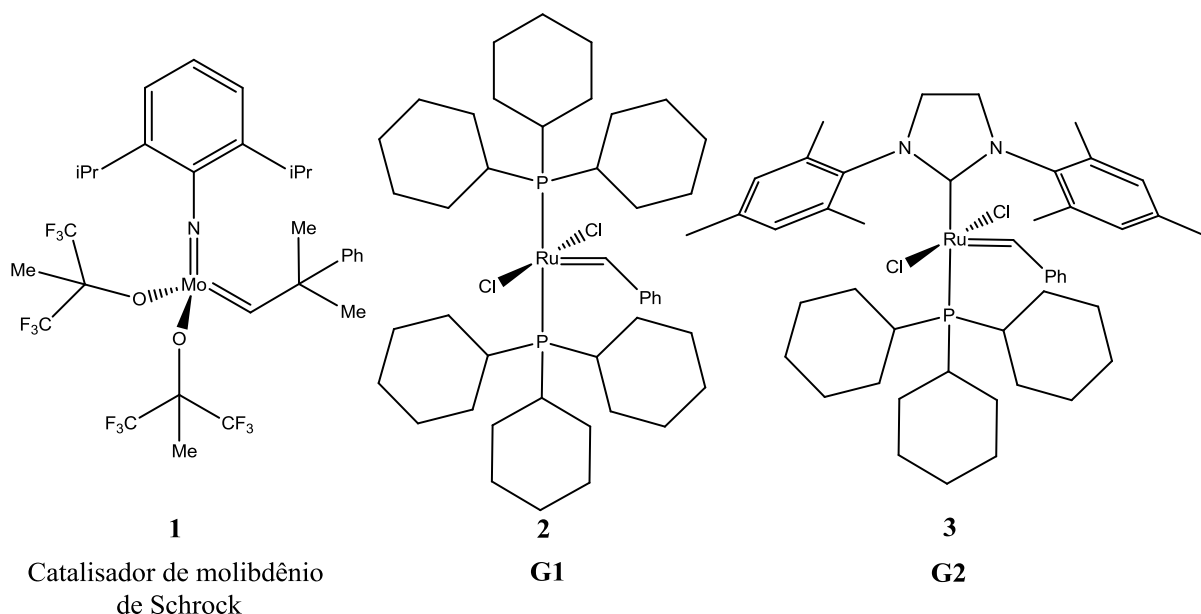


Figura 1 - Catalisadores de metátese de olefinas.

Apesar de possuir menor atividade do que os catalisadores molibdênio-carbeno **1**, o catalisador de Grubbs “de primeira geração - **G1**” **2** apresentou uma grande tolerância de grupos funcionais e abriu novas perspectivas em aplicações sintéticas, principalmente na síntese de produtos mais complexos. Logo após, pesquisas foram realizadas com o foco centrado especificamente em aumentar a reatividade do catalisador de rutênio desenvolvido por Grubbs, em particular, a substituição de uma das fosfinas em **2** por um ligante NHC.²¹ Isso proporcionou uma maior atividade catalítica, estabilidade térmica, e ainda maior tolerância de grupos funcionais englobando alcoóis, ácidos carboxílicos, água e aldeídos. O catalisador “de segunda geração - **G2**” **3** proporciona reações com elevada atividade catalítica para a metátese de olefinas que aproxima-se, em certos casos, ao catalisador **1** desenvolvido por Schrock.²² Avanços posteriores por diversos grupos de pesquisa levaram a síntese do catalisador de Hoveyda Grubbs de primeira geração - **HG1** - **4** e o catalisador de Hoveyda Grubbs de segunda geração - **HG2** - **5** (Figura 2).^{23,24}

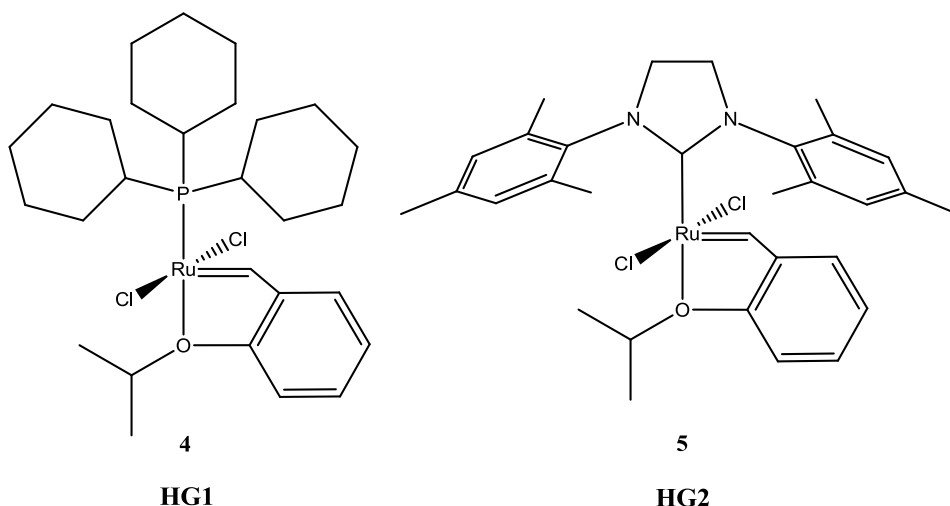


Figura 2 - Catalisadores Hoveyda Grubbs.

A tolerância dos catalisadores de metátese de olefinas em relação aos grupos funcionais foi estudada (**Figura 3**),²⁵ incluindo catalisadores de metais de transição tais como o Titânio,²⁶ Tungstênio,^{27,28,29} Molibdênio,³⁰ Rênio,³¹ Ósmio³² e Rutênio.^{33,34,35} Neste contexto, destaca-se os catalisadores a base de rutênio, mostrando um bom equilíbrio entre a reatividade e a tolerância de grupos funcionais.²⁵ Os demais catalisadores de metais de transição são mais sensíveis a vários grupos funcionais encontrados em moléculas orgânicas, bem como a umidade do ar, um problema que limita significativamente as suas aplicações sintéticas devido à desativação dos catalisadores.^{36,37}

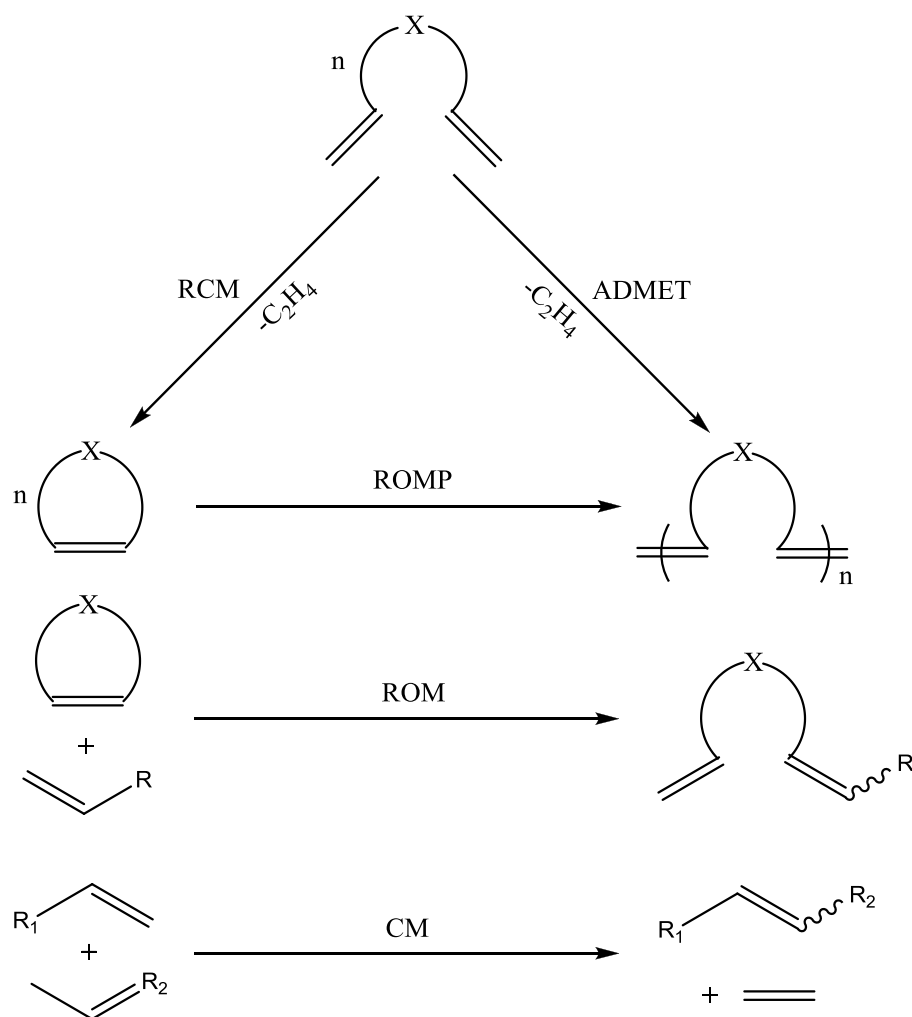
	Titânio	Tungstênio	Molibdênio	Rutênio
↑ Aumento da reatividade	Ácidos	Ácidos	Ácidos	Olefinas
	Alcoóis, Água	Alcoóis, Água	Alcoóis, Água	Ácidos
	Aldeídos	Aldeídos	Aldeídos	Alcoóis, Água
	Cetonas	Cetonas	Olefinas	Aldeídos
	Ésteres, Amidas	Olefinas	Cetonas	Cetonas
	Olefinas	Ésteres, Amidas	Ésteres, Amidas	Ésteres, Amidas

Figura 3 - Reatividade catalítica em catalisadores de metátese de Titânio, Tungstênio, Molibdênio e Rutênio.²⁵

A reação de metátese de olefinas proporciona uma via para moléculas insaturadas, que é muitas vezes difícil ou impossível de serem preparadas por quaisquer outros meios.²⁵ Alguns dos principais avanços do uso da reação de metátese incluem a síntese de polímeros

funcionalizados pela polimerização via metátese de abertura de anel (ROMP), a síntese de pequenos a grandes anéis heterocíclicos por metátese de fechamento de anel (RCM) e a metátese cruzada (CM) de olefinas com grupos funcionais pendentes.²⁵

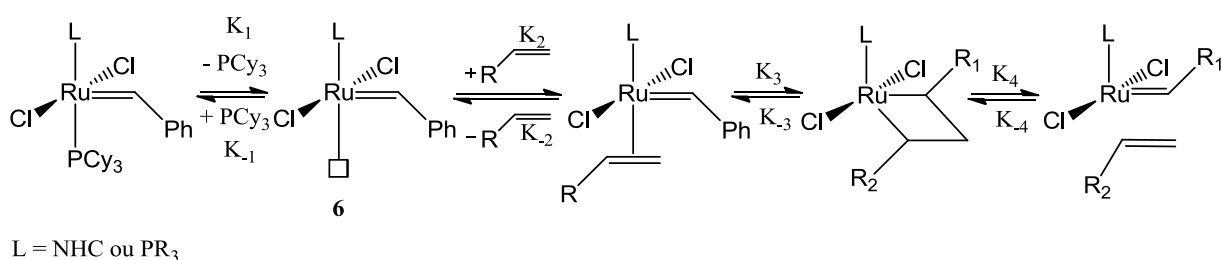
Existem cinco importantes reações de metátese de olefinas (**Esquema 6**). A CM ocorre entre duas olefinas distintas. A RCM ocorre quando as duas ligações olefínicas pertencem a mesma molécula. Quando moléculas olefinas cíclicas formam dienos não conjugados tem-se a metátese por abertura de anel (ROM), sendo assim a reação inversa da RCM. Essas reações de metátese são muito importantes pois também entram no campo da polimerização que podem ocorrer entre dienos acíclicos (ADMET) ou em olefinas cíclicas pela ROMP.³⁸



Esquema 6 - Principais classes de reações de metátese de olefinas.³⁸

3.1.2 Mecanismo de reação de metátese de olefinas

O mecanismo da reação de metátese de olefinas por catalisadores do tipo Grubbs (alquilidenos de rutênio) tem início pela dissociação inicial de uma fosfina formando um intermediário de 14 elétrons (**Esquema 7**). Então, a olefina coordena-se com o rutênio e um complexo de 16 elétrons é obtido, levando à formação de um intermediário metalociclobutano.³⁹ Ciclo-reversão do metalociclobutano resulta na formação de uma nova olefina, gerando um novo complexo alquilideno, ou forma improdutivamente os compostos de partida. Evidências para um mecanismo dissociativo foram obtidas por estudos computacionais⁴⁰ e cinéticos⁴¹.

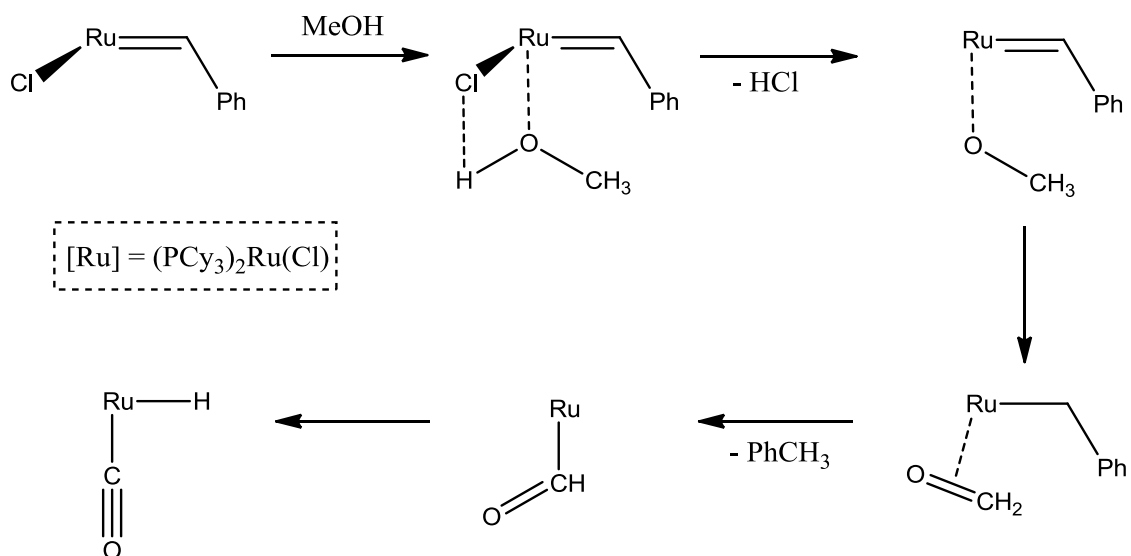


Esquema 7 - Mecanismo dissociativo para o catalisador de Grubbs.⁴²

Adlhart *et al.* (2000)⁴² encontrou evidências para a formação de um metalociclobutano e também identificou uma espécie ativa com 14 elétrons (**6**) usando espectrometria de massas.

3.1.3 Mecanismo de decomposição do catalisador G1

Os estudos de decomposição do catalisador **G1** em solventes orgânicos e sob temperaturas elevadas⁴³ foi analisado por Dinger *et al.* (2003)⁴⁴ e a presença de álcoois, água e oxigênio foram testados (**Esquema 8**). Na presença de álcoois primários e em temperaturas de até 60 °C, ou a adição de uma base, o catalisador decompõe para uma espécie monohidreto que pode funcionar como um catalisador de isomerização para α -olefinas.⁴⁵ Em contraste do álcool, água leva a formação de produtos desconhecidos e na presença de oxigênio leva a formação da espécie monohidreto e outro composto de decomposição. Todas as reações de decomposição discutidas apenas ocorrem à temperaturas elevadas e em um tempo de reação prolongado.⁴⁶

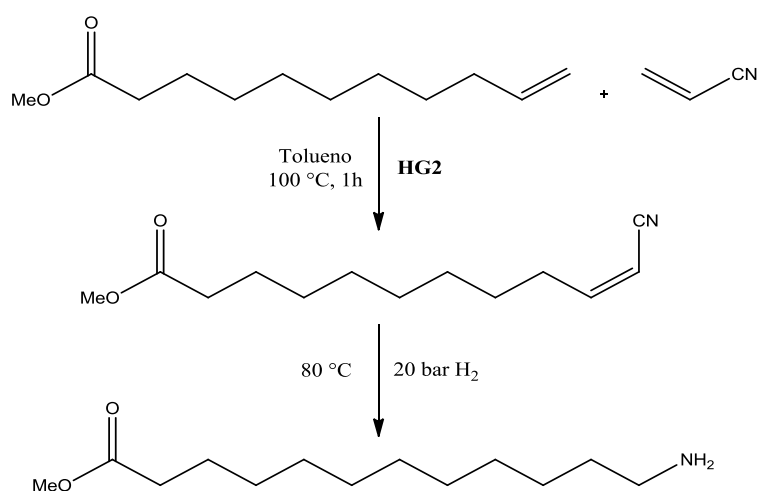


Esquema 8 - Decomposição do catalisador **G1** gerando uma espécie monohidratado na presença de metanol.⁴⁴

3.1.4 Utilização da metátese de olefinas

3.1.4.1 Metátese/Hidrogenação

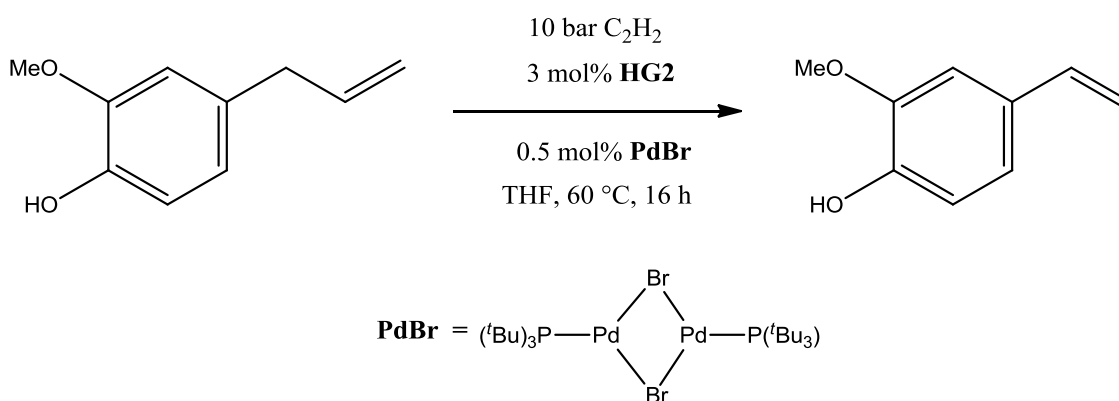
A metátese cruzada de ácidos ou ésteres insaturados e acrilonitrila, associada com a hidrogenação de ambas as ligações C=C e NC, gera monômeros de aminoácidos úteis para a produção de poliamidas à partir de fontes renováveis lineares (**Esquema 9**). A metátese cruzada entre ésteres insaturados e acrilonitrilas, pode ser eficiente e seletivamente executada utilizando o catalisador **HG2**.⁴⁷



Esquema 9 - Metátese e hidrogenação de derivados de ésteres e acrilonitrilas.⁴⁷

3.1.4.2 Isomerização/Etenólise

Uma nova rota para a produção de um importante intermediário para a indústria de polímeros, o estireno, foi desenvolvida à partir da isomerização/etenólise do eugenol extraído de óleo de cravo utilizando catalisador de isomerização **PdBr** e catalisador de metátese **HG2**. (Esquema 10).⁴⁸

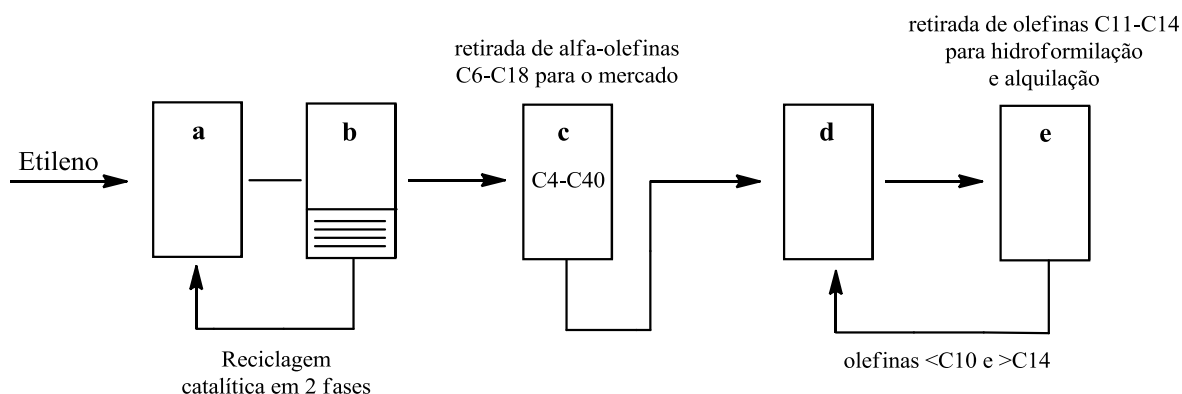


Esquema 10 - Isomerização/Etenólise de Eugenol.⁴⁸

3.1.4.3 Processo SHOP

Shell Higher Olefins Process (SHOP) é um processo industrial de incorporação de olefinas via metátese para produção de olefinas de grande cadeia linear à partir de etileno (Esquema 11). O processo ocorre em três etapas, na primeira, o etileno é oligomerizado na presença de um catalisador homogêneo de níquel-fosfina à 100 °C e 100 bar em um solvente polar (1,4-butanodiol), gerando uma mistura de olefinas C₄ à C₄₀. O catalisador é preparado *in situ* à partir de um sal de níquel, e as olefinas formadas são imiscíveis no solvente, com isso, produto e catalisador são separados em duas fases e o catalisador de Ni pode ser reciclado diversas vezes.⁴⁹

As olefinas entre C₆-C₁₈ podem ainda ser separadas da mistura de produtos via destilação. Esta fração pode ser fracionada em compostos individuais que podem ser usados como comonômeros na produção de copolímeros ou convertido em produtos para a síntese de lubrificantes, detergentes, ácidos graxos sintéticos.⁴⁹



- a. Oligomerização
- b. Reciclagem catalítica
- c. Destilação
- d. Isomerização
- e. Metátese

Esquema 11 - Fluxograma da planta de produção de alfa-olefinas e olefinas internas via processo SHOP.⁵⁰

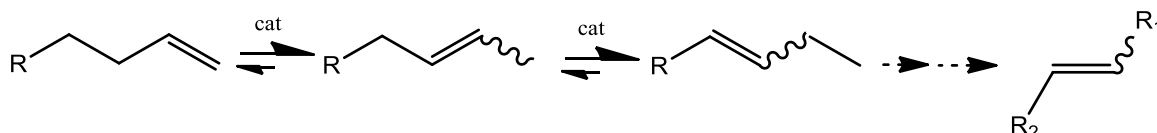
No segundo passo, as olefinas (<C6) e (>C18) que restaram no processo são submetidas à isomerização da dupla ligação utilizando um catalisador metálico de potássio para obter uma mistura de olefinas em equilíbrio. No terceiro passo, essa mistura é passada sobre um catalisador de metátese de molibdênio suportado em alumina, resultando em uma distribuição estatística de olefinas internas lineares tanto com números pares e ímpares de átomos de carbono via reações de metátese cruzada.⁴⁹

Isto produz cerca de 10-15 % em massa das olefinas lineares C11-C14 desejadas, os quais são subsequentemente separados por destilação normal. Os catalisadores de metátese e isomerização operam a 100-125 °C e 10 bar. A parcela restante de olefinas (<C11) e (> C14) são reciclados. O produto consiste em > 96% de olefinas lineares C11-C14. Estes podem então ser convertidos em álcoois para aplicação em detergentes, por meio de um processo de hidroformilação, ou em alquilatos para detergentes.⁴⁹

