



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE  
DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO



**SISTEMAS CATALÍTICOS IÔNICOS APLICADOS À ETENÓLISE DE  
METIL ÉSTERES DE ÓLEOS VEGETAIS**

*Autor: Guilherme de Lemos Pinto Aydos*

*Orientador: Prof. Oscar W. Perez Lopez*

Porto Alegre, fevereiro de 2014

SISTEMAS CATALÍTICOS IÔNICOS APLICADOS À ETENÓLISE DE  
METIL ÉSTERES DE ÓLEOS VEGETAIS

*Guilherme de Lemos Pinto Aydos*

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Linha de Pesquisa: Desenvolvimento de processos catalíticos.

*Orientador: Prof. Oscar W. Perez Lopez*

Porto Alegre, fevereiro 2014

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre março de 2012 e março de 2014, no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Oscar W. Perez Lopez. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química pela seguinte banca examinadora:

**Comissão Examinadora:**

Prof. Dr. Henri Stephan Schrekker

DQO- UFRGS

Prof. Dr. Jackson Damiani Scholten

DQI-UFRGS

Prof. Dr. Marcos Alexandre Gelesky

EQA-FURG

Prof. Dr. Jorge Otávio Trierweiler

DEQUI-UFRGS

Prof. Dr. Oscar W. Perez Lopez

DEQUI-UFRGS/Orientador

*Guilherme de Lemos Pinto Aydos*

*Aos meus pais.*

## AGRADECIMENTOS

Aos Professores Oscar W. Perez Lopez e Jairton Dupont pela orientação e co-orientação neste trabalho.

Aos colegas de laboratório Laboratório de Catálise Molecular – LAMOCA/UFRGS, em especial, Bárbara Leal pela contribuição em todas as etapas deste estudo, Graciane Marin pelas amostras do LI *i*PMI.MeSO<sub>4</sub> e Virgínia Souza pela ajuda na realização das análises de MET e BET.

À Dra. Crestina Consorti e ao Prof. Günter Ebeling que brilhantemente começaram o estudo de ligantes ionofílicos em sistemas de metátese no LAMOCA.

Ao Laboratório de Materiais Cerâmicos - LACER/UFRGS pelas análises de difração a laser.

À CAPES pelo apoio financeiro.

**SUMÁRIO**

<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>VI</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>VIII</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>X</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS</b> .....	<b>XI</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>XIII</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>XIV</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>3</b>
2.1. METÁTESE DE OLEFINAS .....	3
2.1.1. <i>Metátese de Olefinas: Definição</i> .....	3
2.1.2. <i>Histórico e Aspectos Gerais</i> .....	4
2.1.3. <i>Complexos Metalalquilidenos</i> .....	6
2.1.4. <i>Mecanismo Geral</i> .....	7
2.1.5. <i>Metátese de Olefinas na Indústria</i> .....	9
2.2. ETENÓLISE DE METIL ÉSTERES DE ÓLEOS VEGETAIS.....	11
2.2.1. <i>Metil Ésteres de Óleos Vegetais</i> .....	11
2.2.2. <i>Etenólise de Oleato de Metila</i> .....	13
2.3. LÍQUIDOS IÔNICOS E APLICAÇÕES EM CATÁLISE ORGANOMETÁLICA ....	14
2.3.1. <i>Definição</i> .....	14
2.3.2. <i>Sistemas Catalíticos Homogêneos Bifásicos utilizando Líquidos Iônicos - SILP</i> .	17
2.3.3. <i>Catalisadores Suportados em Líquidos Iônicos - SILC</i> .....	18
2.3.4. <i>Sistemas Ru-SILC Aplicados à Metátese de Olefinas</i> .....	20
2.4. ETENÓLISE DO OLEATO DE METILA EM SISTEMAS CATALÍTICOS IÔNICOS .....	21
<b>3. OBJETIVO</b> .....	<b>24</b>
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>25</b>
4.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	25
4.2. SÍNTESE DOS COMPLEXOS IONOFÍLICOS .....	26
4.3. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES SUPORTADOS RU-SILC .....	27

---

4.4. SUBSTRATO PADRÃO .....	27
4.5. TESTES CATALÍTICOS .....	28
4.6. QUANTIFICAÇÃO DOS RESULTADOS.....	28
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>31</b>
5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS REACIONAIS POR CG-MS .....	31
5.1.1. Oleato de Metila .....	31
5.1.2. CG-MS do 1-Deceno.....	32
5.1.3. CG-MS do Metil-9-decenoato.....	32
5.1.4. CG-MS do 9-octadeceno.....	33
5.1.5. CG-MS do Dimetil 9-octadeceno-1,18-dioato.....	34
5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS IONOFÍLICOS .....	34
5.2.1. Caracterização do Complexo Ionofílico (14) .....	34
5.2.2. Caracterização do Complexo Ionofílico (15) .....	39
5.3. CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES DOS RU-SILC .....	39
5.4. TESTES CATALÍTICOS .....	40
5.4.1. Testes Preliminares.....	40
5.4.2. Sistemas Bifásicos Líquido/Líquido.....	41
5.4.3. Catalisadores Suportados SILC.....	43
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>47</b>
<b>7. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>48</b>
<b>8. APÊNDICES .....</b>	<b>60</b>

---

**LISTA DE FIGURAS**

<b>Figura 1.</b> Rota química para obtenção de biocombustíveis leves e insumos para indústria química a partir da etenólise de óleos vegetais ou do biodiesel. Adaptado de (LIMA, 2011)... 1	1
<b>Figura 2.</b> Esquema geral de reações de metátese de olefinas (BLACKWELL et al., 2000)..... 3	3
<b>Figura 3.</b> Variedades de reações de metátese de olefinas (TRNKA; GRUBBS, 2001). ..... 4	4
<b>Figura 4.</b> Linha de tempo com marcos no desenvolvimento da metátese de olefinas (TRNKA; GRUBBS, 2001)..... 5	5
<b>Figura 5.</b> Catalisadores de Schrock ( <b>1</b> ), de Grubbs ( <b>2 e 3</b> ) e de Hoveyda