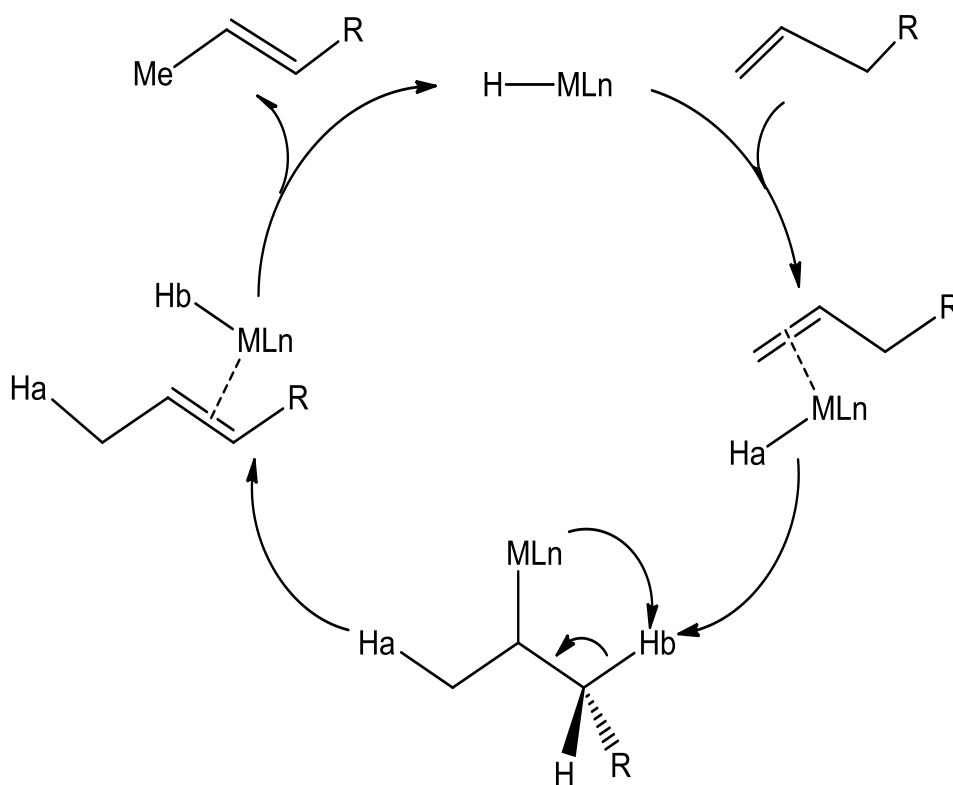
3.2 ISOMERIZAÇÃO DE OLEFINAS

A reação de isomerização é uma reação de rearranjo que ocorre quando compostos com a mesma fórmula apresentam estruturas diferente e é considerada uma importante reação na química organometálica. Isomerização de alceno através da migração da dupla ligação (**Esquema 12**) pode ser catalisada por muitos complexos de metais de transição, como Fe, Co, Pd, Ru, Ni, Rh, Ti.⁵¹

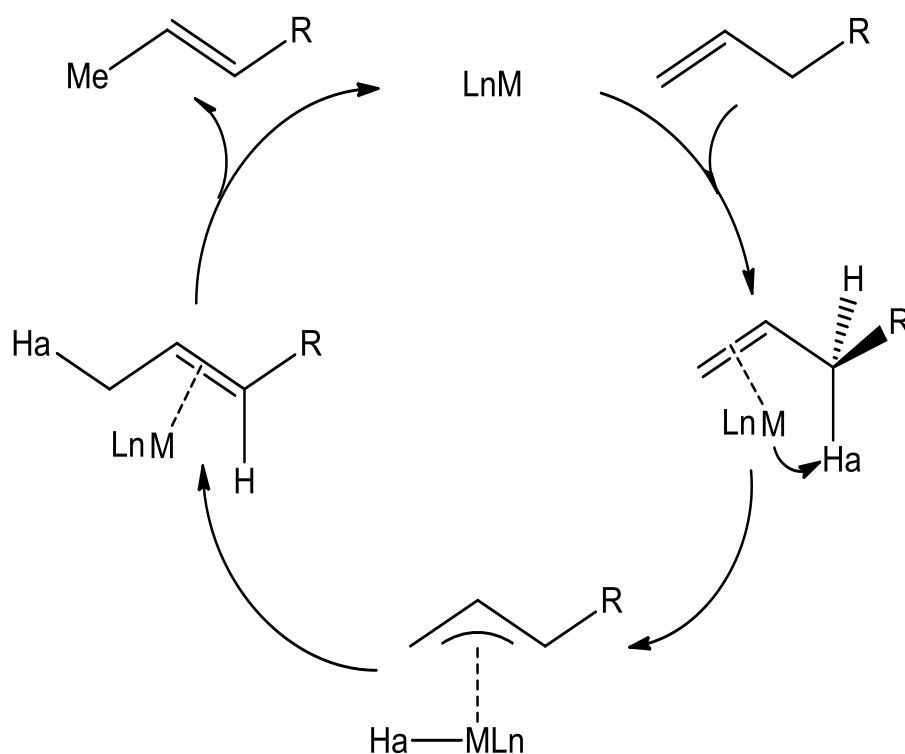
Conforme o catalisador, a isomerização pode ocorrer via mecanismo metal-hidreto (**Esquema 13**) ou por um mecanismo que envolve um intermediário alílico metal-hidreto (**Esquema 14**). Uma das diferenças entre os dois mecanismos é que, a adição-eliminação via metal-hidreto, constitui uma abstração de hidrogênio 1,^{52,53} enquanto, o mecanismo alílico metal-hidreto resulta na migração de hidrogênio 1,3.⁵⁴



Esquema 12 - Reação de isomerização de olefinas.⁵²



Esquema 13 - Mecanismo de isomerização metal-hidreto via abstração de hidrogênio 1^{52,53}



Esquema 14 - Mecanismo de isomerização alílica via migração de hidrogênio 1,3.⁵⁴

3.2.1 Isomerização realizada pelo catalisador de metátese

Catalisadores carbeno-rutênio possuem elevada reatividade em reações de metátese, entretanto também podem realizar paralelamente a isomerização da dupla ligação em olefinas.^{55,56} Nos primeiros estudos a isomerização efetuada pelo catalisador de rutênio aparentemente era formada pela migração da dupla ligação ao longo da cadeia,⁵⁷ e em alguns casos, foram relatados em reações com tempos prolongados ou durante a etapa de purificação por destilação.⁵⁸

Posteriormente a reação de isomerização de olefinas foi reportada como reação lateral em reações de metátese de fechamento de anel utilizando o catalisador de Grubbs de segunda geração. Foi sugerida por Grubbs *et al.*⁵⁹ a formação do complexo de decomposição térmica (**Figura 4**) sofrida pelo catalisador de Grubbs de segunda geração em reações efetuadas em benzeno. Esse complexo foi sintetizado após estudos mecanísticos e de RMN-¹H, na qual, foi proposto que a dissociação da fosfina estaria diretamente ligada a formação do complexo. Esse complexo apresentou alta atividade para a isomerização de olefinas.⁵⁹

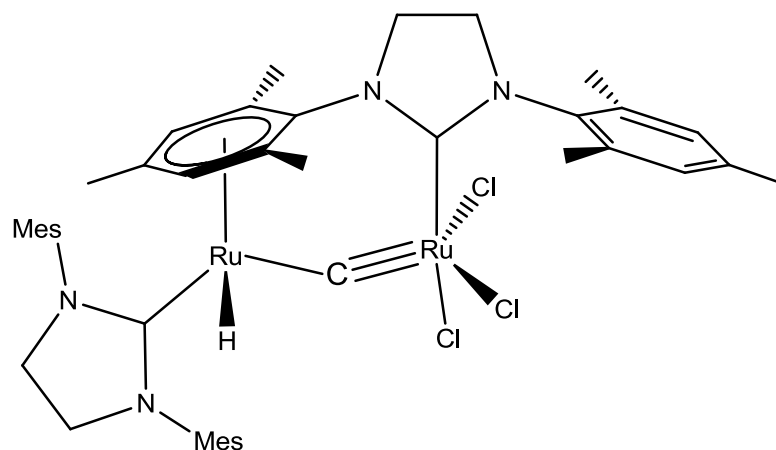
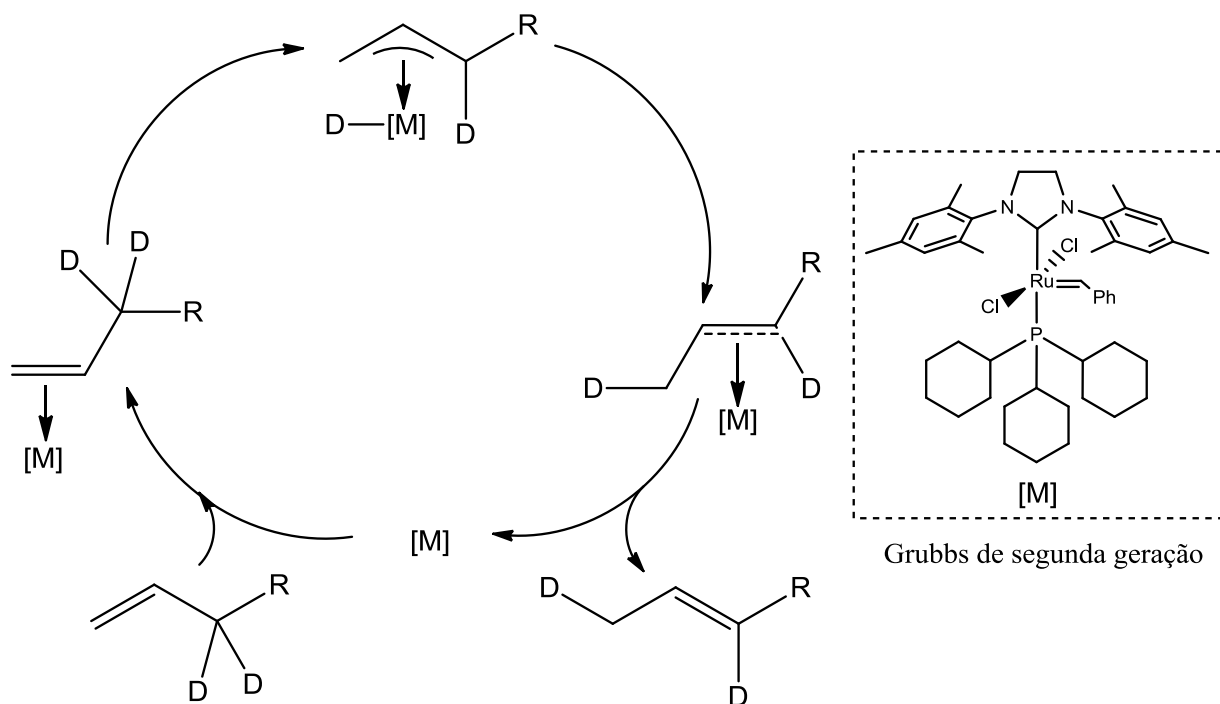


Figura 4 - Complexo formado durante a desativação térmica do catalisador de metátese **G2**.

Além disso, a marcação isotópica foi utilizada para estudar como procede o mecanismo de uma reação de isomerização efetuada pelo catalisador de metátese Grubbs de segunda geração e está representado no **Esquema 15**, o qual demonstra que a isomerização é atribuída à formação de um rutênio-hidreto *in situ* embora a possibilidade de um mecanismo alílico não seja excluída.⁶⁰



Esquema 15 - A isomerização de olefinas realizada por **G2**.⁶⁰

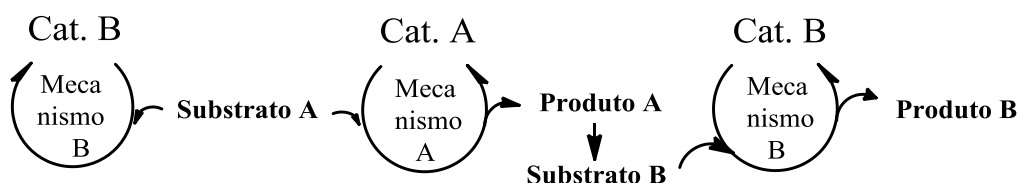
3.3 REAÇÕES CATALÍTICAS EM TANDEM

O advento e a disseminação de reações de metátese a partir do final dos anos 90, geraram um crescente interesse industrial por reações catalíticas em diversas áreas, principalmente, setor farmacêutico, polímeros e de energia sustentável. Para aumentar a eficiência desses processos em grande escala, torna-se promissor a realização de mais de uma reação simultaneamente que envolva diferentes mecanismos.⁶¹ Reações em tandem são altamente desejáveis para aumentar a eficiência de uma via sintética, induzindo várias transformações de substrato em uma única operação levando à diminuição das etapas de separação e purificação de produtos intermediários.⁶²

Pode ser uma combinação de dois mecanismos que trabalham em cooperação ou que ocorram de forma sucessiva. Existem três categorias de reações em tandem: ortogonal, assistida e auto-catálise.⁶²

3.3.1 Catálise ortogonal

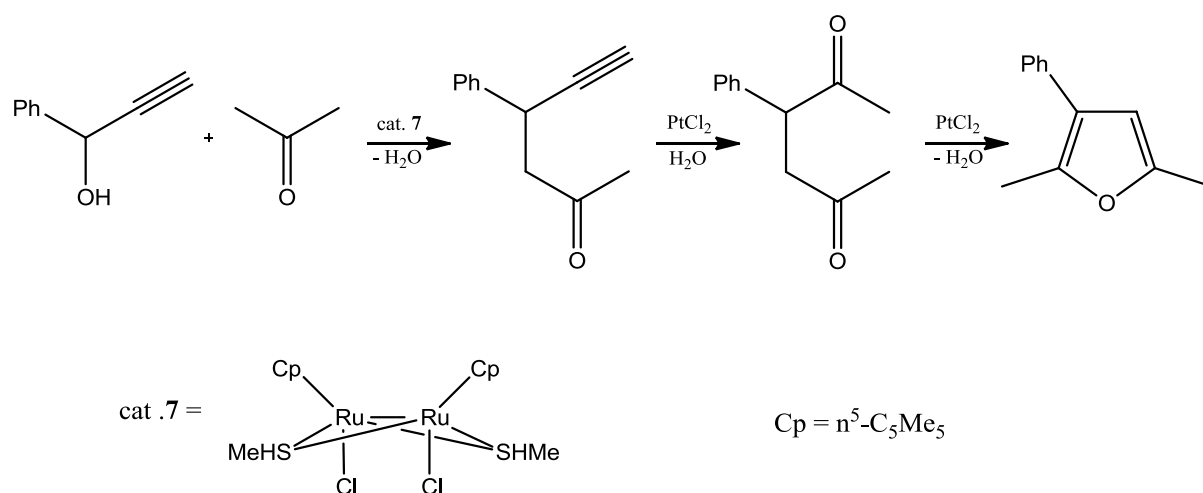
Reações ortogonais são características pela sua independência mútua, envolvem dois ou mais catalisadores funcionalmente diferentes e sem interferência catalítica entre os mecanismos, e estão todos presentes desde o começo da reação. O **Esquema 16**, representa o processo, em que um material orgânico de partida (Substrato A) sofre preferencialmente a reação com o Catalisador A gerando o Produto A que por sua vez funciona como Substrato B. Em catálise ortogonal, uma vez que o Substrato B é gerado, os dois ciclos catalíticos operam simultaneamente.⁶²



Esquema 16 - Ilustração esquemática de catálise ortogonal.⁶²

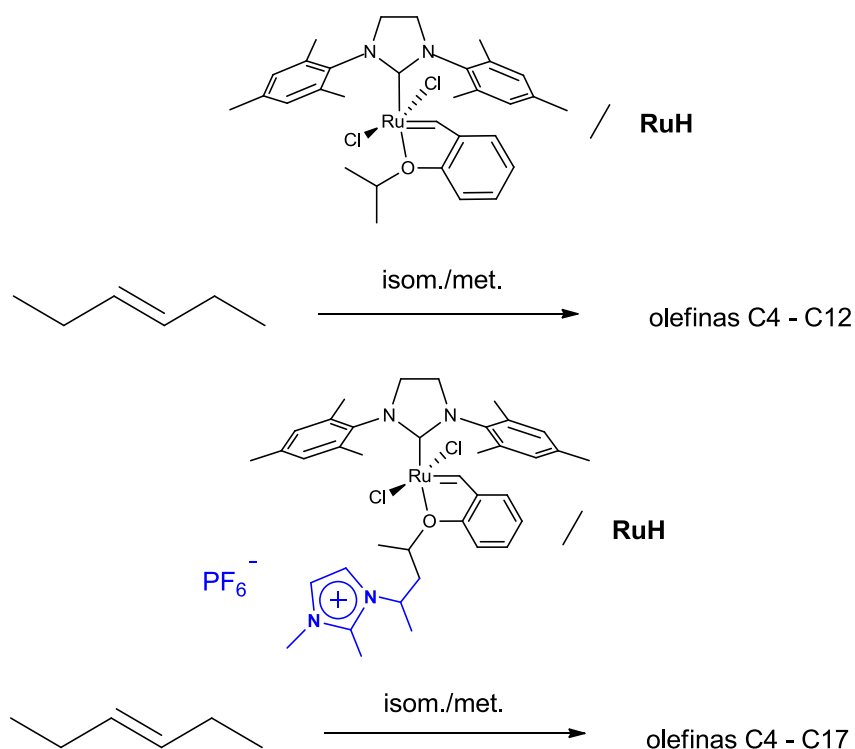
Dentre os desafios de tal metodologia catalítica incluem a utilização do catalisador, que algumas vezes é agravado por dificuldades em recuperar os componentes individuais do catalisador, as possíveis interações negativas entre os catalisadores utilizados para efetuar as transformações independentes, bem como a probabilidade de que um conjunto de condições reacionais não sejam ideais para ambos os processos catalíticos.^{62,63}

No **Esquema 17**, tem-se um exemplo de catálise ortogonal na elaboração de furanos tri-substituídos. Na primeira reação, um complexo dirutênio **7** realiza a alquilação do propargil à partir de álcool propargílico e acetona⁶⁴ e ao final do mecanismo catalítico são formados furanos tri-substituídos.⁶⁵



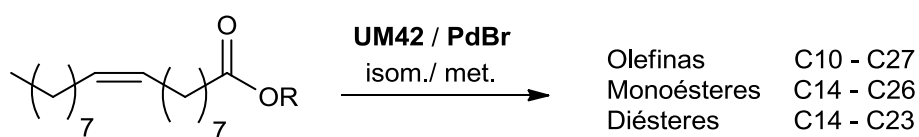
Esquema 17 - Síntese de furanos tri-substituídos.^{64,65}

No **Esquema 18**, Dupont *et al.*⁵ estudaram reações em tandem ortogonal de isomerização/metátese de *trans*-3-hexeno utilizando três catalisadores de metátese de olefinas **G1**, **HG1** e **HG2** e um catalisador de isomerização clorohidretocarboniltris(trifenilfosfina)-rutênio(II) **RuH**. Quando a combinação catalítica em tandem **HG2** / **RuH** foi aplicada, uma distribuição de produtos entre C4 - C12 e em equilíbrio é formada. Ao modificar o complexo **HG2** e introduzir um grupo imidazólico no ligante dissociativo e utilizar o **RuH** como catalisador de isomerização, olefinas entre C4 e C17 foram geradas.



Esquema 18 - Isomerização/metátese de *trans*-3-hexeno.⁵

Oleato de metila foi utilizado como substrato em reações em tandem ortogonal de isomerização/metátese (**Esquema 19**). Esse trabalho demonstrou que quando o catalisador de metátese Umicore M4₂ (**UM42**) atua tandem com o catalisador de isomerização bromotri-*tert*-butilfosfinapaladio(I) (**PdBr**) ocorre a formação de três equilíbrios de produtos, olefinas, monoésteres e diésteres.⁶

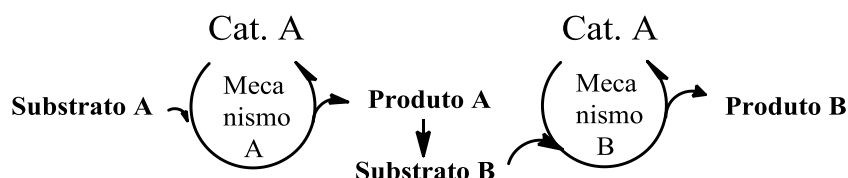


Esquema 19 - Isomerização/metátese de oleato de metila.⁶

3.3.2. Auto-tandem

Processos deste tipo envolvem dois ou mais mecanismos distintos e promovidos por um único catalisador, ambos os ciclos ocorrem espontaneamente pela interação cooperativa entre as várias espécies (catalisador, substrato, reagentes adicionais, se necessário) presentes desde o início da reação. Não precisam ser adicionados reagentes além daqueles originalmente presentes para desencadear a mudança no mecanismo.⁶⁶

No mecanismo (**Esquema 20**), o catalisador A atua sobre o Substrato A para convertê-lo no Produto A que funciona como Substrato B entrando no segundo tipo de transformação catalítica mediada pelo catalisador A, no qual, os intermediários serão necessariamente diferentes em cada ciclo.⁶⁶

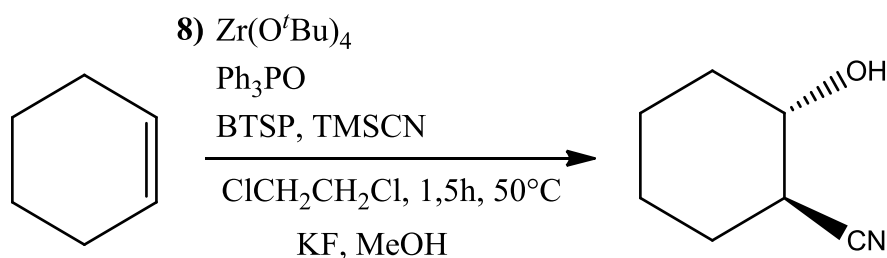


Esquema 20 - Ilustração esquemática de catálise auto-tandem.⁶²

Os processos em auto-tandem são sequenciais em termos de transformação de uma dada molécula de substrato, mas também podem ser concorrentes, isto é, Ciclo B opera simultaneamente com o ciclo A, uma vez que um produto é gerado.³⁶

Um dos principais problemas é a probabilidade das condições possuírem um desempenho ótimo para os dois processos catalíticos.³⁶ Com isso, o Substrato A pode participar de ambos os ciclos catalíticos, as reações auto-tandem podem ser de difícil controle pois produzem reações paralelas. Um exemplo desse comportamento seria na reação em tandem de aldo-hidrogenação da acetona, na qual, a hidrogenação compete com a própria auto-condensação.⁶⁶

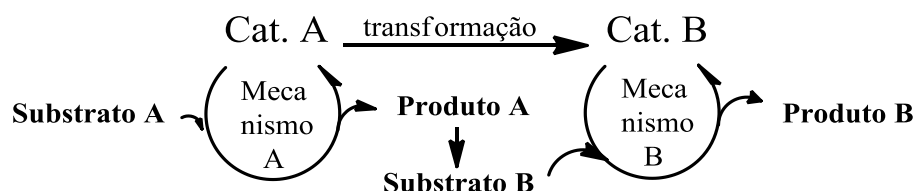
Na síntese da *trans*- β -cianidrina (**Esquema 21**), o catalisador de Zircônio **8** realiza primeiramente a epoxidação da dupla ligação, e logo após o CN coordena no centro metálico e ataca um dos carbonos terciário epóxi e a reação procede até formar a *trans*- β -cianidrina. O catalisador é responsável por um mecanismo muito eficiente sem interferências entre os ciclos catalíticos, alcançando altos rendimentos.⁶⁷



Esquema 21 - Síntese da *trans*- β -cianidrina.⁶⁷

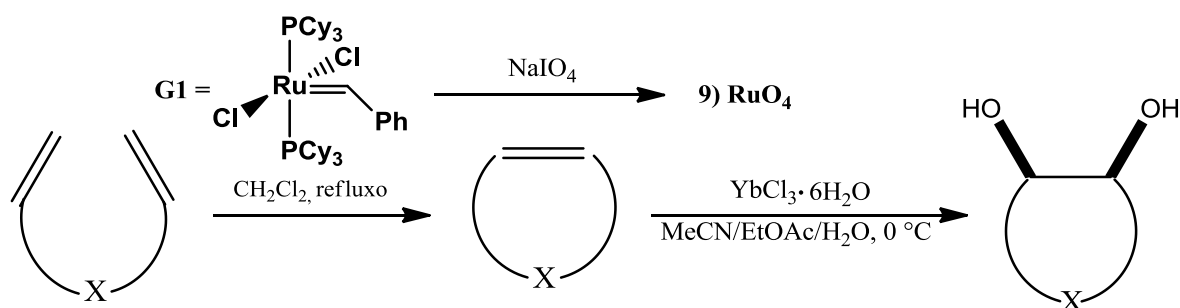
3.3.3. Tandem assistida

Nesse tipo de reação a faixa, desempenho e seletividade de transformações que podem ser efetuadas por uma única espécie de catalisador pode ser expandido através da adição de um excesso de reagente para causar uma alteração no catalisador inicial.⁶²



Esquema 22 - Ilustração esquemática de uma reação catalítica em tandem assistida.⁶²

É um processo (**Esquema 22**) no qual o Catalisador A é responsável por realizar uma função, e é então transformado (normalmente através de manipulação direta do centro ativo do catalisador) para o Catalisador B, que atua então sobre o produto do primeiro ciclo catalítico. Em contraste com catálise ortogonal e auto-tandem, nas reações em tandem assistida, os dois processos catalíticos não podem ocorrer simultaneamente, pois os dois catalisadores não coexistem.⁶²



Esquema 23 - Reação em tandem assistida de metátese de fechamento de anel via *cis*-dihidroilação.⁶⁸

Uma sequência de metátese envolvendo RCM seguida por *cis*-di-hidroilação da ligação olefínica à partir da mesma fonte de rutênio (**Esquema 23**) é um exemplo de reações em tandem assistida. O catalisador **G1** realiza a metátese de fechamento de anel e, logo após, o rutênio é oxidado através da utilização de NaIO_4 formando RuO_4 (**9**) para realizar a *cis*-dihidroilação da olefina recém formada.⁶⁸

3.4 BIORREFINARIAS

Recentes pesquisas sobre recursos renováveis têm demonstrado que através da aplicação de tecnologias químicas sustentáveis para a transformação de fontes de biomassa amplamente disponíveis e de baixo custo, incluindo resíduos, podemos sintetizar novos produtos químicos, materiais ambientalmente compatíveis, combustíveis e fontes energéticas sustentáveis para o século XXI.⁶⁹ Nesse contexto, biorrefinaria é o processo de transformação de materiais renováveis para a obtenção de um amplo espectro de produtos comercializáveis (alimentos, rações, materiais, produtos químicos) e energia (combustíveis).⁷⁰ Com a necessidade de expansão dessa tecnologia ambientalmente segura será imprescindível a utilização de fontes de fabricação de produtos químicos mais limpas e seguras, como por exemplo, óleos vegetais (**Figura 5**).⁶⁹

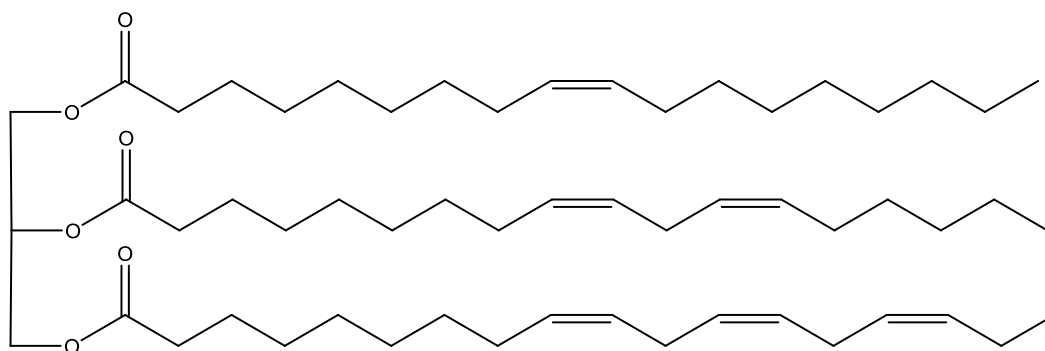


Figura 5 - Estrutura geral de um triglicerídeo presente em óleos vegetais.

O óleo vegetal é uma promissora matéria-prima a ser utilizada por ser constituído em quase sua totalidade por triglicerídeos de ácidos graxos (**Tabela I**). Na **Tabela II** tem-se a distribuição de ácidos graxos oléico, linolêico e linolênico presentes nos óleos vegetais e devido a dupla ligação presente nas estruturas, pode-se realizar a reação de metátese para obtenção variada de produtos químicos.^{71,72}

Tabela I - Fórmulas e estruturas dos ácidos graxos mais abundantes.⁷¹

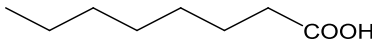
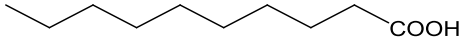
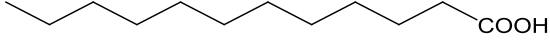
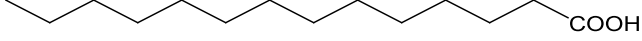
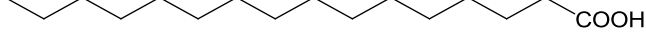
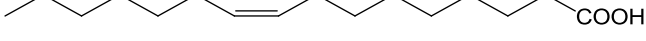
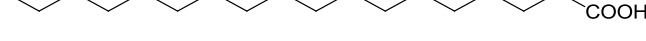
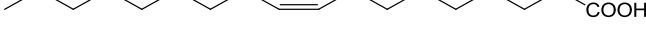
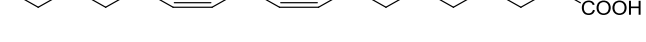

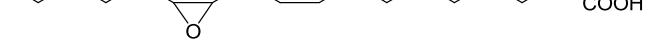
Ácidos graxo	Fórmula	Estrutura
Caprílico	$C_8H_{16}O_2$	
Cáprico	$C_{10}H_{20}O_2$	
Láurico	$C_{12}H_{24}O_2$	
Mirístico	$C_{14}H_{28}O_2$	
Palmítico	$C_{16}H_{32}O_2$	
Palmitoleico	$C_{16}H_{30}O_2$	
Estearíco	$C_{18}H_{36}O_2$	
Oléico	$C_{18}H_{34}O_2$	
Linoleico	$C_{18}H_{32}O_2$	
Linolênico	$C_{18}H_{30}O_2$	
Vernólico	$C_{18}H_{32}O$	

Tabela II - Teores específicos de ácidos graxos presentes em alguns óleos vegetais.^{71,72}

Óleo	Ácido oléico	Ácido linoléico	Ácido linolênico	Outros
Amêndoa	57,5	25,2	0,6	16,6
Amendoim	57,7	20,6	1,0	20,6
Coco	7,3	0,3	0,4	92,0
Girassol	26,1	60,8	0,6	12,5
Milho	31,1	52,5	1,8	14,5
Nozes	16,8	57,7	13,7	11,8
Oliva	77,1	7,9	0,5	14,5
Palma	38,4	8,3	0,5	52,8
Soja	24,6	50,1	7,3	18,0
Linho	20,0	18,0	55,0	7,0

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS

Conforme a sensibilidade ao ar e umidade dos catalisadores, usou-se técnicas de manipulação em atmosfera inerte de argônio. Tolueno (Vetec) e 1-octeno (ABCR) foram destilados utilizando sódio/benzofenona⁷³ em atmosfera de argônio. 1-deceno (ABCR - 94 % de pureza), 1-tetradeceno (Fluka - pureza ≥ 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), 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 utilizados nos procedimentos experimentais. Óleo de oliva (Monde) e óleo de girassol (Suavit) foram adquiridos no comércio local e purificados conforme descrito na seção 4.1.3. Os catalisadores de Hoveyda Grubbs de segunda geração **HG2** (Aldrich), Hoveyda Grubbs de primeira geração **HG1** (Aldrich), **UM42** (Strem), e os catalisadores de isomerização clorohidretocarboniltris(trifenilfosfina)rutênio(II) **RuH** (ABCR) e $[\text{PdBrP}(\text{tBu})_3]_2$ **PdBr** representados na **Figura 6**, foram usados como recebidos.

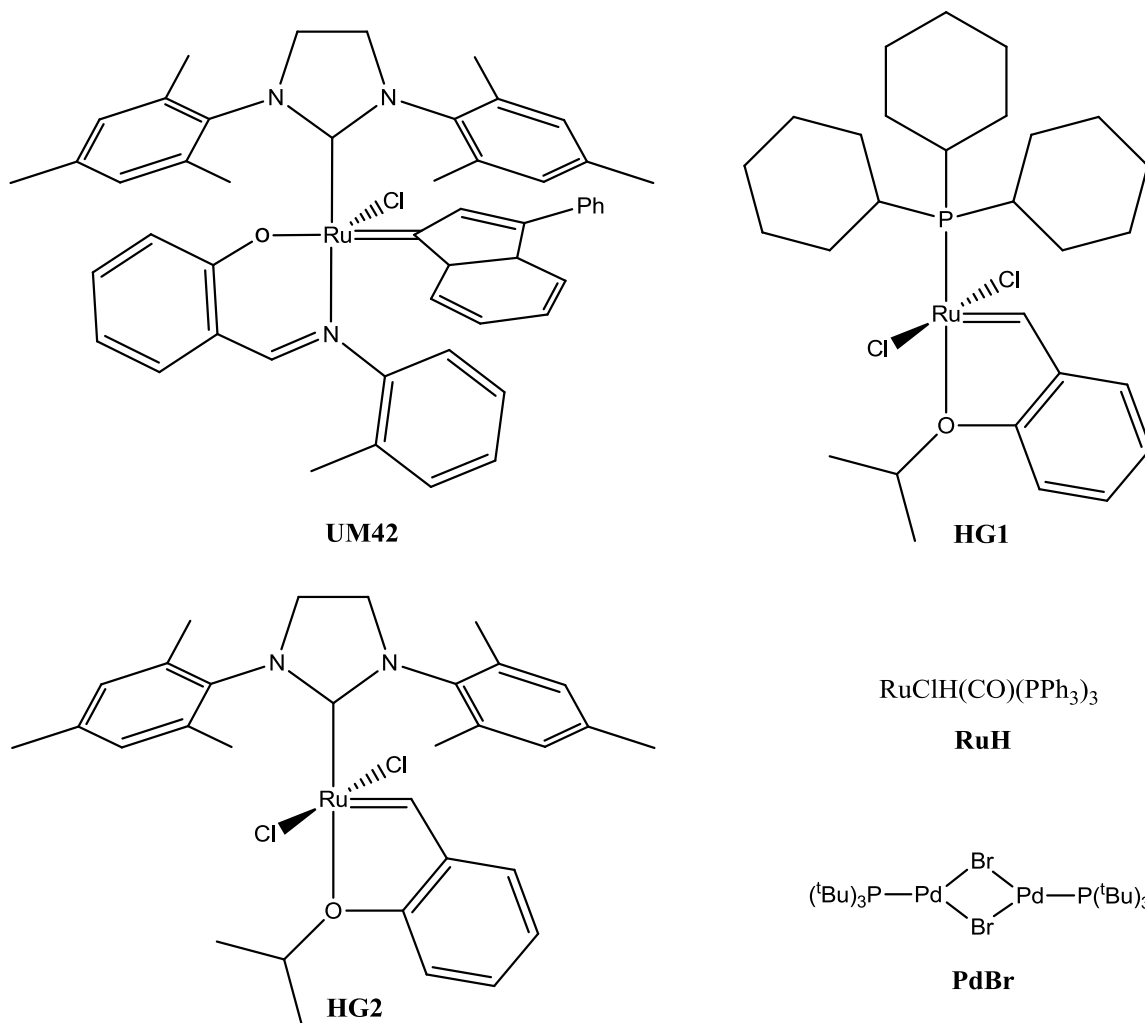


Figura 6 - Catalisadores utilizados no projeto.

4.2 SISTEMAS UTILIZADOS PARA A CAPTURA DE PRODUTOS VOLÁTEIS

Dois sistemas foram testados para a captura dos produtos voláteis (**Figura 7**). O **sistema A** é um sistema fechado, no qual possui um condensador conectado e inclinado ao frasco reacional e também conectado ao frasco de coleta. O Schlenk de captura foi resfriado com o auxílio de um dewar contendo nitrogênio líquido, o qual gerou pressão interna reduzida. Já o **sistema B** é uma modificação do **sistema A**, trata-se de um sistema aberto (pressão atmosférica de 1 atm) conectado em um borbulhador no qual o Schlenk de captura foi resfriado apenas com um béquer contendo gelo e sal.



Figura 7 - Sistemas utilizados para captura de produtos voláteis.

4.3 PURIFICAÇÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS

Em aproximadamente 60 g de óleo vegetal dissolvidos em 180 mL de diclorometano, adicionou-se 10 g de carvão ativo e deixou-se a mistura sob agitação por 12 h. Logo após, a mistura foi filtrada em papel filtro e passada através de uma coluna de sílica (aproximadamente 15 cm) e depois em outra de alumina básica (aproximadamente 15 cm), posteriormente secou-se a mistura com sulfato de magnésio seco. Após remoção do solvente, secou-se o óleo à 50 °C, sob pressão reduzida, por 6 horas. Antes das reações envolvendo catalisadores sensíveis à oxigênio, desgaseificou-se o óleo com 10 ciclos de congelamento/descongelamento sob vácuo/argônio. A massa molecular do óleo purificado foi calculada por RMN-¹H, conforme descrito na literatura.⁷⁴

4.4 TRANSESTERIFICAÇÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS

Efetuada de acordo com procedimento da literatura.⁷⁵ A conversão superior a 95 % do triglicerídeo em éster de metila foi confirmado pelo desaparecimento dos sinais de RMN-¹H entre 4,22-4,42 ppm e o aparecimento de um novo sinal em 3,67 ppm.

4.5 ISOMERIZAÇÃO E METÁTESE

4.5.1 1-Octeno como substrato

Em um frasco Schlenk foram adicionados (7,00 mmol, 1000 equivalentes) de 1-octeno e 10 mL de tolueno. Em outro Schlenk pesou-se (7,00 μ mol, 1,00 equivalente) de catalisador de metátese e (14,0 μ mol, 2,00 equivalentes) de catalisador de isomerização. Sob atmosfera de argônio transferiu-se 10 mL de tolueno para o Schlenk contendo os 2 catalisadores. Então novamente sob atmosfera de argônio, adicionou-se a mistura contendo os dois catalisadores ao Schlenk contendo a olefina. Ajustou-se a temperatura para a temperatura desejada e iniciou-se a contagem de tempo e a reação permaneceu por 6 h no frasco reacional, para capturar os voláteis. Após o fim da reação foram adicionados (0,21 mmol) de mesitileno ao frasco reacional contendo a fase líquida. Também foram adicionados (0,21 mmol) de mesitileno e 20 mL de tolueno ao Schlenk de captura quando o **sistema A** foi utilizado. No **sistema B**, o Schlenk de captura foi mantido com (0,21 mmol) de mesitileno e 20 mL de tolueno desde o início da reação. As amostras da fase líquida foi passada através de uma coluna de sílica (aproximadamente 7 cm) e foi encaminhada para quantificação por GC juntamente com as amostras da fase volátil capturadas.

4.5.2 Ésteres de óleos vegetais como substrato

Em um frasco Schlenk, desgaseificou-se (1,40 mmol, 200 equivalentes) de éster com 10 ciclos de congelamento/descongelamento sob vácuo/argônio e adicionou-se 10 mL de tolueno. Pesou-se (7,00 μ mol, 1,00 equivalente) de catalisador de metátese e (14,0 μ mol, 2,00 equivalentes) de catalisador de isomerização em outro Schlenk. Transferiu-se 10 mL de tolueno para o Schlenk contendo os 2 catalisadores. Em seguida adicionou-se a solução contendo os dois catalisadores no Schlenk que estava o éster. Ajustou-se a temperatura desejada e iniciou-se a contagem de tempo reacional de 20 h. No final do processo foram adicionados (0,21 mmol) de mesitileno ao frasco reacional contendo a fase líquida. Uma amostra foi passada através de uma coluna de sílica (aproximadamente 7 cm) e foi encaminhada para quantificação por GC.

4.5.3 Estudo da isomerização de 1-octeno

Em um Schlenk foram adicionados (7,00 mmol, 500 equivalentes) de 1-octeno. O catalisador de isomerização (14,0 μ mol, 1,00 equivalente) foi pesado e solubilizado em 10 mL de tolueno em outro Schlenk. A solução contendo o catalisador foi transferido para o Schlenk

contendo o 1-octeno. O sistema foi posto em banho de óleo pré-aquecido a 150 °C e agitação constante com barra magnética. A reação foi iniciada e foram coletadas alíquotas em tempos de 5, 10, 15, 20, 30, 60 e 120 minutos. Após o término da reação, adicionou-se (0,21 mmol) de mesitileno e uma amostra foi passada através de uma coluna de sílica (aproximadamente 7 cm) e foi encaminhada para quantificação por GC.

4.5.4 Estudo da reação de metátese do éster de óleo de oliva

Desgaseificou-se (1,40 mmol, 200 equivalentes) do éster com 10 ciclos de congelamento/descongelamento sob vácuo/argônio em um Schlenk. Pesou-se em outro Schlenk (7,00 µmol, 1,00 equivalente) de catalisador de metátese e adicionou-se 20 mL de tolueno. Em seguida adicionou-se a solução contendo o catalisador no Schlenk contendo o éster. Ajustou-se a temperatura desejada e iniciou-se a contagem de tempo reacional. Após o término da reação, adicionou-se (0,21 mmol) de mesitileno e uma amostra foi passada através de uma coluna de sílica (aproximadamente 7 cm) e foi encaminhada para quantificação por GC.

4.5.5 Verificação da isomerização *cis-trans* do éster de óleo de oliva via aquecimento

Em um Schlenk, desgaseificou-se (1,40 mmol, 200 equivalentes) do éster e (0,21 mmol) de mesitileno com 10 ciclos de congelamento/descongelamento sob vácuo/argônio. Adicionou-se 20 mL de tolueno ao Schlenk. O sistema foi posto em banho de óleo previamente aquecido a 150 °C com agitação constante, fluxo de argônio e a reação foi mantida por 20 h. Após o término da reação uma amostra foi passada através de uma coluna de sílica (aproximadamente 7 cm) e foi encaminhada para quantificação por GC.

4.5.6 Etenólise do éster de óleo de oliva

Realizou-se a purificação no interior do reator Parr modelo 4843 com 10 ciclos de argônio e vácuo para retirar o oxigênio. Ao reator foram adicionados, sob atmosfera de argônio e via seringa, éster de óleo de oliva (1,24 mmol, 300 equivalentes) dissolvidos em 10 mL de tolueno. Uma pressão de etileno (aproximadamente 16 PSI) foi aplicada e em seguida o reator foi pré-aquecido até 50 °C. Quando a temperatura do reator estabilizou-se em 50 °C, removeu-se a pressão e adicionou-se o catalisador **G1** (4,13 µmol, 1,00 equivalente) 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 de 16 PSI, fechou-se o sistema e iniciou-se a contagem de tempo. A agitação foi mantida em

400 rpm. A pressão de etileno baixou para 14 PSI rapidamente (5 minutos) após o início da reação. Após completar a reação, removeu-se a pressão de etileno e o produto foi filtrado sob atmosfera de argônio em um Schlenk filtrante para posterior uso na reação de isomerização e metátese.

4.6 TÉCNICAS ANALÍTICAS E ESPECTROSCÓPICAS

4.6.1 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio - RMN-¹H

Os espectros de RMN-¹H foram adquiridos em clorofórmio deuterado a temperatura ambiente e a referência utilizada no solvente foi o TMS. A ressonância magnética nuclear de prótons foi obtida em um espectrômetro Varian-Inova-300MHz operando em 300 MHz.

4.6.2 Cromatografia gasosa

As análises de GC foram adquiridos em 2 cromatógrafos de fase gasosa e a identidade dos picos foram confirmados em um cromatógrafo Shimadzu QP2010-GCMS acoplado a um espectrômetro de massas à partir da biblioteca de espectros de massas do software utilizado (GCMS solutions).

4.6.2.1 Shimadzu GC-2010

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

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

Temperatura inicial: 30 °C

Tempo na temperatura inicial: 5 min

Rampa: 15 °C/min

Temperatura final: 250 °C

Tempo na temperatura final: 20 min

Velocidade de fluxo: 36 mL/min (N₂)

Split: 50,0

Temperatura do injetor: 250 °C

Temperatura do detector: 250 °C

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

Demais parâmetros foram idênticos aos do método 1.

4.6.2.2 Master GC DANI

Método 3 (produtos de isomerização/metátese de oleato de metila em tandem):

Coluna: DN-WAX (30 m) fase estacionária polietilenoglicol

Temperatura inicial: 30 °C

Tempo na temperatura inicial: 5 min

Rampa: 3 °C/min

Temperatura final: 230 °C

Tempo na temperatura final: 20 min

Velocidade de fluxo: 28,6 mL/min (N₂)

Split: 1:50

Temperatura do injetor: 230 °C

Temperatura do detector: 230 °C

Detector: detector de ionização em chama - FID

Método 4 (identificação dos componentes do oleato de metila):

Temperatura inicial: 30 °C

Tempo na temperatura inicial: 5 min

Rampa: 15 °C/min até 230 °C

Temperatura final: 230 °C

Tempo na temperatura final: 25 min

Demais parâmetros foram idênticos aos do método 3.

Método 5 (identificação de isômeros *cis* e *trans* do oleato de metila):

Temperatura inicial: 150 °C

Tempo na temperatura inicial: 1 min

Rampa: 1 °C/min até 170 °C e depois 5 °C/min até a temperatura final

Temperatura final: 230 °C

Tempo na temperatura final: 10 min

Demais parâmetros foram idênticos aos do método 3.

4.6.3 Calibração

A curva de calibração foi construída com diferentes olefinas e sua linearidade foi obtida. Primeiro calculou-se o fator de resposta, F_x , para 1-octeno, 1-deceno e 1-tetradeceno, através da **Equação 1**, na qual, A_p e C_p são a área e a concentração do analíto, e A_{pI} e C_{pI} são a área e a concentração do padrão interno, respectivamente.

$$F_x = \frac{A_p \cdot C_{pI}}{A_{pI} \cdot C_p}$$

Equação 1 - Fator de resposta (F_x).

O fator de resposta para o restante das olefinas, foram interpolados e extrapolados pela equação da reta (**Figura 8**), obtida unindo-se os pontos que correlacionam fator de resposta e número de carbonos de 1-octeno, 1-deceno e 1-tetradeceno.

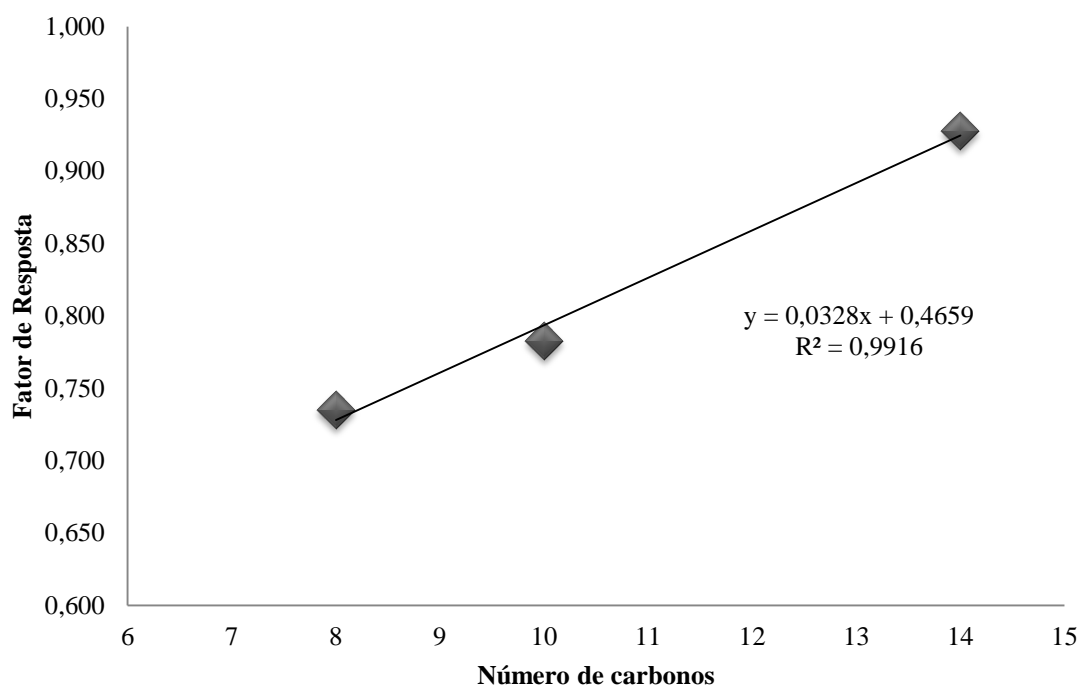


Figura 8 - Fator de resposta *versus* número de carbonos, utilizando mesitileno como padrão interno.

Uma vez sabendo o fator de resposta, calculou-se a concentração das olefinas fazendo uso da **Equação 2**,⁷⁶ no qual A_x e A_{pI} são as áreas dos picos do composto e do padrão interno, respectivamente e C_{pI} é a concentração do padrão interno.

$$C_x = \frac{A_x \cdot C_{pI}}{F_x \cdot A_{pI}}$$

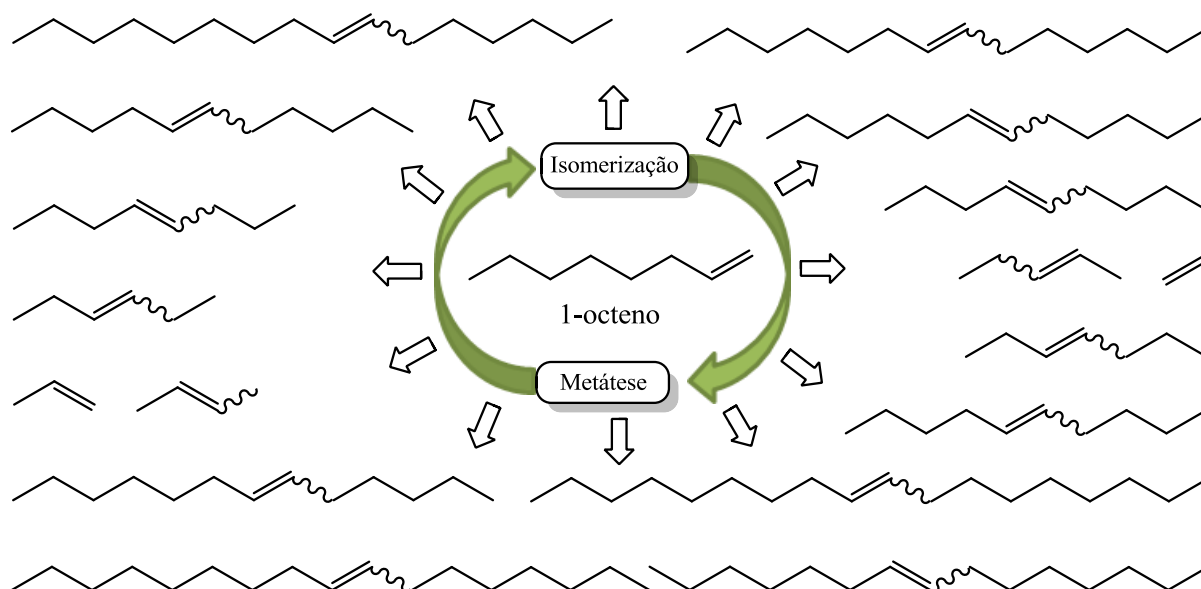
Equação 2 - Equação utilizada para o cálculo da concentração (C_x).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 ISOMERIZAÇÃO E METÁTESE EM TANDEM DE 1-OCTENO

5.1.1 Escolha de sistemas para captura de olefinas leves

Em reações em tandem envolvendo isomerização/metátese de olefinas uma série de compostos são produzidos⁷⁷. Ao usar 1-octeno como substrato uma variedade de compostos olefínicos lineares com diferentes pesos moleculares é obtida e esses compostos estão em uma mistura de conformações *cis* e *trans* conforme o **Esquema 24**.⁷⁸



Esquema 24 - Distribuição de produtos da reação de isomerização/metátese de 1-octeno.

Recentemente em nosso laboratório Ferreira, L. A.⁷⁸ estudou a captura de compostos olefínicos leves a partir da reação de isomerização e metátese de 1-octeno, no qual, dois catalisadores de metátese (**G2**, **HG2**) e um catalisador de isomerização (**RuH**) foram utilizados. Foi investigado o efeito da variação da temperatura e tempo na distribuição de produtos e a equivalência molar entre catalisador de metátese : catalisador de isomerização : 1-octeno foi de 1:2:1000. Utilizando o catalisador de metátese **HG2** e o catalisador de isomerização **RuH**, verificou-se que a captura de olefinas leves (C2-C6) é melhor efetuada em 150 °C do que em 100 °C e os tempos estudados foram de 6, 12, 24 h. A distribuição dos

produtos utilizando a combinação catalítica **HG2 / RuH** e **G2 / RuH** foi de C4-C18. Os catalisadores **G2 / RuH** demonstraram incompatibilidade e os produtos formados não obedeceram uma distribuição em equilíbrio.

Gooßen *et al.*⁶ investigaram as combinações catalíticas entre diversos catalisadores de isomerização e metátese para reações em tandem de oleato de metila e ácido oléico. Três catalisadores de metátese (**UM42**, **HG1**, **Umicore M3₁**) e um catalisador de isomerização (**PdBr**) formaram produtos distribuídos em equilíbrio. Compostos olefínicos com cadeia carbônica entre C9-C26, ésteres entre C13-C25, e diésteres C13-C22 foram obtidos em sistemas em tandem utilizando ácido oléico como substrato e os catalisadores **UM42 / PdBr**.

Esse trabalho tem como objetivo investigar detalhadamente as distribuições de produtos gerados pelas diferentes combinações catalíticas em reações em tandem envolvendo 1-octeno e ésteres de óleos vegetais com fins de proporcionar seletividade para diferentes classes de produtos com comprimentos de cadeia carbônica específicas.

A captura de compostos olefínicos leves a partir de ésteres de óleos vegetais e 1-octeno também é um dos objetivos desse projeto. Foram estudados dois sistemas para captura de olefinas leves em reações utilizando 1-octeno para posterior aplicação em ésteres de óleos vegetais. Inicialmente foi estudado o perfil de distribuição de produtos olefínicos e olefínicos leves utilizando 1-octeno como substrato. A temperatura das reações foi 150 °C, tempo de 6 h, pois nesses parâmetros reacionais que Ferreira L. A.⁷⁸ obteve considerável captura de olefinas leves em reações de isomerização e metátese de 1-octeno.

Utilizou-se dois sistemas distintos para a captura de olefinas de baixo peso molecular nas reações de isomerização e metátese (**Figura 9**). Em ambos foram utilizados os catalisadores **HG2 / RuH**, temperatura de 150 °C, equivalência molar entre catalisador de metátese : catalisador de isomerização : substrato de 1:2:1000 e tempo reacional de 6 h. Os dois sistemas apresentaram uma distribuição de produtos entre C4 e C18, no qual, os compostos entre C10 e C18 estão em equilíbrio nos dois casos. O cromatograma típico de produtos voláteis obtidos nas reações utilizando o **sistema de captura B** estão representados na **Figura 10** e o da fase líquida na **Figura 11**. O **sistema A** de captura fechado (pressão reduzida) apresentou maior concentração de compostos olefínicos C12, C13 e C14. A concentração de olefinas leves capturada no **sistema A** foi de 16,7 % e no **sistema B** obteve-se 25,7%. A maior captura pelo **sistema B** foi preponderante para sua utilização nas reações seguintes.

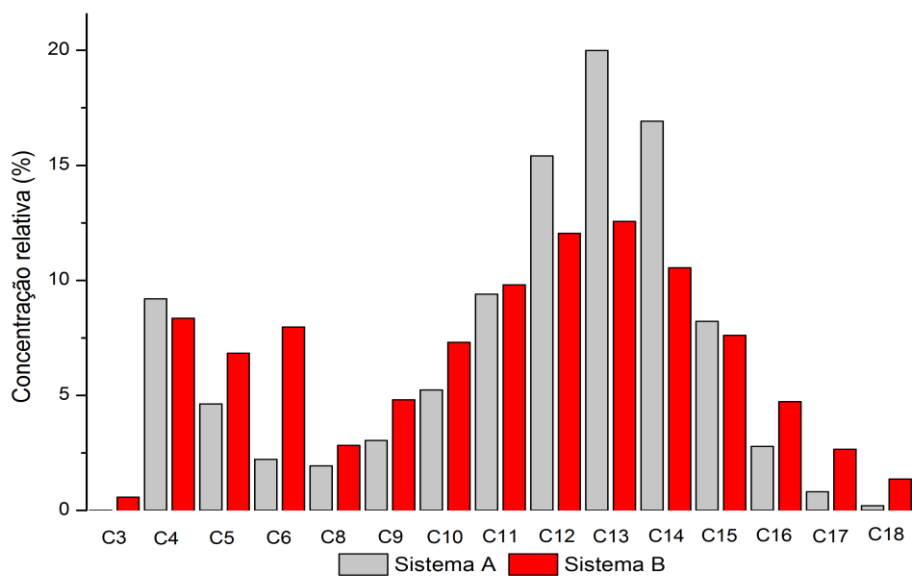


Figura 9 - Distribuição de produtos obtidos na isomerização/metátese de 1-octeno utilizando diferentes sistemas de captura de olefinas leves e **HG2 / RuH** como combinação catalítica. Condições reacionais: 7,00 μmol de catalisador de metátese, 14,0 μmol de catalisador de isomerização, 7,00 mmol de 1-octeno, 20 mL de tolueno, 150 $^{\circ}\text{C}$, 6 h, atmosfera de argônio.

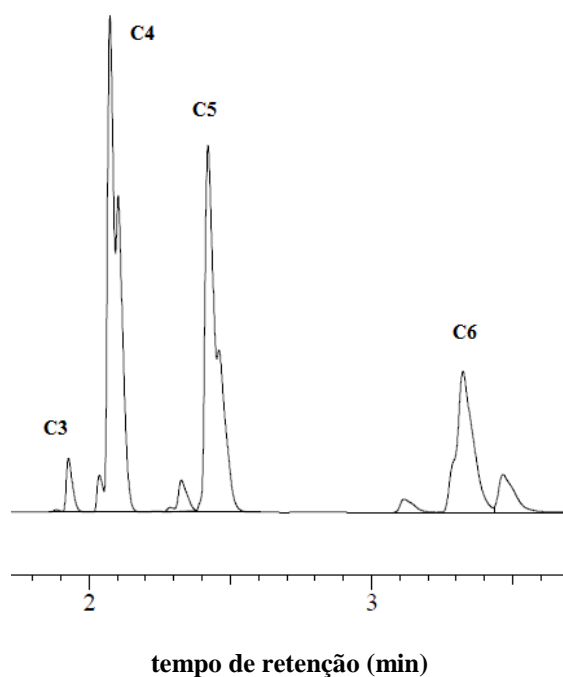


Figura 10 - Cromatograma típico dos produtos voláteis obtidos nas reações de isomerização e metátese de 1-octeno utilizando o sistema de captura B.

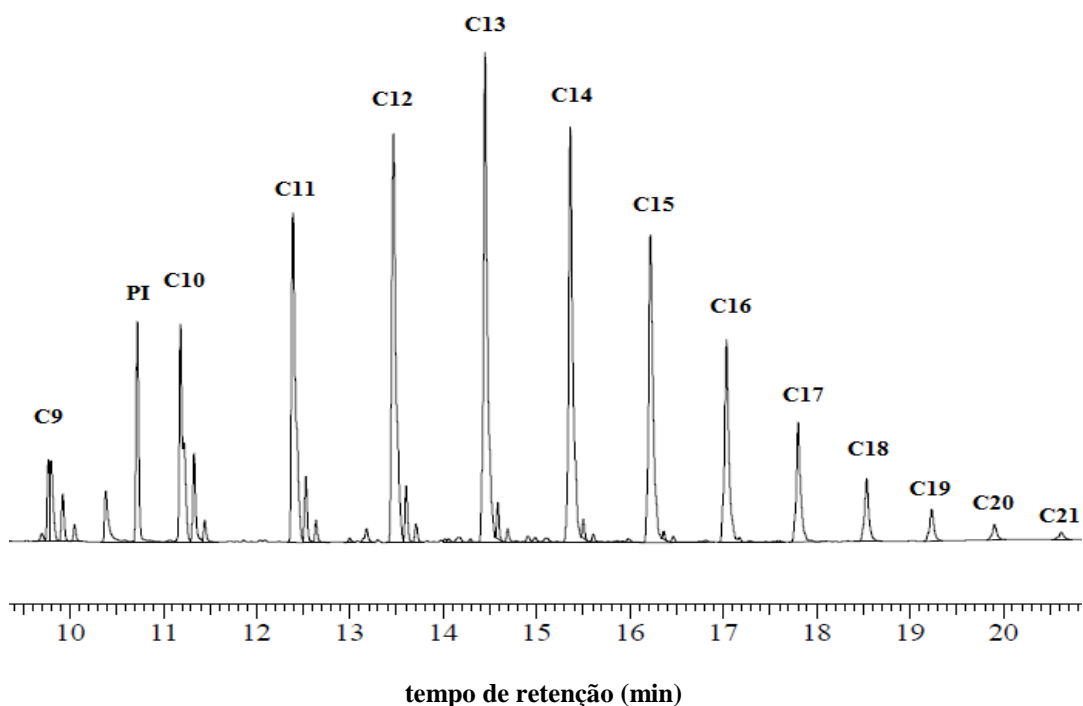
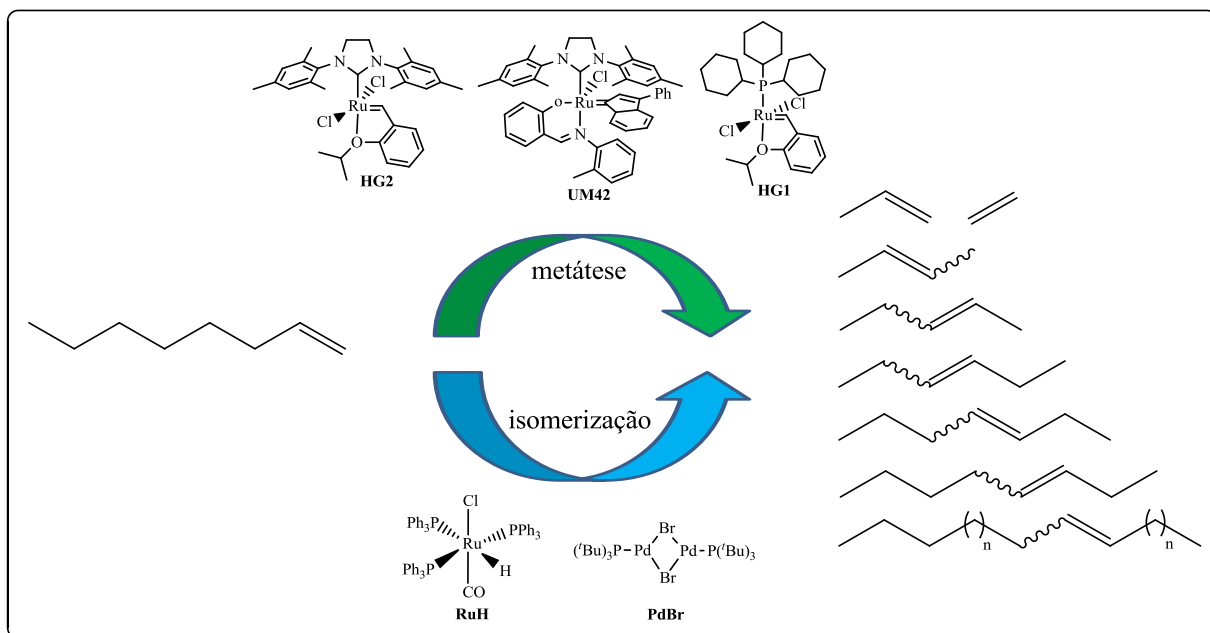


Figura 11 - Cromatograma típico dos produtos não voláteis obtidos nas reações de isomerização e metátese de 1-octeno utilizando o sistema de captura B.

5.1.2 Estudo de compatibilidade catalítica e distribuição de produtos



Esquema 25 - Esquema Geral de catalisadores utilizados no estudo de compatibilidade catalítica nas reações em tandem de isomerização/metátese de 1-octeno.

A distribuição de produtos produzidos pela combinação entre diferentes catalisadores de isomerização/metátese nas reações em tandem de 1-octeno (**Esquema 25**) foram investigadas nas mesmas condições de temperatura (150 °C), tempo de reação (6 h) e equivalência entre catalisador de metátese, isomerização e 1-octeno, respectivamente de 1:2:1000.

Analisando os produtos obtidos durante a isomerização e metátese de 1-octeno quando são utilizadas as combinações de catalisadores **HG2 / RuH** e **UM42 / RuH** em tandem (**Figura 12**) é perceptível que uma distribuição de compostos em equilíbrio foi gerada ao utilizar os precursores catalíticos **HG-2 / Ru-H**. Entretanto, a combinação de catalisadores **UM42 / Ru-H** não forma uma distribuição de produtos em equilíbrio. Para explicar esse efeito, torna-se necessário o estudo das reações de isomerização e metátese separadamente que estão representadas nos tópicos **5.1.3** e **5.2.3**, respectivamente.

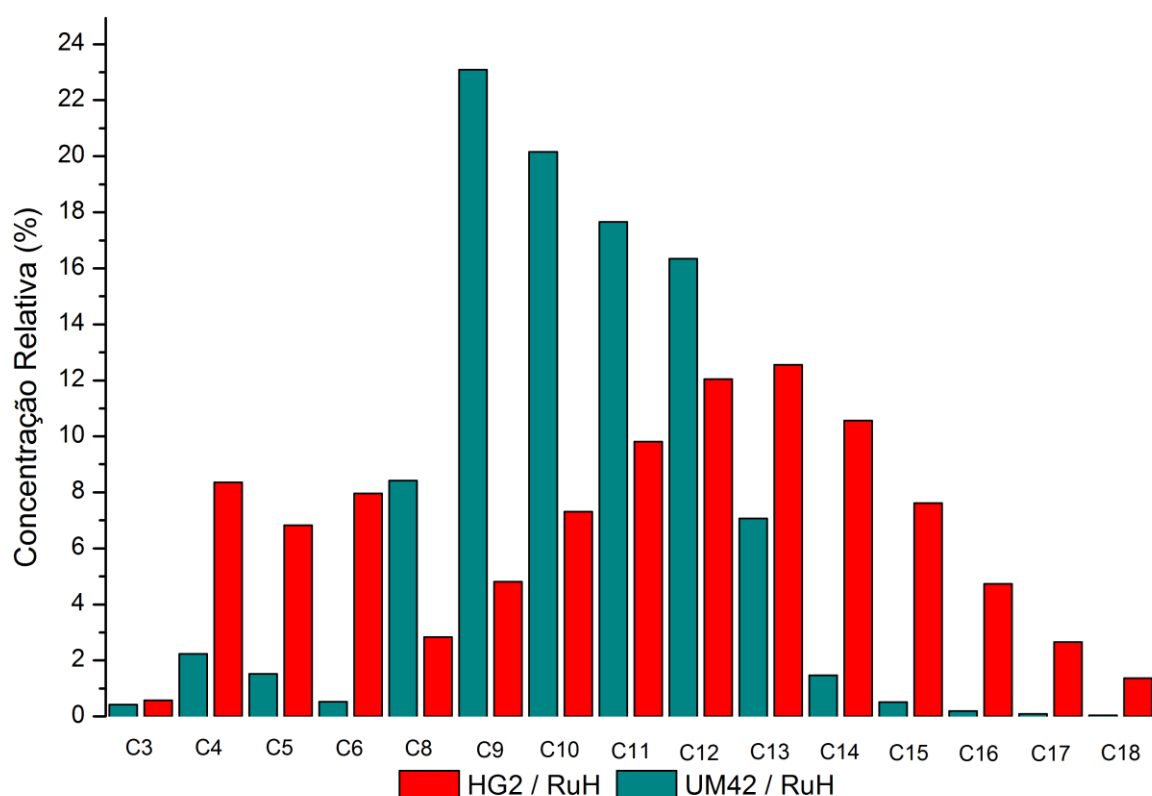


Figura 12 - Distribuição de produtos obtidos na isomerização/metátese de 1-octeno utilizando as combinações catalíticas **HG2 / RuH** e **UM42 / RuH**. Condições reacionais: 7,00 μmol de catalisador de metátese, 14,0 μmol de catalisador de isomerização, 7,00 mmol de 1-octeno, 20 mL de tolueno, 150 °C, 6 h, atmosfera de argônio.

Já comparando os produtos obtidos pelas combinações de precursores catalíticos, **UM42 / RuH** e **UM42 / PdBr** (**Figura 13**), tem-se mais indícios sobre a incompatibilidade entre **UM42** e **RuH**, dado que, quando o catalisador de metátese **UM42** atua concomitantemente com o catalisador de isomerização **PdBr** uma distribuição de espécies em equilíbrio é obtida, formando olefinas entre C3 e C26 e considerável captura de olefinas leves C2-C6 de 27,5 %, expressa em concentração relativa.

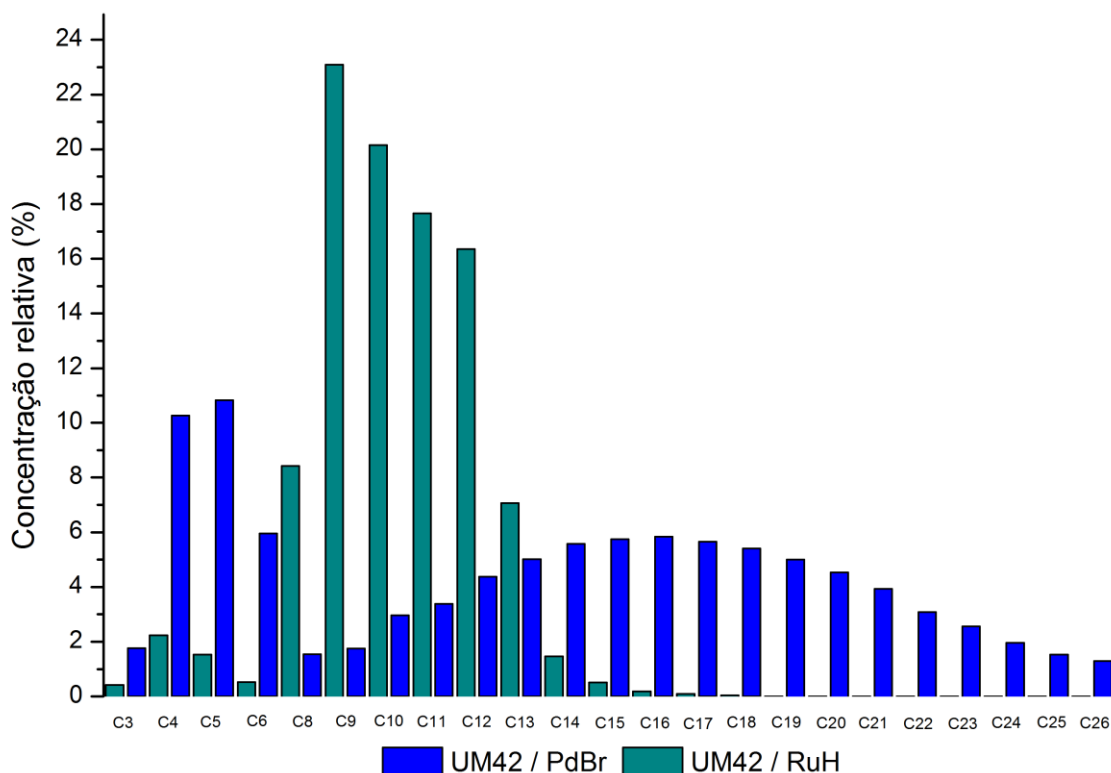


Figura 13 - Distribuição de produtos obtidos na isomerização/metátese de 1-octeno utilizando as combinações catalíticas **UM42 / PdBr** e **UM42 / RuH**. Condições reacionais: 7,00 μmol de catalisador de metátese, 14,0 μmol de catalisador de isomerização, 7,00 mmol de 1-octeno, 20 mL de tolueno, 150 $^{\circ}\text{C}$, 6 h, atmosfera de argônio.

Comparando-se o perfil de distribuição dos produtos gerados ao utilizar as combinações catalíticas **UM42 / PdBr** e **HG2 / PdBr** (**Figura 14**), observa-se que ambas formaram distribuições de produtos em equilíbrio. As duas combinações produziram olefinas leves e a maior quantidade, 29,1 %, foi produzida por **HG2 / PdBr**, enquanto **UM42 / PdBr** gerou 27,5 %. A distribuição de olefinas obtida para essas duas combinações catalíticas em tandem foi uma variação de compostos com cadeia carbônica entre C8 e C26, e quando foram utilizados os catalisadores **HG2 / PdBr**, a concentração relativa de compostos entre C8 e C16

é significativamente maior. Diferentemente, a concentração de espécies entre C16 e C26 produzidas pelos catalisadores **UM42 / PdBr** foi superior. Essa diferença no formato de distribuição possivelmente está correlacionada com o mecanismo para ativação do catalisador **UM42**, no qual, o catalisador de isomerização é ativado primeiro em comparação com o catalisador de metátese. Com a reação de isomerização de olefinas atuando antes da metátese de olefinas, uma quantidade maior de olefinas terminais ou com dupla ligação próxima da posição terminal seria produzida. E quando esses compostos forem submetidos a metátese cruzada após a ativação do **UM42**, poderiam formar produtos com maior cadeia carbônica.

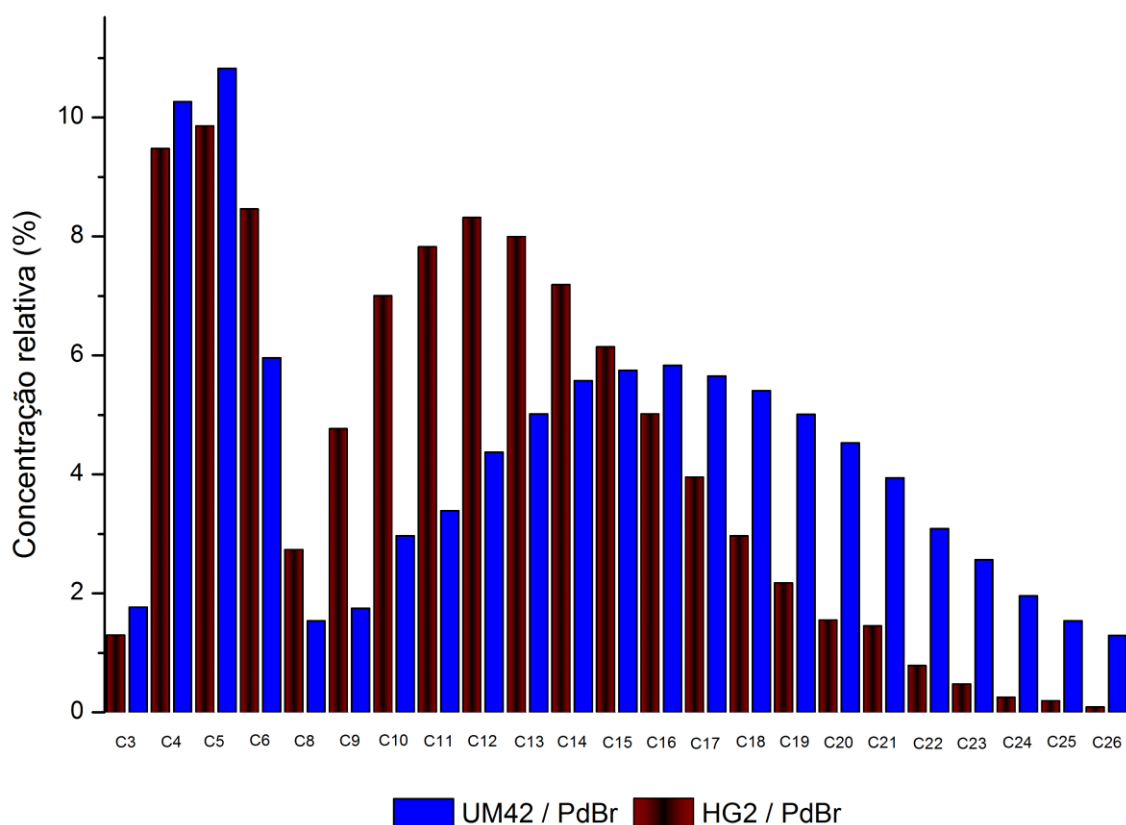


Figura 14 - Distribuição de produtos obtidos na isomerização/metátese de 1-octeno utilizando as combinações catalíticas **UM42 / Pd-Br** e **HG2 / PdBr**. Condições reacionais: 7,00 μmol de catalisador de metátese, 14,0 μmol de catalisador de isomerização, 7,00 mmol de 1-octeno, 20 mL de tolueno, 150 $^{\circ}\text{C}$, 6 h, atmosfera de argônio.

As combinações catalíticas **HG2 / RuH** e **HG2 / PdBr** demonstram também que mantendo o mesmo catalisador de metátese, **HG2**, e variando os catalisadores de isomerização entre **RuH** e **PdBr**, diferentes distribuições são obtidas (**Figura 15**). A combinação de catalisadores **HG2 / PdBr** proporcionou uma captura de voláteis superior e também ocorreu a expansão até o composto C26 na fase líquida além de apresentar maior

concentração relativa dos compostos com cadeia acima de C17. Enquanto **HG2 / RuH** produziu compostos com cadeia máxima de C18, entretanto a concentração de olefinas com cadeia carbônica entre C10 e C15 foi maior.

Devido a essa diferença de distribuição de compostos causada apenas pela variação do catalisador de isomerização e utilizando um catalisador de metátese análogo, foi estudado na seção **5.1.3**, a conversão da isomerização do 1-octeno em relação ao tempo de reação utilizando os catalisadores **RuH** e **PdBr**. A quantidade de conversão de 1-octeno gerada pelos dois catalisadores de isomerização é uma constatação que o catalisador **PdBr** gera uma distribuição de compostos olefínicos terminais maior comparativamente com o catalisador de isomerização **RuH**. Isso explicaria a razão pela qual os compostos com maior número de cadeia carbônica são formados pela combinação catalítica **HG2 / PdBr**.

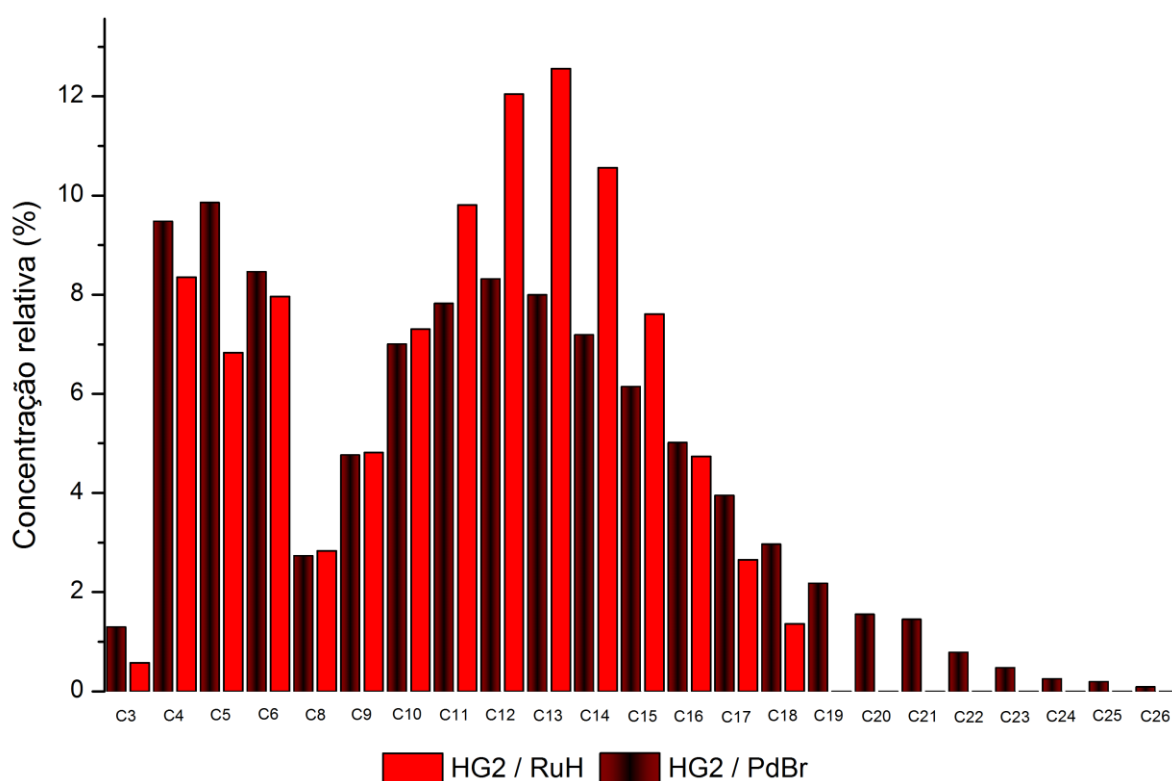


Figura 15 - Distribuição de produtos obtidos na isomerização/metátese de 1-octeno utilizando as combinações catalíticas **HG2 / RuH** e **HG2 / PdBr**. Condições reacionais: 7,00 μmol de catalisador de metátese, 14,0 μmol de catalisador de isomerização, 7,00 mmol de 1-octeno, 20 mL de tolueno, 150 $^{\circ}\text{C}$, 6 h, atmosfera de argônio.

Na reação na qual foram utilizados os catalisadores **HG1 / RuH**, nota-se que ocorreu metátese cruzada de 1-octeno, formando 1-tetradeceno e etileno, entretanto o etileno por

possuir ponto de ebulição muito baixo, saiu do sistema e não foi identificado no cromatograma (**Figura 16**), nota-se também, 1-octeno (C8) remanescente. A hipótese mais provável seria que o catalisador de isomerização **RuH** foi desativado devido a interação com a fosfina dissociada do catalisador **HG1** conforme foi reportado por Braddock et al.^{36,37} que demonstrou que através da adição de um ligante fosfina ocorria a desativação do catalisador de isomerização e do catalisador de metátese em uma RCM induzida por isomerização. Foi verificado também que o catalisador de metátese **HG2**, que não possui ligante fosfina, foi o que menos sofreu desvio de resultados.

A explicação para a isomerização efetuada pode ser devido a espécie ativa do catalisador de isomerização **RuH** remanescente. Outra hipótese seria a possibilidade do catalisador de metátese **HG2** realizar isomerização de olefinas através da formação de um rutênio-hidreto da mesma forma como reportado por reações utilizando **G1**.⁶⁰ Essa tendência é verificada no tópico **5.2.4** de estudos de isomerização pelo catalisador de metátese.

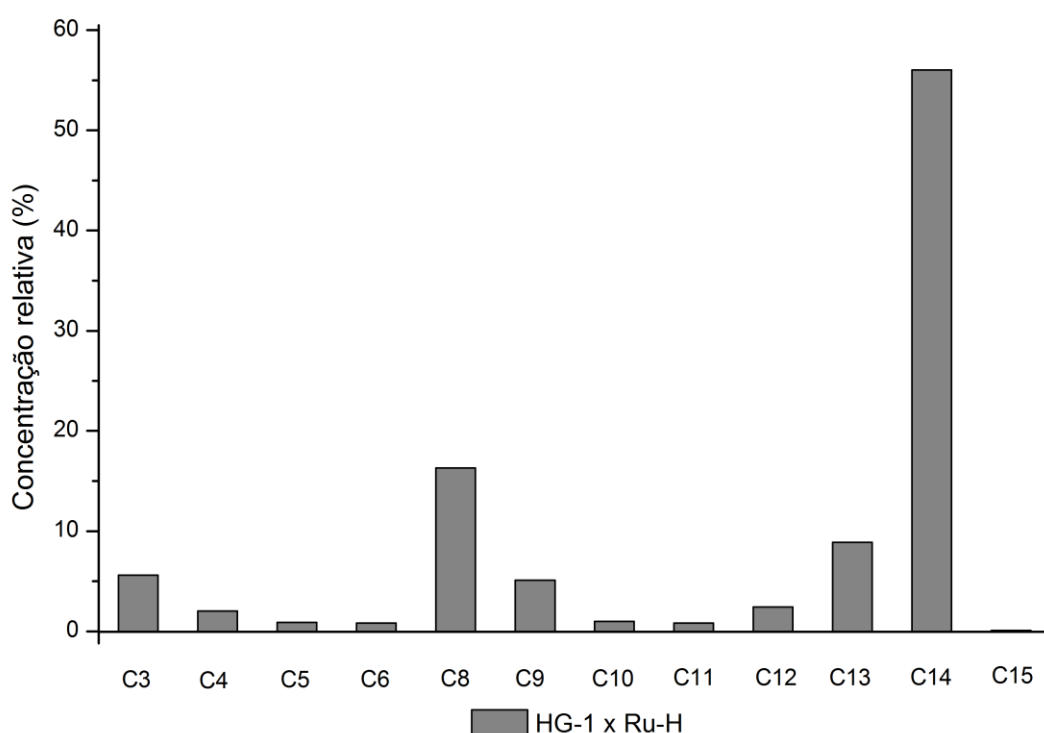


Figura 16 - Distribuição de produtos obtidos na isomerização/metátese de 1-octeno utilizando a combinação catalítica **HG1 / RuH**. Condições reacionais: 7,00 μmol de catalisador de metátese, 14,0 μmol de catalisador de isomerização, 7,00 mmol de 1-octeno, 20 mL de tolueno, 150 °C, 6 h, atmosfera de argônio.

A captura de olefinas leves foi efetuada utilizando o **sistema B** e as combinações de catalisadores que apresentaram melhor captura dos compostos olefínicos de cadeia reduzida foram **HG2 / RuH**, **UM42 / PdBr** e **HG2 / PdBr** e estão representadas graficamente na **Figura 17**.

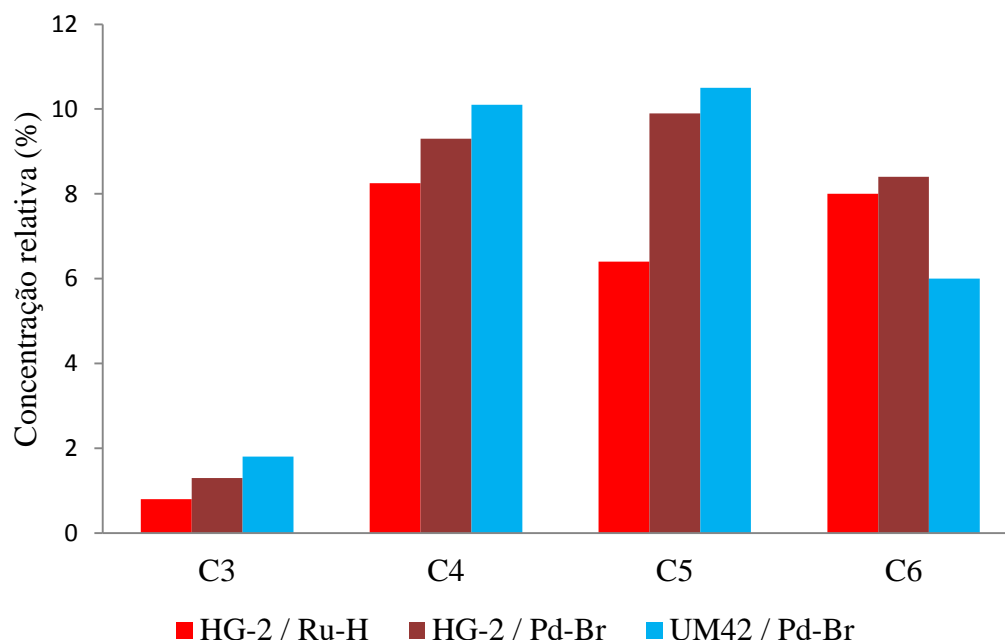


Figura 17 - Comparação entre a captura de voláteis das reações de isomerização/metátese de 1-octeno utilizando as combinações catalíticas **UM42 / PdBr**, **HG2 / PdBr** e **HG2 / RuH**.

Na **Tabela III** estão representados os produtos das reações em tandem de 1-octeno utilizando diferentes combinações entre os precursores catalíticos. Quando foram utilizados as combinações **UM42 / PdBr** e **HG2 / PdBr** os compostos com cadeia carbônica pequena (C4-C6) e grande (C16+) gerados tiveram grandes valores de concentração relativa. O contrário ocorreu com **UM42 / RuH** em que a concentração relativa não seguiu uma distribuição em formato de equilíbrio. Já utilizando **HG2 / RuH**, a quantidade de compostos C4-C6 foi elevada, e a quantidade de C16+ foi baixa.

Tabela III - Distribuição de produtos produzidos por diferentes combinações catalíticas.

Catalisadores	C4*	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17+
HG2 + RuH	9,0	7,4	8,6	-	-	-	7,9	10,6	13,0	13,6	11,4	8,2	5,1	4,3
HG2 x PdBr	10,8	9,9	8,5	-	2,7	4,8	7,0	7,8	8,3	8,0	7,2	6,1	5,0	13,9
UM42 x PdBr	11,7	10,5	5,8	-	1,5	1,7	2,9	3,3	4,3	4,9	7,0	5,6	5,7	35,3
UM42 x RuH	2,7	1,5	0,5	-	8,4	23,1	20,2	17,7	16,4	7,1	1,5	0,5	0,2	0,4

* As concentrações de C3 e C4 foram somadas.

5.1.3 Reação de isomerização de 1-octeno

A mudança de posição da ligação olefínica na cadeia carbônica da estrutura de 1-octeno é observada quando são utilizados os precursores catalíticos **RuH** e **PdBr**. Entretanto, esses dois catalisadores proporcionam diferentes conversões por tratar-se de diferentes complexos possuindo centros metálicos distintos. Investigou-se a reação de isomerização de 1-octeno variando-se os catalisadores **RuH** e **PdBr** e correlacionou-se com as diferentes distribuições de produtos obtidas nas reações em tandem de isomerização/metátese de 1-octeno as quais tiveram apenas o catalisador de isomerização como variável. Quando foi utilizada a combinação catalítica **HG2 / RuH** a cadeia máxima gerada na distribuição em equilíbrio foi com 18 carbonos (C18), e ao utilizar a combinação de catalisadores **HG2 / PdBr**, o equilíbrio de olefinas estendeu-se até a formação do composto C26 (**Figura 15**). Esse comportamento também foi verificado quando utilizou-se **UM42 / PdBr**, pois a distribuição de produtos estendeu-se até o composto C26. Ao passo que **UM42 / RuH** até o composto com maior cadeia carbônica foi o C16 (**Figura 13**).

O catalisador de isomerização **RuH** gerou conversão de 82% do 1-octeno após 5 minutos de reação em uma temperatura de 150 °C (**Figura 18**). Diferentemente, o catalisador **PdBr**, gerou conversão de 78% (**Figura 19**) nas mesmas condições. Consequentemente, as diferentes distribuições de produtos obtidos na isomerização e metátese de 1-octeno demonstrada nas **Figuras 13 e 15** podem estar correlacionadas com a distribuição da ligação olefínica terminal. Quando ocorre a metátese cruzada entre octeno com a dupla terminal, são gerados C2 e C14, ao passo que, quando ocorre a metátese cruzada entre 2-octeno (composto com dupla interna) são formados C4 e C12. Então, quanto maior a quantidade de compostos olefínicos terminais, serão produzidos produtos que possuem maior cadeia carbônica. Devido ao fato da isomerização de 1-octeno com **PdBr** gerar uma menor conversão de 1-octeno, significa que mais olefina terminal está presente no sistema.

O fato da conversão permanecer em torno de 80% e não ser ampliada para valores maiores deve-se ao equilíbrio formado. É necessário realizar um estudo *in situ* com tempos menores para diferenciar a conversão do substrato pelos catalisadores de isomerização.

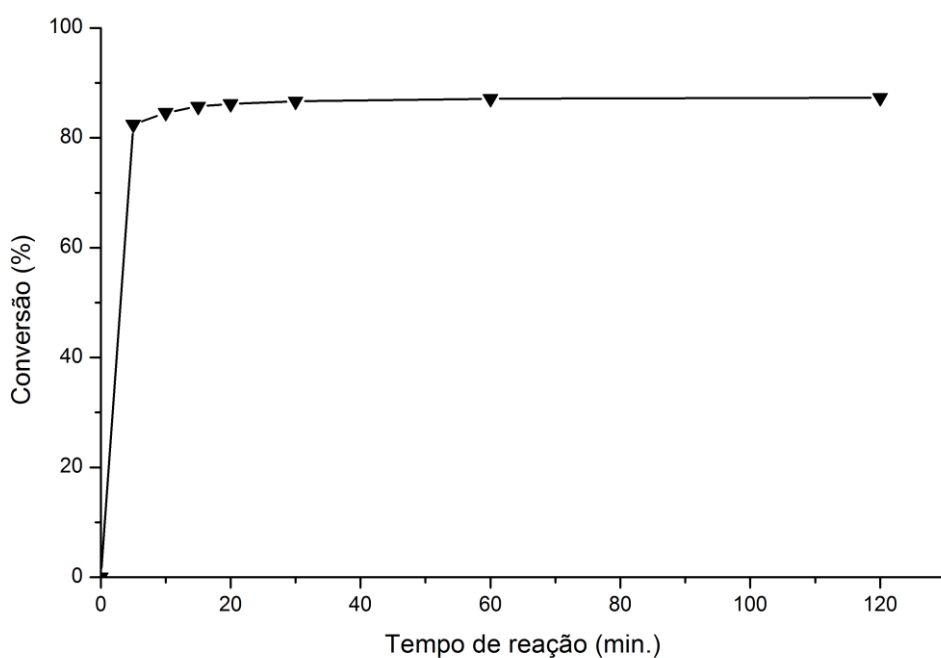


Figura 18 - Conversão de 1-octeno durante a reação de isomerização utilizando o precursor catalítico **RuH**. Condições reacionais: 14,0 μmol de catalisador de isomerização, 7,00 mmol de 1-octeno, 20 mL de tolueno, 150 °C, 120 min, atmosfera de argônio.

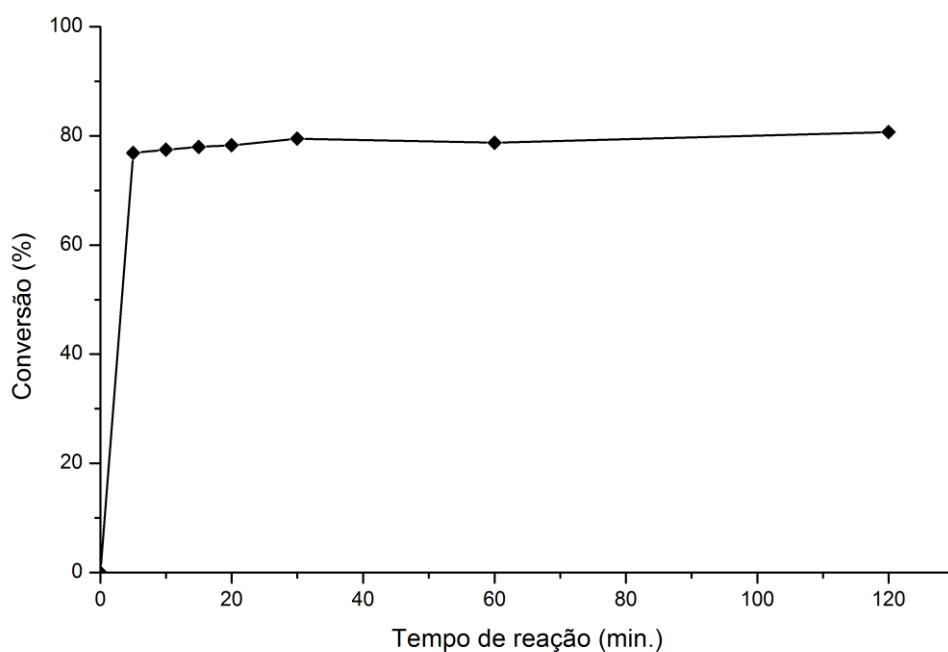


Figura 19 - Conversão de 1-octeno durante a reação de isomerização utilizando o precursor catalítico **PdBr**. Condições reacionais: 14,0 μmol de catalisador de isomerização, 7,00 mmol de 1-octeno, 20 mL de tolueno, 150 °C, 120 min, atmosfera de argônio.

5.2 ISOMERIZAÇÃO E METÁTESE EM TANDEM DE DERIVADOS DE ÓLEOS VEGETAIS

5.2.1 Purificação e composição do éster de óleo vegetal

O espectro de RMN-¹H do óleo de oliva purificado pode ser visto na **Figura 20** e inclui os valores de deslocamento químico característicos. Em 5,40 ppm estão os dois prótons olefínicos, os prótons metilênicos e metínico da sequência glicérica $\text{—}\overset{\text{H}_2}{\text{C}}\text{—}\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{—}\overset{\text{H}_2}{\text{C}}\text{—}$ podem ser observadas entre 4,22-4,42 ppm e 5,37 ppm respectivamente. Em 2,35 ppm estão os dois prótons conectados ao carbono α à carbonila, em 2,05 ppm estão os quatro prótons que estão ligados aos dois carbonos α em relação a dupla ligação olefínica, em 1,60 ppm estão os dois prótons ligados ao carbono β à carbonila, e em 0,88 ppm estão os três prótons da metila terminal.

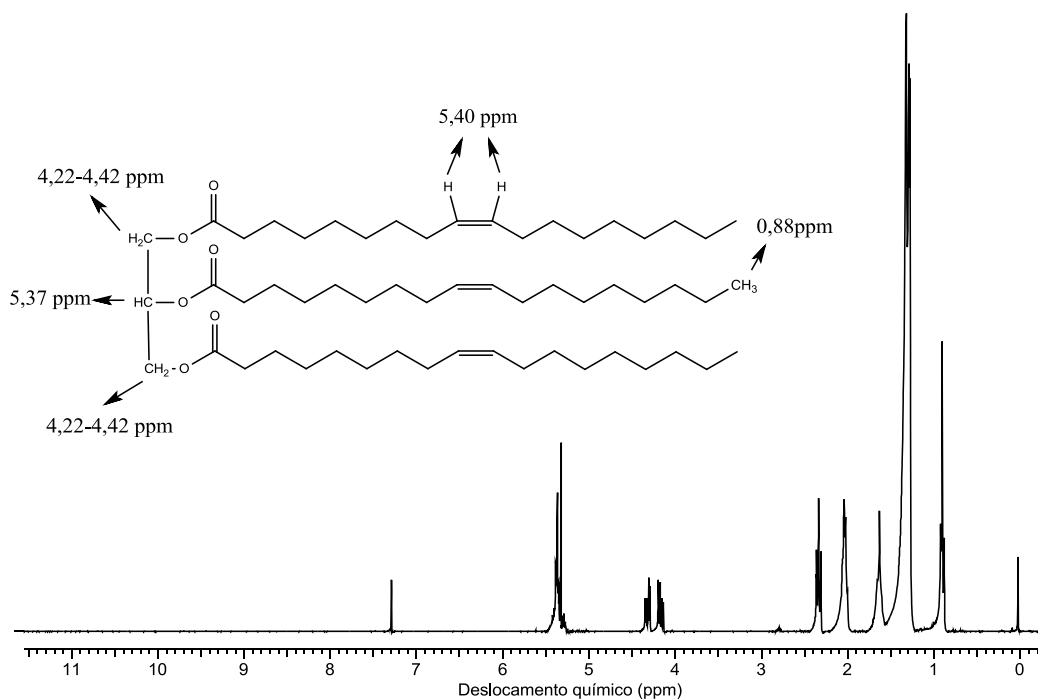


Figura 20 - Espectro de RMN-¹H em 300 MHz do óleo de oliva.

Na **Figura 21** está representado o espectro de RMN-¹H do óleo vegetal após a transesterificação via catálise básico-ácida. A análise qualitativa indica a conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos devido ao desaparecimento da sinal entre 4,22 e 4,42 ppm e o surgimento de um novo sinal a 3,67 ppm.

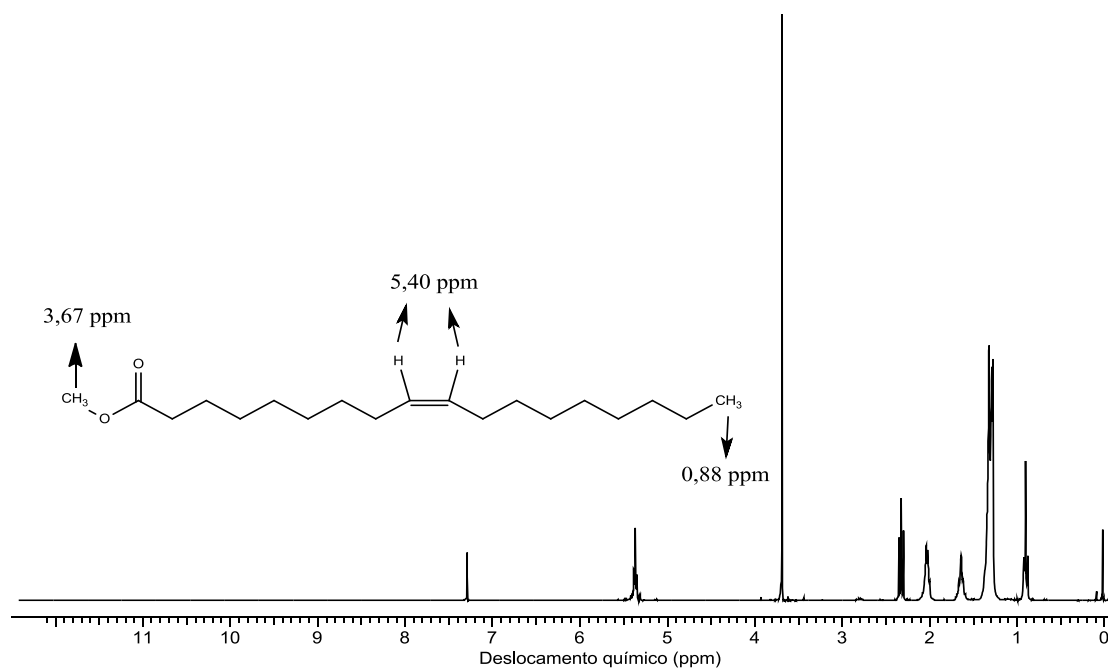


Figura 21 - Espectro de RMN-¹H em 300 MHz do óleo de oliva após a transesterificação.

Antes de realizar reações de isomerização e metátese utilizando o éster de óleo vegetal, uma amostra foi analisada no GCMS (**Figura 22**) para identificar e quantificar os compostos presentes. Os compostos presentes no éster de óleo de oliva estão representados na **Tabela IV**. Dentre eles, existem três que não possuem dupla ligação disponível para isomerização e a quantidade de oleato de metila é aproximadamente 76% da composição da amostra.

Tabela IV - Composição do éster de óleo de oliva.

Ácido graxo	Tempo de retenção (min.)	Integral normalizada relativa (%)
Ácido Mirístico	18,0	4,20
Ácido Palmítico	19,3	5,41
Ácido Pentadecenóico	19,4	8,74
Ácido Palmitoleico	19,9	2,26
Ácido Oleico	20,7	75,9
Ácido Esteárico	20,9	3,50

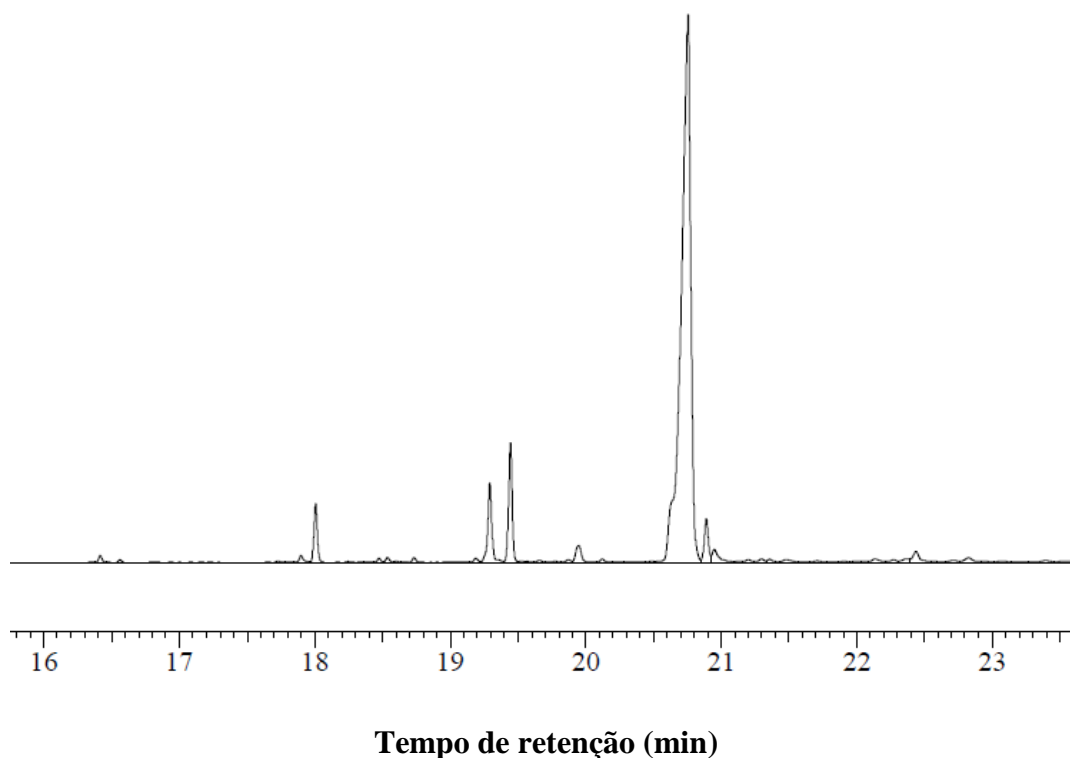


Figura 22 - Cromatograma do óleo de oliva transesterificado.

5.2.2 Verificação da isomerização *cis/trans* do éster de óleo de oliva via aquecimento

As moléculas de óleos vegetais possuem conformação *cis*, entretanto, a isomerização *cis/trans* de óleos vegetais é uma reação que pode ocorrer não só pela utilização de catalisadores metálico-hidretos mas também via aquecimento.⁷⁹

Para elucidar a relação entre isomerização *cis/trans* da molécula de oleato de metila e a temperatura de reação, o éster de óleo vegetal foi submetido à um aquecimento e logo após foi analisado por cromatografia em fase gasosa (GC). Quando a temperatura de aquecimento foi mantida em 150 °C por 20 h utilizando tolueno como solvente e sob atmosfera inerte, a quantidade de oleato de metila *cis/trans* não é alterada significativamente conforme demonstrado na **Tabela V**. Resultados obtidos na literatura mostram a tendência da atmosfera inerte ser capaz de inibir a isomerização *cis/trans* da dupla ligação presente na trioleína.⁸⁰

Tabela V - Oleato de metila presente no éster de óleo de oliva após aquecimento de 150 °C por 24 h.

Composto	Antes da reação*	Após a reação*
Oleato de metila <i>cis</i>	93,4%	93,3%
Oleato de metila <i>trans</i>	6,6%	6,7%

*Quantidade representada em concentração relativa ao oleato de metila.

5.2.3 Estudo da reação de metátese do éster de óleo de oliva em 50 °C, 100 °C e 150 °C

Com o objetivo de avaliar a conversão da metátese do éster de óleo de oliva presente na mistura, foram executadas reações de metátese utilizando os catalisadores de metátese **HG2** e **UM42**. O catalisador **HG2** apresentou conversão total de oleato de metila nas temperaturas de 50, 100 e 150 °C (**Figura 23**) em 20 horas de reação, ao passo que, o catalisador **UM42** não apresentou conversão em 50 °C e 150 °C, porém, foi obtido 20% de conversão em 100 °C. Esses resultados indicam que o catalisador **UM42** possivelmente necessita de ativação. A conversão de 20% obtida em 100 °C, provavelmente seja devido a dissociação parcial do ligante imina do UM42, tornando-o a espécie ativa para a metátese.

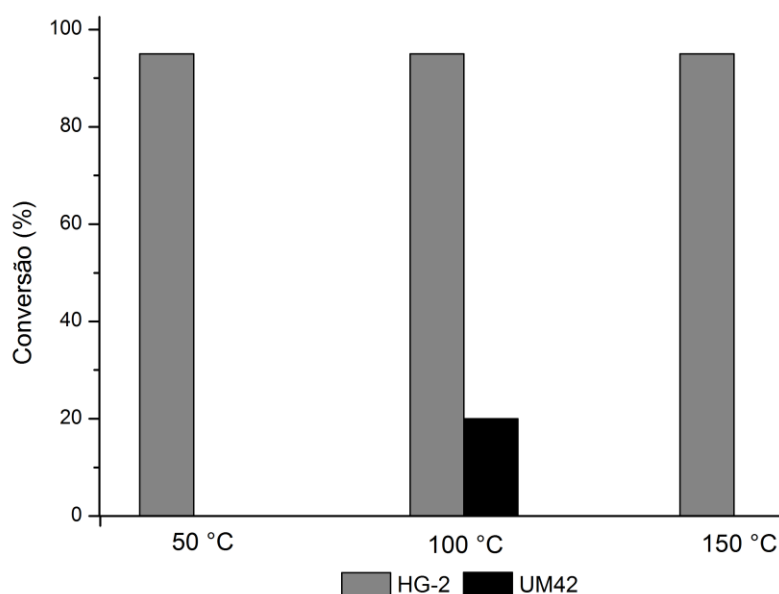


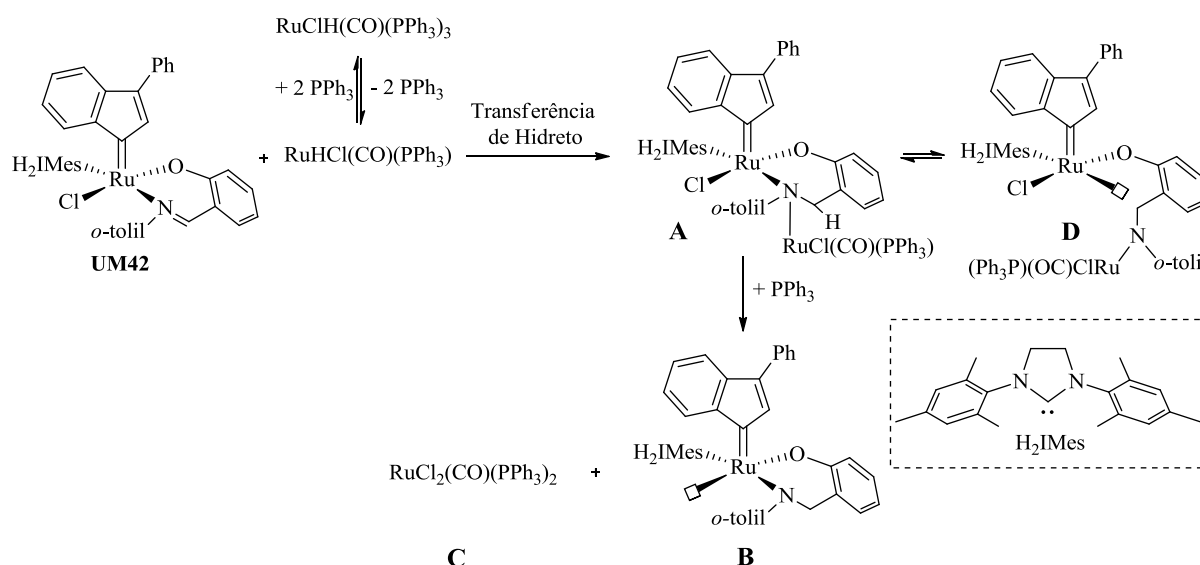
Figura 23 - Conversão da reação de metátese do éster de óleo de oliva utilizando **HG2** e **UM42**. Condições reacionais: 7,00 μ mol de catalisador de metátese, 1,40 mmol do éster de óleo de oliva, 20 mL de tolueno, 150 °C, 20 h, atmosfera de argônio.

Trabalhos reportados indicam que o catalisador de metátese **UM42** necessita de ativação ácida prévia para realizar reações de metátese cruzada e uma espécie ativa é finalmente formada tornando o substrato apto à coordenação no centro metálico e a metátese tem início.⁸¹

Porém o catalisador **UM42** apresentou alta conversão na presença dos catalisadores de isomerização **RuH** e **PdBr** nas reações de isomerização e metátese utilizando 1-octeno e ésteres de óleos vegetais como substrato que foram realizadas e detalhadas nos tópicos **5.1.2** e **5.2.5** indicando que os dois catalisadores de isomerização estão modificando o catalisador **UM42** para uma espécie ativa para metátese de olefinas.

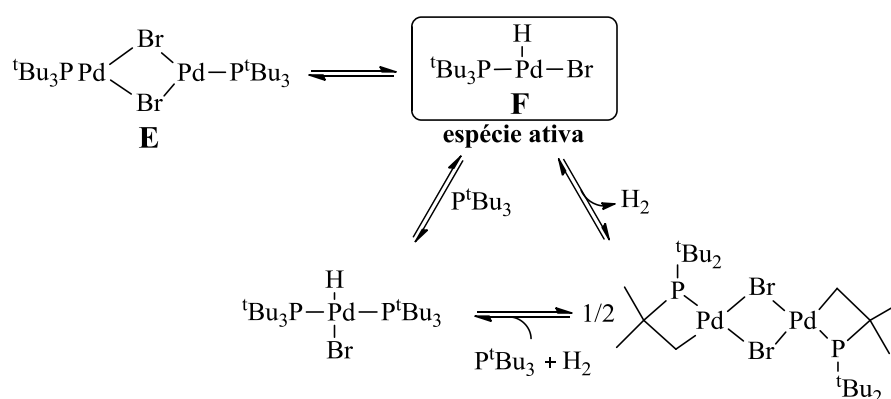
A redução de iminas por complexos rutênio-hidreto já foi reportada em diversos trabalhos^{82,83} e passa a ser a hipótese mais provável. Conforme proposto no **Esquema 26**, a redução da imina do catalisador **UM42** procede via transferência de próton realizada quando na presença de rutênio-hidreto (**RuH**) formando **A**, que pode gerar uma espécie catiônica $[\text{Ru}]^+$ e que posteriormente da origem a uma espécie **B** com 14 elétrons e ativa para metátese. Forma também $\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ (**C**) que pode realizar isomerização de olefinas após a formação de um rutênio-hidreto⁸⁴, e também não é descartado, o mecanismo de isomerização alílico. Além disso, o composto **A** pode também formar a espécie **D** que seria ativa para metátese e isomerização.

A explicação para as espécies formadas não seguirem uma distribuição de produtos em equilíbrio quando é utilizado **UM42** / **RuH** provavelmente seja devido ao catalisador **C** formado no final do processo não apresentar boa atividade para isomerização de olefinas em consequência da necessidade de formação de rutênio-hidreto e isso perturbaria a sinergia entre catalisador de metátese e isomerização.



Esquema 26 - Mecanismo proposto para a ativação do catalisador **UM42** através da redução da imina pelo complexo rutênio-hidreto.

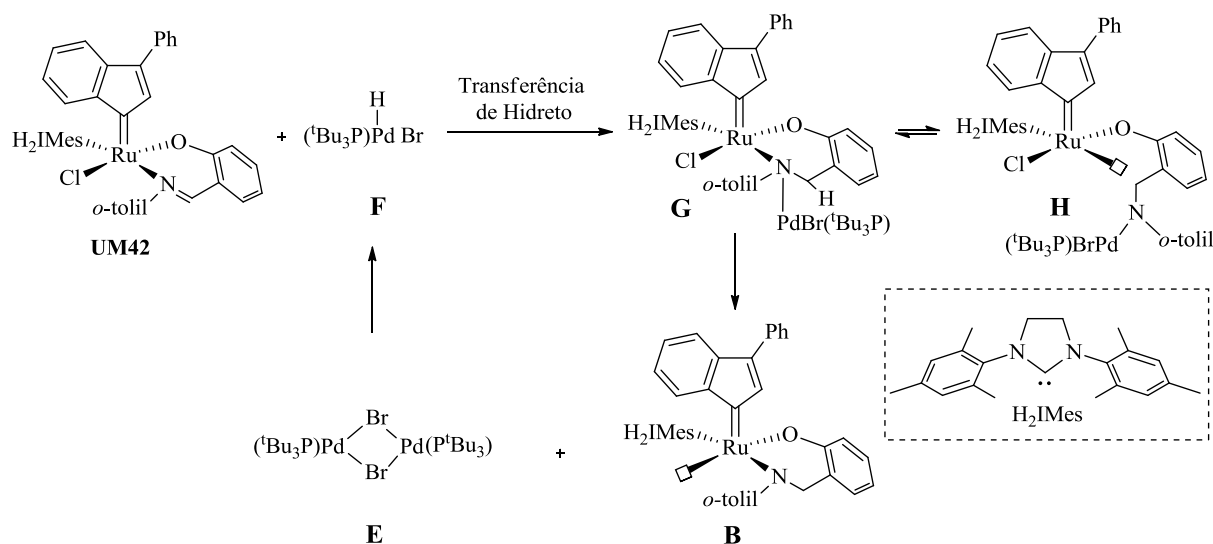
Goossen *et al.*⁸⁵ propuseram o ciclo de ativação para o catalisador de isomerização **PdBr (E)** no qual é formado uma espécie ativa para reações de isomerização de olefinas, paládio-hidreto (**F**), conforme demonstrado no **Esquema 27**.



Esquema 27 - Ativação do dímero de **PdBr** proposto por Goossen *et al.*⁸⁵

Considerando agora os catalisadores **UM42 / PdBr** em uma reação em tandem, propõe-se primeiramente (**Esquema 28**) o catalisador de isomerização **PdBr (E)** é ativado formando um paládio-hidreto (**F**) que realiza transferência de hidreto para o catalisador **UM42** gerando a espécie **G**, que pode formar reversivelmente o composto **H** que pode ser ativo para metátese e isomerização ou pode formar a espécie de 14 elétrons e ativa para metátese, **B**, e gerar **PdBr (E)**, que novamente sofre ativação e forma reversivelmente o paládio-hidreto (**F**).

Nos dois casos propostos (**Esquema 26 e 28**), a dissociação do ligante imina nos complexos **A** e **G**, leva a formação de compostos com 14 elétrons **D** e **H**, respectivamente.



Esquema 28 - Mecanismo proposto para a ativação do catalisador **UM42** através da redução da imina pelo complexo paládio-hidreto.

Utilizando a combinação **UM42 / PdBr**, a distribuição das espécies foi alcançada e isso possivelmente seja explicado pela recuperação do composto **E** no final do processo, que é convertido em paládio-hidreto (**F**) na presença de olefinas.⁸⁵ Desta forma a sinergia entre os catalisadores de metátese e isomerização não é afetada.

5.2.4 Isomerização efetuada pelo catalisador de metátese em reações com oleato de metila

O catalisador de **HG2** apresentou a maior isomerização quando a reação foi executada em 100 °C (**Figura 24**) e 46% dos produtos formados são devido a isomerização realizada pelo catalisador de metátese, ao passo que, em 150 °C, a quantidade de produtos originários pela isomerização da dupla ligação do oleato de metila foi de 27,1% e em 50 °C de 27,8%. Quando o catalisador utilizado foi o **UM42**, a maior quantidade de produtos obtidos provenientes da isomerização também foi em 100 °C, representando 12,3% da quantidade total de produtos, já em 50 °C e 150 °C não ocorreu isomerização.

O mecanismo mais provável é a formação de um rutênio-hidreto durante o ciclo de metátese e a regeneração do catalisador de metátese é efetuada no final do processo.⁶⁰ Existe uma correlação entre, temperatura *versus* conversão de metátese (**Figura 23**) e temperatura

versus conversão de isomerização (**Figura 24**), na qual, quanto maior a formação de produtos via metátese, maior a formação de produtos via isomerização.

A hipótese de que a isomerização é formada por um produto de decomposição de catalisador de metátese como reportado por Grubbs *et al.*⁵⁹ é improvável, uma vez que, as duas espécies catalíticas utilizadas não possuem ligantes triciclohexilfosfina, entretanto, a hipótese de formação de outra espécie capaz de realizar a isomerização não é descartada.

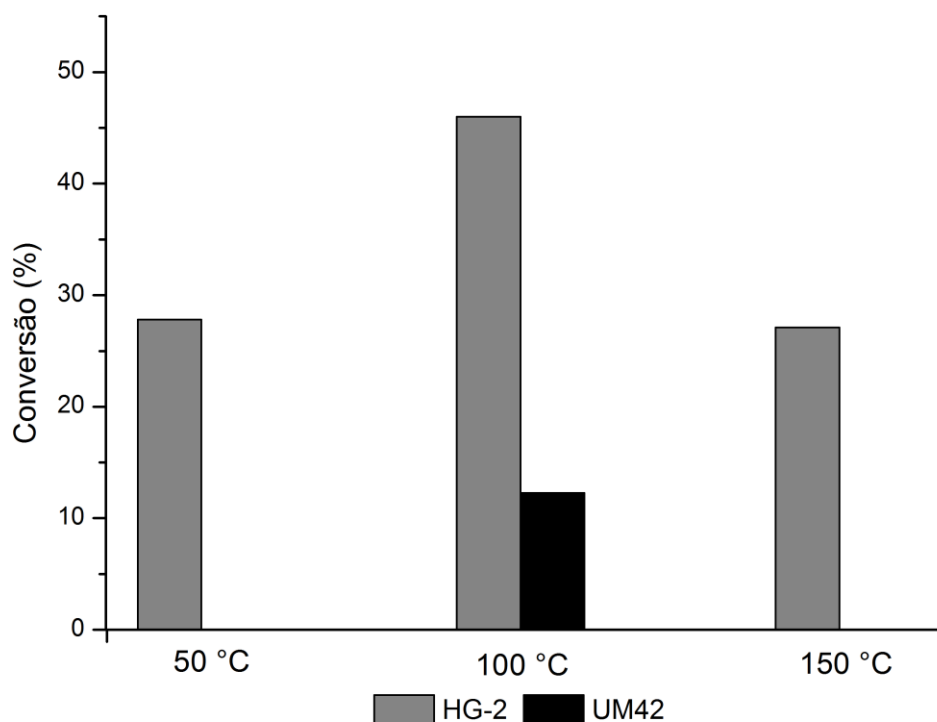
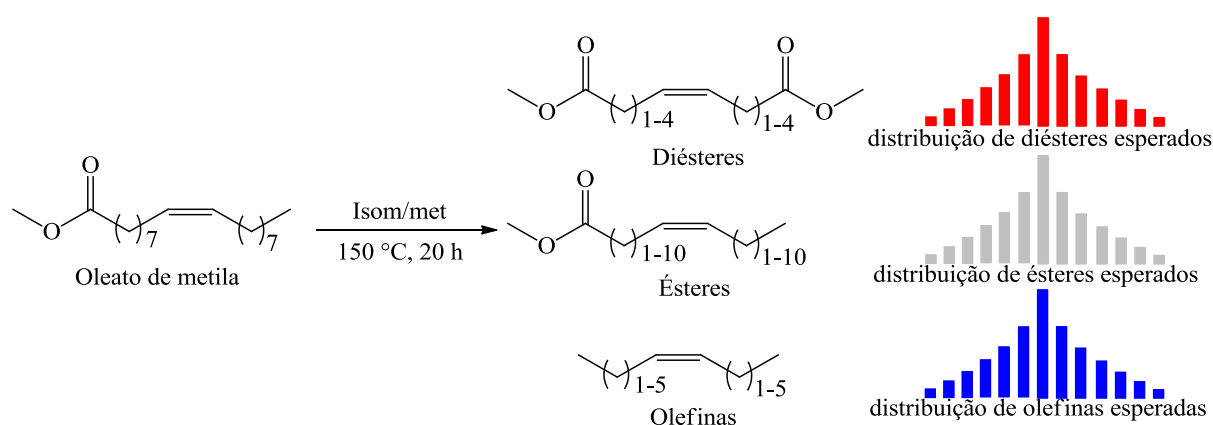


Figura 24 - Conversão da reação de isomerização efetuada pelos catalisadores de metátese **HG2** e **UM42**. Condições reacionais: 7,00 μ mol de catalisador de metátese, 1,40 mmol do éster de óleo de oliva, 20 mL de tolueno, 150 °C, 20 h, atmosfera de argônio.

5.2.5 Isomerização e metátese do éster de óleo de oliva

Tem-se dentre as propostas deste projeto, estudar diferentes combinações entre os catalisadores de isomerização e metátese atuando em tandem para obtenção e controle de diferentes distribuições de produtos. Quando o catalisador de metátese atua concomitantemente com o catalisador de isomerização em substratos à base de ésteres de óleos vegetais podem ser gerados três diferentes distribuições de produtos, de olefinas, ésteres e diésteres como representado no **Esquema 29**.

As reações foram realizadas utilizando o **sistema B** devido ao fato da obtenção de olefinas leves também ser desejada nas reações envolvendo isomerização e metátese de ésteres de óleos vegetais e esses produtos podem ser obtidos uma vez que se tenha um substrato olefínico no sistema como resultado da metátese cruzada do éster de óleo de oliva.



Esquema 29 - Produtos esperados para a reação de isomerização/metátese de ésteres de óleos vegetais.

O critério para a utilização dos catalisadores foram baseados nos resultados de equilíbrios e distribuições de produtos obtidos nas reações de compatibilidade catalítica utilizando 1-octeno como substrato, com isso, as combinações de catalisadores **HG2 / RuH**, **HG2 / PdBr**, **UM42 / PdBr** foram aplicadas em reações utilizando ésteres de óleos vegetais. Primeiramente, foi utilizado equivalência molar entre catalisador de metátese : catalisador de isomerização : substrato de 1:2:1000, pois foi a condição otimizada em reações envolvendo isomerização e metátese de 1-octeno. Entretanto, como não ocorreu a formação de equilíbrio , tentou-se a redução da equivalência molar do éster de óleo de oliva. Utilizando uma razão molar de 200 equivalentes obteve-se uma distribuição de compostos em equilíbrio.

Quando foram utilizados os catalisadores **HG2 / PdBr** em tandem, ocorreu a formação de três equilíbrios (**Figura 25**), o equilíbrio em azul representa as olefinas C10-C24 formadas, o segundo equilíbrio é o de ésteres e está representado em cinza, e sua faixa de obtenção vai de C8-C30 e o terceiro equilíbrio é o de diésteres formados que está representado com a cor vermelha, e estão dentro de uma faixa de C16-C28. Essa combinação catalítica foi responsável pela produção da maior faixa de compostos olefínicos, ésteres e diésteres entre as três combinações catalíticas utilizadas. A quantidade de ésteres produzida é a maior entre as três classes de produtos, entretanto a quantidade de diésteres supera a de olefinas.

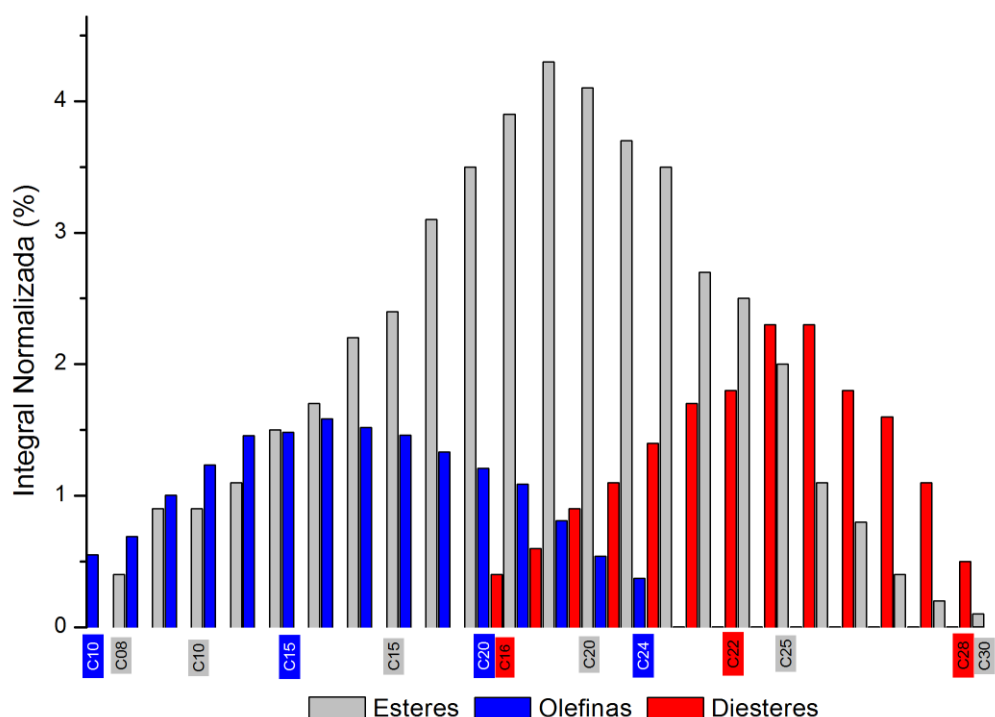


Figura 25 - Distribuição de produtos obtidos na isomerização/metátese do éster de óleo de oliva utilizando a combinação catalítica **HG2 / PdBr**. Condições reacionais: 7,00 μmol de catalisador de metátese, 14,0 μmol de catalisador de isomerização, 1,40 mmol do éster de óleo de oliva, 20 mL de tolueno, 150 $^{\circ}\text{C}$, 20 h, atmosfera de argônio.

A combinação de catalisadores **UM42 / PdBr** (**Figura 26**) também gerou três equilíbrios e, desta vez, o equilíbrio de olefinas produziu compostos com cadeia de C10-C20. O equilíbrio de ésteres produziu compostos C8-C27 e o equilíbrio de diésteres gerou produtos de C17-C27. Nota-se que diferentemente do que ocorreu quando foram utilizados os catalisadores **HG2 / PdBr**, quando os catalisadores **UM42 / PdBr** são utilizados (**Figura 25**), a quantidade de diésteres é substancialmente menor comparada com olefinas e ésteres. Esta combinação de catalisadores proporciona diferente característica ao sistema e demonstra que a quantidade e a variedade de compostos podem ser controladas e obtidas conforme o interesse. Utilizando a combinação catalítica **UM42 / PdBr** também é produzido ésteres em maior quantidade, entretanto a quantidade de olefinas supera a de diésteres.

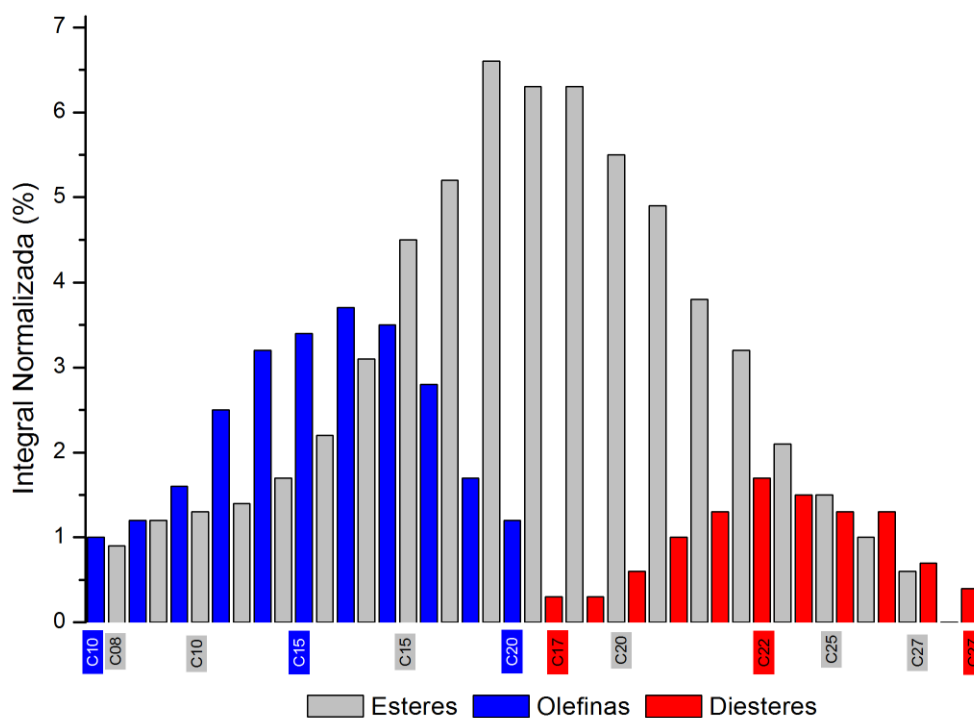


Figura 26 - Distribuição de produtos obtidos na isomerização/metátese do éster de óleo de oliva utilizando a combinação catalítica **UM42 / PdBr**. Condições reacionais: 7,00 μmol de catalisador de metátese, 14,0 μmol de catalisador de isomerização, 1,40 mmol do éster de óleo de oliva, 20 mL de tolueno, 150 $^{\circ}\text{C}$, 20 h, atmosfera de argônio.

A combinação de catalisadores **HG2 / RuH** também foi capaz de gerar três equilíbrios (**Figura 27**). A extensão de olefinas produzidas foi de C10-C22, a de ésteres foi de C8-C29 e de diésteres de C19-C28. Pela distribuição de produtos, percebe-se que a quantidade de olefinas e de diésteres é equivalente, e a quantidade de ésteres é majoritário.

Diferentemente do 1-octeno, a isomerização/metátese do éster de óleo de oliva não formou compostos olefínicos leves (**Figura 28**) em nenhuma das três combinações de catalisadores em tandem utilizadas. A incapacidade do equilíbrio de isomerização estender-se até a formação desses compostos de baixo peso molecular pode estar relacionado com o grande tamanho da cadeia carbônica éster de óleo de oliva.

Ao analisar os produtos obtidos em reações envolvendo 1-octeno e ésteres de óleo de oliva, notou-se que quando foram utilizados **HG2 / RuH** e **HG2 / PdBr** as distribuições apresentam correlação. Em ambos os casos, com 1-octeno e com éster de óleo de oliva, **HG2 / PdBr** proporcionou uma maior distribuição formando espécies com maior cadeia carbônica do que as formadas utilizando **HG2 / RuH**.

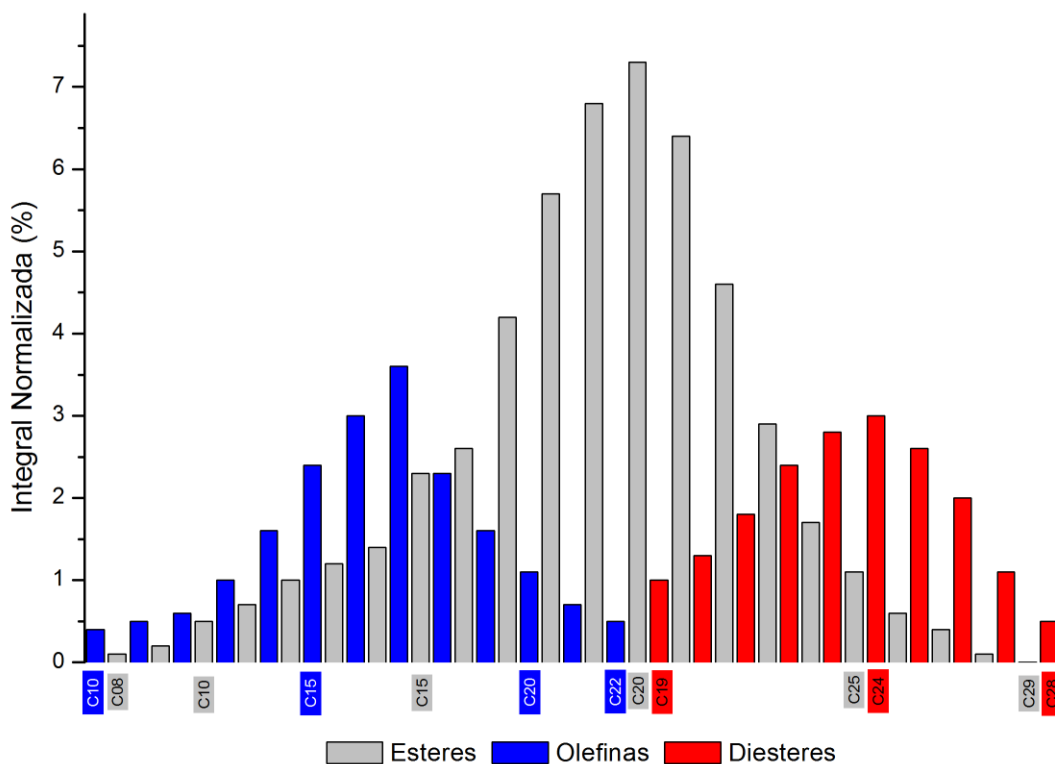


Figura 27 - Distribuição de produtos obtidos na isomerização/metátese do éster de óleo de oliva utilizando a combinação catalítica **HG2 / RuH**. Condições reacionais: 7,00 μmol de catalisador de metátese, 14,0 μmol de catalisador de isomerização, 1,40 mmol do éster de óleo de oliva, 20 mL de tolueno, 150 °C, 20 h, atmosfera de argônio.

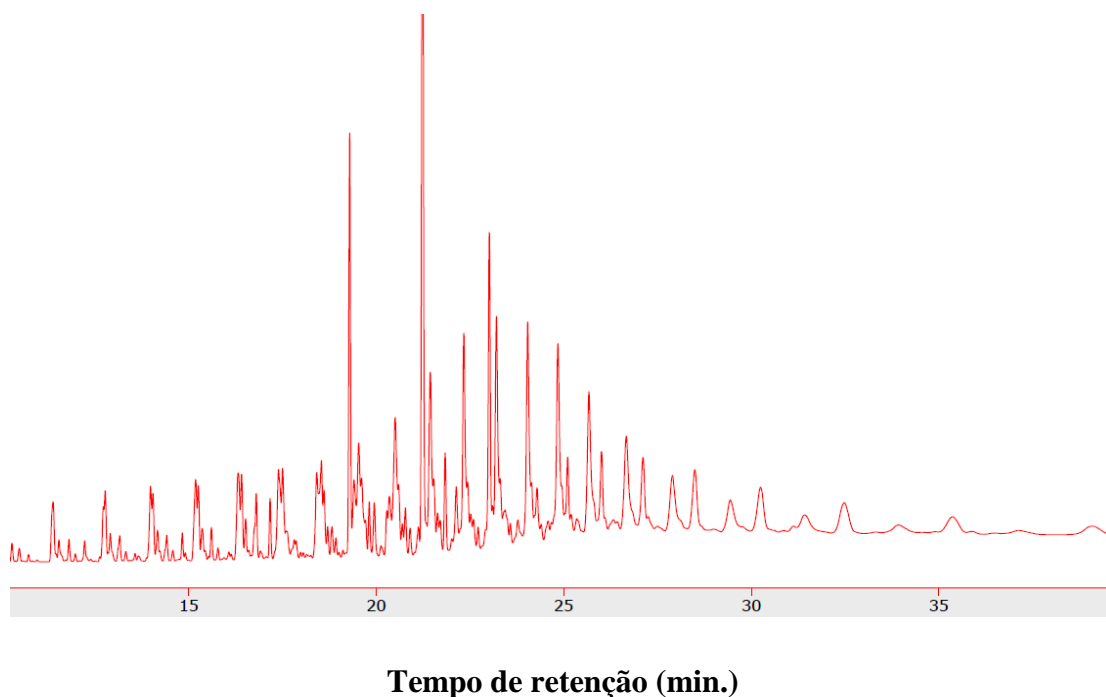


Figura 28 - Cromatograma típico da reação de isomerização e metátese do éster de óleo de oliva utilizando o sistema de captura B.

O éster de óleo de girassol contém 60% de ácido linolêico e 26% de ácido oléico (**Tabela II**) em sua composição e com isso possui uma maior parcela de componentes poliinsaturados em comparação com o óleo de oliva. A distribuição de produtos da reação em tandem de isomerização/metátese utilizando éster de óleo de girassol como substrato e a combinação catalítica **UM42 / PdBr** está representada na **Figura 29**. Observa-se que ocorreu a formação significativa de compostos olefínicos leves penteno (C5) e hexeno (C6). Porém a distribuição de compostos demonstra que não ocorreu formação de equilíbrio envolvendo todas as espécies, e isso, possivelmente seja devido a presença de mais de uma ligação olefínica na maioria dos componentes do éster de óleo de girassol. A explicação para a não formação de equilíbrio de produtos seria a provável formação de duplas ligações conjugadas ao longo da cadeia carbônica.

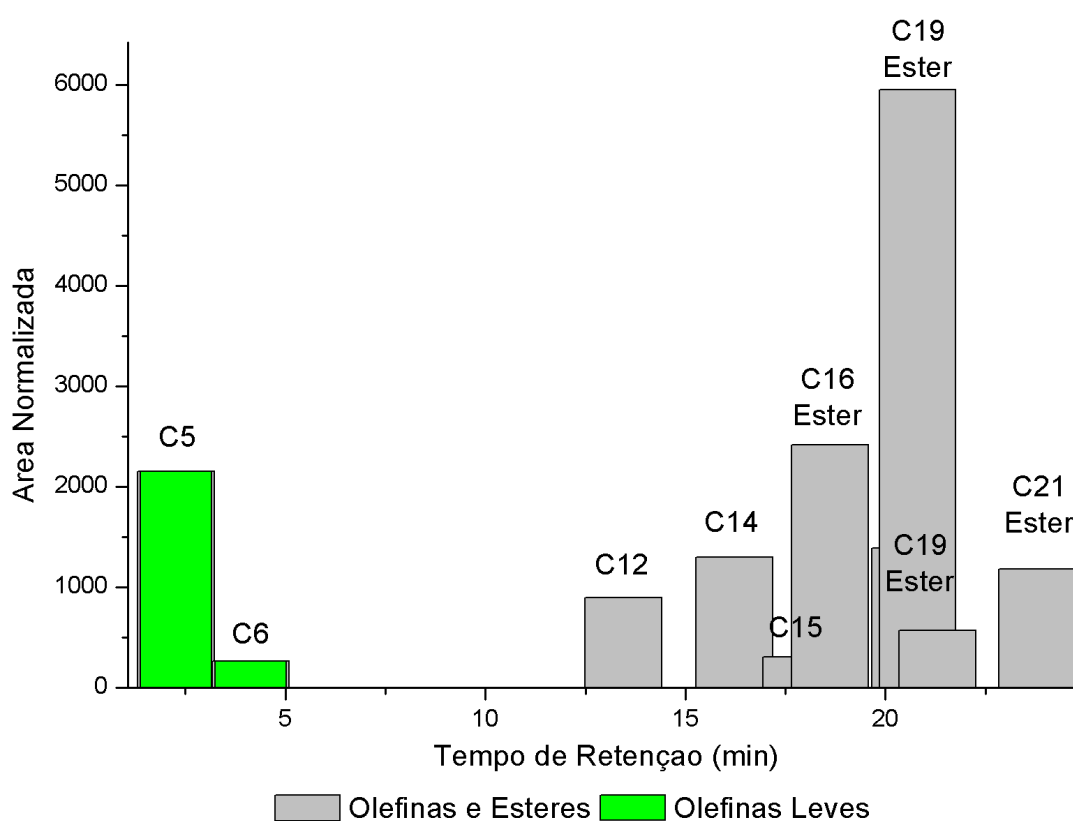


Figura 29 - Distribuição de produtos obtidos na isomerização/metátese do éster de óleo de girassol utilizando a combinação catalítica **UM42 / PdBr**. Condições reacionais: 7,00 μmol de catalisador de metátese, 14,0 μmol de catalisador de isomerização, 1,40 mmol do éster de óleo de oliva, 20 mL de tolueno, 150 $^{\circ}\text{C}$, 20 h, atmosfera de argônio.

5.3 ETENÓLISE DO ÉSTER DE ÓLEO DE OLIVA

Etenólise do éster de óleo de oliva é a reação de metátese cruzada entre éster de óleo de oliva e etileno. Ao realizar a etenólise do éster de óleo de oliva poderá ocorrer a redução do tamanho de cadeia da molécula do éster se a reação for seletiva para metátese cruzada, porém pode formar diésteres e componentes de partida na auto-metátese. Foi realizada com o objetivo de reduzir a cadeia carbônica do substrato para aplicação em reações de isomerização/metátese e favorecer a formação de olefinas de baixo peso molecular.

5.3.1 Cálculo da conversão da Etenólise

O cálculo foi realizado através de espectros de RMN-¹H (Figura 30), no qual, o deslocamento químico dos hidrogênios da dupla ligação podem ser integrados separadamente.

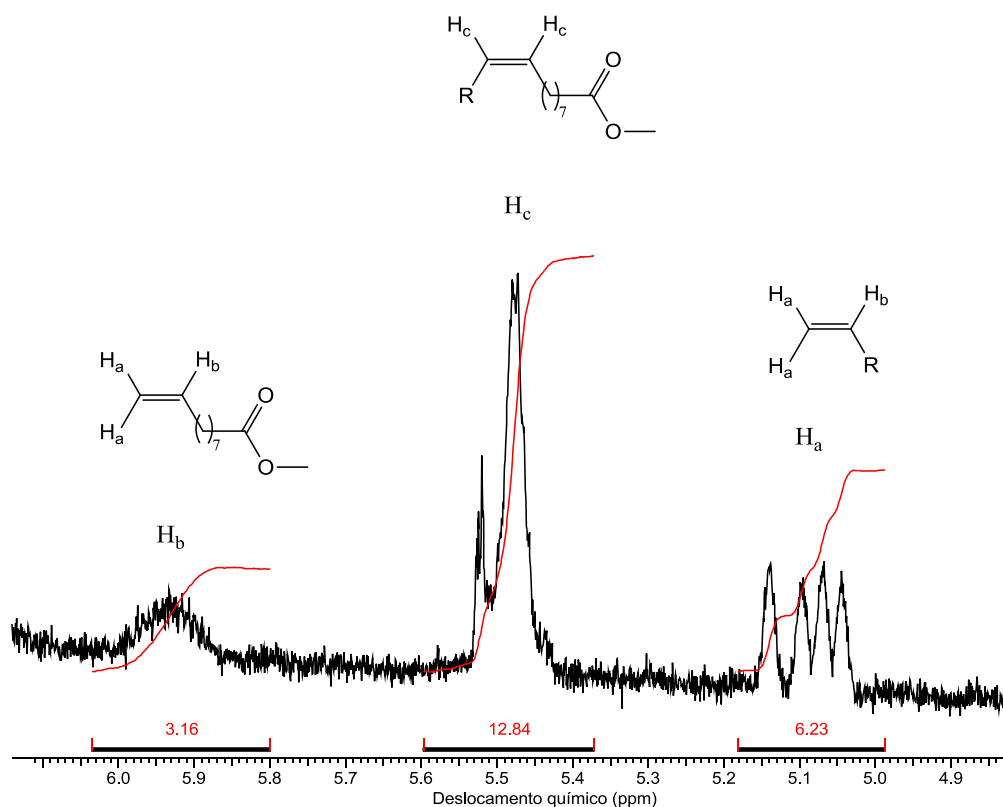


Figura 30 - Espectro de RMN-¹H em 300 MHz do produto de etenólise do éster de óleo de oliva.

Cálculo de Conversão da etenólise: 33%

O cálculo da conversão da etenólise é obtida através da equação I:

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

A razão molar das olefinas terminais pode ser obtida à partir da integral dos sinais H_a e H_b . Portanto, a razão molar das olefinas terminais pode ser calculada por:

$$\text{olefina terminal} = \frac{\frac{H_a}{2} + H_b}{2} \quad \text{(II)}$$

O cálculo da área dos hidrogênios olefínicos referentes às olefinas internas são expressos por:

$$\text{olefina interna} = \frac{H_c}{2} \quad \text{(III)}$$

Esta fórmula considera apenas os produtos formados a partir da etenólise de uma olefina interna. Produtos formados por auto-metátese ou isomerização da olefina terminal não podem ser quantificados por essa fórmula.

5.4 ISOMERIZAÇÃO E METÁTESE DO PRODUTO DE ETENÓLISE DA MISTURA FAME

A reação de etenólise tem como objetivo reduzir o tamanho da cadeia da mistura FAME (ésteres metílicos de ácidos graxos) e proporcionar a possível ampliação do espectro de produtos ao realizar a isomerização/metátese tornando potencial a captura de compostos com baixo peso molecular.

Ao efetuar a reação de isomerização/metátese com os precursores catalíticos **UM42 / PdBr** do produto de etenólise do éster de óleo de oliva (**Figura 31**) o qual apresentou conversão de metátese cruzada com etileno de 33% (**Figura 30**), possibilitou a modificação da distribuição de produtos comparando com a reação realizada sem a etenólise do éster de óleo de oliva (**Figura 26**). Com isso, a olefina com maior concentração passa a ser o C15 e não o C16 e o diéster com maior concentração o C23 e não o C22.

A não formação de olefinas leves demonstra que a quantidade de compostos com cadeia carbônica grande ainda é majoritário mesmo após a etenólise. Isso é explicado pela pequena conversão de metátese cruzada 33%, ou seja, a maior quantidade de produtos é originária da auto metátese que é responsável pela formação de diésteres e compostos de partida.

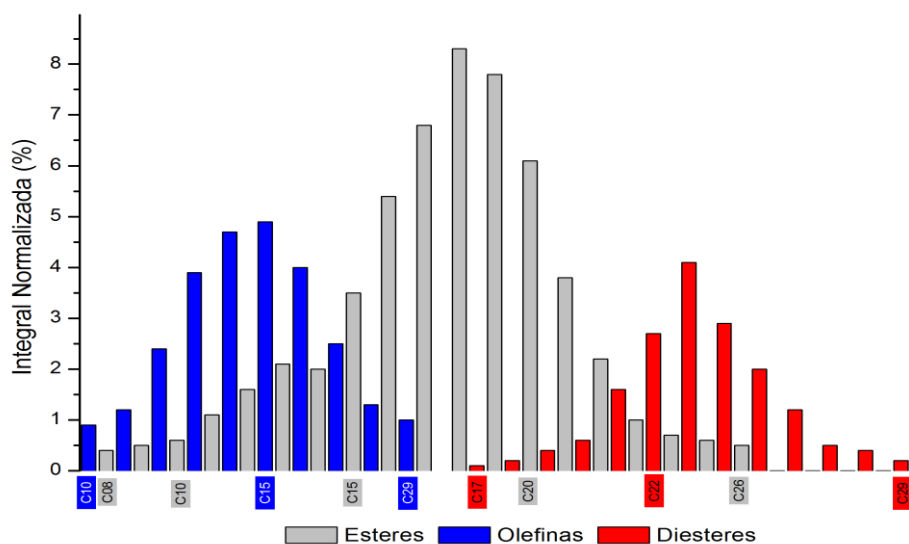


Figura 31 - Distribuição de espécies obtidas na isomerização/metátese do produto da etenólise do éster de óleo de oliva utilizando a combinação catalítica **UM42 / PdBr**. Condições reacionais: 7,00 μmol de catalisador de metátese, 14,0 μmol de catalisador de isomerização, 1,40 mmol do éster de óleo de oliva, 20 mL de tolueno, 150 $^{\circ}\text{C}$, 20 h, atmosfera de argônio.

6 CONCLUSÕES

Nesse projeto, investigou-se uma rota sustentável com potencial para substituição de um amplo número de produtos originários de fontes fósseis. Reações em tandem de isomerização/metátese de 1-octeno e ésteres de óleos vegetais foram estudadas para produção de energia, produtos químicos e materiais. Estas reações foram eficientes para formar uma série de compostos de acordo com a combinação catalítica empregada proporcionando seletividade para determinadas faixas de compostos com diferentes comprimento de cadeia carbônica e classes (olefinas, ésteres, diésteres), possibilitando modular a produção conforme o interesse.

Em reações em tandem de isomerização/metátese de 1-octeno as quais foram utilizadas os precursores catalíticos **UM42 / PdBr** e **HG2 / PdBr**. A combinação **UM42 / PdBr** favoreu os compostos voláteis C4-C6 que podem ser aplicados para produção de poliolefinas e também foram produzidos, em considerável concentração relativa, olefinas com cadeia carbônica entre C16-C26 que são precursores para lubrificantes e biodiesel. Os catalisadores **HG2 / RuH** também geraram uma grande quantidade de C4-C6, e a distribuição formou uma maior concentração de produtos entre C9-C16 que são ideais para a síntese de surfactantes, o composto de cadeia máxima foi C18. Quando a combinação catalítica utilizada foi **UM42 / RuH**, a concentração de produtos não seguiu uma distribuição em equilíbrio.

Ao utilizar éster de óleo de oliva como substrato uma diversidade maior de produtos e três classes distintas importantes para a indústria são formadas. Dentre essas, ésteres com cadeia carbônica grande podem ser aplicados para a produção de biodiesel, lubrificantes e surfactantes. Já os diésteres são importantes precursores para lubrificantes de alta viscosidade, servem como biodieseis para aviões e também podem ser utilizados como monômeros para polímeros (poliésteres e nylon). Quando são empregados os catalisadores **HG2 / PdBr** três equilíbrios foram formados, olefinas C10-C24, ésteres C8-C30 e diésteres C16-C28. A combinação de catalisadores **UM42 / PdBr** formou também uma distribuição em equilíbrio de olefinas C10-C20, ésteres C8-C27, diésteres C17-C27. Os catalisadores **HG2 / RuH** produziram três equilíbrios, olefinas C10-C22, ésteres C8-C29 e diésteres C19-C28. Ao utilizar éster de óleo de girassol como substrato e os catalisadores **UM42 / PdBr** ocorreu a formação de compostos olefínicos C5 e C6, entretanto, a distribuição de produtos demonstra a não formação de equilíbrio devido a provável formação de duplas ligações conjugadas.

As reações de metátese do éster de óleo de oliva demonstraram que o catalisador **UM42** tem pouca atividade para a metátese de olefinas e que em reações em tandem de isomerização/metátese sofre ativação pelos catalisadores de isomerização. Foi proposto um mecanismo para a ativação do catalisador **UM42** pelos catalisadores de isomerização **RuH** e **PdBr** e as possíveis modificações catalíticas e formação de complexos ativos para metátese e isomerização, além de sua relação com o equilíbrio formado.

Inserido nesse contexto de aquecimento global que é cada vez mais acentuado pela utilização do petróleo como principal precursor para energia, produtos químicos e materiais, torna-se de extrema importância expor os procedimentos químicos existentes que possam proporcionar o início da modificação dessas condições agressivas para condições ambientalmente seguras. Esse projeto vem com fins de demonstrar que fontes renováveis, mais especificamente os óleos vegetais, podem realmente possibilitar essas importantes alterações.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Wang, C.; Xu, L.; Wang, Q. *J. Nat. Gas Chem.* **2003**, *12*, 10-16.
2. Rybak, A.; Fokou, P. A.; Meier, M. A. R. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2008**, *110*, 797-804.
3. Mol, J. C. *Green Chem.* **2002**, *4*, 5-13.
4. Salvini, A.; Frediani, P.; Piacenti, F.; *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2000**, *159*, 185-195.
5. Consorti, C. S.; Aydos, G. L. P.; Dupont, J. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 9058-9060
6. Ohlmann, D. M.; Tschauder, N.; Stockis, J.P; Gooßen, K.; Dierker, M.; Gooßen, L. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13716-13729.
7. (a) Leite, L. F.; **Olefinas leves Tecnologia, Mercado e Aspectos Econômicos**, Interciência, Rio de Janeiro (2013); (b) Fox, N. J.; Stachowiak, G. W. *Tribology Intern.* **2007**, *40*, 1035-1046.
8. Hoveyda, A. H.; Zhugralin, A. R. *Nature* **2007**, *450*, 243-251
9. Furstner, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3012-3043.
10. Nicolaou, K. C.; Bulger, P. G.; Sarlah, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4490-4527.
11. Connon, S. J.; Blechert, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1900-1923.
12. Truett, W. L.; Johnson, D. R.; Robinson, I. M.; Montague, B. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2337-2340.
13. McGinnis, J.; Katz, T. J.; Hurwitz, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 605-606.
14. Katz, T. J.; McGinnis, J.; Altus, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 606-608.
15. Schrock, R. R.; Murdzek, J. S.; Bazan, G. C.; Robbins, J.; DiMare, M.; O'Regan, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875-3886.
16. Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4592-4633.
17. Toreki, R.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2448-2449.
18. Nguyen, S. T.; Johnson, L. K.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974-3975.
19. Schwab, P.; Grubbs, R. H.; Ziller, J.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100-110.
20. Schwab, P.; France, M. B.; Ziller, J. W.; Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2039-2041.
21. Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290-1309.
22. Bazan, G. C.; Oskam, J. H.; Cho, H. N.; Park, L. Y.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6899-6907.

23. Gessler, S.; Randl S.; Blechert S. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9973-9976.
24. Kingsbury, J. S.; Harrity, J. P. A.; Bonitatebus, P. J.; Hoveyda A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 791-799.
25. Trnka, T. M.; Grubbs, R. H. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18-29.
26. Gilliom, L. R.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 733-742.
27. Kress, J.; Osborn, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6346-6347.
28. Schrock, R. R.; DePue, R. T.; Feldman, J.; Schaverien, C. J.; Dewan, J. C.; Liu, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1423-1435.
29. Agüero, A.; Kress, J.; Osborn, J. A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, *12*, 793-794.
30. Bazan, G. C.; Schrock, R. R.; O'Regan, M. B. *Organometallics* **1991**, *10*, 1062-1067.
31. Toreki, R.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2448-2449.
32. Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Onate, E. *Organometallics* **2005**, *24*, 4343-4346.
33. Scholl, M.; Ding, S.; Lee, C. W.; Grubbs, R. H. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953-956.
34. Fu, G. C.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5426-5427.
35. Fu, G. C.; Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9856-9857.
36. Braddock, D.C.; Wildsmith, A.J. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 3239-3242.
37. Braddock, D.C.; Matsuno, A. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 3305-3308.
38. Frederico, D.; Brocksom, U.; Brocksom, T. J. *Quim. Nova* **2005**, *28*, 692-702.
39. Dias, E. L.; Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3887-3897.
40. Jordaan, M.; Helden, P. V.; Sittert, C. G. C. E. V.; Vosloo, H. C. M. *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2006**, *254*, 145-154.
41. Sanford, M. S.; Love, J. A.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6543-6554.
42. Adlhart, C.; Hinderling, C.; Baumann, H.; Chen, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8204-8214.
43. Hong, S. H.; Wenzel, A. G.; Salguero, T. T.; Day, M. W.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7961-7968.
44. Dinger, M. B.; Mol, J. C. *Organometallics* **2003**, *22*, 1089-1095.
45. Dinger, M. B.; Mol, J. C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2827-2833.
46. Tomasek, J.; Schatz, J. *Green Chem.* **2013**, *15*, 2317-2338.
47. Malacea, R.; Fischmeister, C.; Bruneau, C.; Dubois, J. L.; Couturier, J. L.; Dixneuf, P. H. *Green Chem.* **2009**, *11*, 152-155.
48. Baader, S. B.; Ohlmann, D. M.; Goodben, L. J. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 9807-9810.
49. Mol, J. C. *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2004**, *213*, 39-45.

50. Keim, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12492-12496.
51. (a) Sternberg, H. W.; Markby, R.; Wender, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5704-5705; (b) Wenders, I.; Metlins, S.; Ergun, S.; A.; Sternberg, H. W.; Greenfield H. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5401-5405; (c) Harrod, J. F.; Chalk, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1776-1779; (d) Cramer, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2272-2282; (e) Tolman, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2994-2999.
52. Yue, C. J.; Liu, Y.; He, R. *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2006**, *259*, 17-23.
53. Inoue, S. I.; Takaya, H.; Tani, K.; Otsuka, S.; Sato, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4897-4905.
54. Casey, C. P.; Cyr, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2248-2253.
55. Alcaide, B.; Almendros, P. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1258-1262.
56. Schmidt, B. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, *9*, 1865-1880.
57. Kinderman, S. S.; Maarseveen, J. H. V.; Schoemaker, H. E.; Hiemstra, H.; Rutjes, F. P. J. T. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2045-2048.
58. Bourgeois, D.; Pancrazi, A.; Nolan, S. P.; Prunet, J. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *643*, 247-252.
59. Hong, S. H.; Day, M. W.; Grubbs R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7414-7415.
60. Courchay, F. C.; Sworen, J. C.; Ghiviriga, I.; Abboud, K. A.; Wagener, K. B. *Organometallics* **2006**, *25*, 6074-6086.
61. Louie, J.; Bielawski, C. W.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11312-11313.
62. Fogg, D. E.; Santos, E. N. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2365-2379.
63. Nishibayashi, Y.; Yoshikawa, M.; Inada, Y.; Milton, M. D.; Hidai, M.; Uemura, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2681-2684.
64. Nishibayashi, Y.; Onodera, G.; Inada, Y.; Hidai, M.; Uemura, S. *Organometallics* **2003**, *22*, 873-876.
65. Miki, K.; Nishino, F.; Ohe, K.; Uemura, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5260-5261.
66. Pittman, C. U.; Liang, Y. F. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 5048-5052
67. Yamasaki, S.; Kanai, M.; Shibasaki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1256-1257.
68. Beligny, S.; Eibauer, S.; Maechling, S.; Blechert, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1900-1903.
69. Clark, J. H.; Budarin, V.; Deswarte, F. E. I.; Hardy, J. J. E.; Kerton, F. M.; Hunt, A. J.; Luque, R.; Macquarrie, D. J.; Milkowski, K.; Rodriguez, A.; Samuel, O.; Tavener, S. J.; White, R. J.; Wilson, A. J. *Green Chem.* **2006**, *8*, 853-860.
70. Ghatak, H. R. *Ren. & Sust. Energ. Rev.* **2011**, *15*, 4042-4052.

71. Srivastava, A.; Prasad, R. *Ren. & Sust. Energ. Rev.* **2000**, *4*, 111-133.
72. Vigli, G.; Philippidis, A.; Spyros, A.; Dais, P. *Agric. Food Chem.* **2003**, *51*, 5715-5722.
73. Shriver, D.F.; Drezzdon, M.A. **The manipulation of air sensitive compounds**, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York (1986).
74. Miyake, Y.; Yokomoto, K.; Matsukaki, N. *J. Am. Chem. Oil Soc.* **1998**, *75*, 15-19.
75. Samios, D.; Pedrotti, F.; Nicolau, A.; Reiznautt, Q. B.; Martini, D. D.; Dalcin, F. M.; *Fuel Proc. Tech.* **2009**, *90*, 599-605.
76. Penteado, J.C.P.; Magalhaes, D.; Masini, J.C. *Quim. Nova* **2008**, *31*, 2190-2193.
77. Porri, L.; Diversi, P.; Lucherini, A.; Rossi, R. *Makromol. Chem.* **1975**, *176*, 3121-3125.
78. Ferreira, L. A. **Reações em tandem para a produção de olefinas leves a partir de olefinas de maior peso**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil, **2012**.
79. Li, C.; Zhang, Y.; Li, S.; Wang, G.; Xu, C.; Deng, Y.; Wang, S. *J. Agric. Food Chem.* **2013**, *61*, 10392-10397.
80. Tsuzuki, W.; Nagata, R.; Yunoki, R.; Nakajima, M.; Nagata, T. *Food Chem.* **2008**, *108*, 75-80.
81. Ledoux, N.; Drozdak, R.; Allaert, B.; Linden, A.; Voort, P. V. D.; Verpoort, F. *Dalton Trans.* **2007**, 5201-5210.
82. Casey, C. P.; Bikzhanova, G. A.; Cui, Q.; Guzei, I. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14062-14071.
83. Casey, C. P.; Clark, T. B.; Guzei, I. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11821-11827.
84. Tuttle, T.; Wang, D.; Thiel, W.; Kohler, J.; Hofmann, M.; Weis, J. *Organometallics* **2006**, *25*, 4504-4513.
85. Mamone, P.; Grunberg, M. F.; Fromm, A.; Khan, B. A.; Gooben, L. J. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3716-3719.

Anexo A

Confirmação da identidade dos picos via espectrometria de massas

Abaixo estão os parâmetros técnicos utilizados no cromatógrafo Shimadzu QP2010-GCMS acoplado a um espectrômetro de massas que foram utilizados para confirmação da identidade dos picos.

3.6.2.1 Shimadzu QP2010

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

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

Temperatura inicial: 30 °C

Tempo na temperatura inicial: 5 min

Rampa: 15 °C/min

Temperatura final: 250 °C

Tempo na temperatura final: 20 min

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

Split: 50,0

Temperatura do injetor: 250 °C

Temperatura do detector: 250 °C

Detector: Detector de massas com ionização por eletrospray - ESI

Método Y (produtos de isomerização/metátese de éster de óleo vegetal em tandem):

Temperatura inicial: 30 °C

Tempo na temperatura inicial: 5 min

Rampa: 15 °C/min

Temperatura final: 250 °C

Tempo na temperatura final: 30 min

Demais parâmetros foram idênticos aos do método X.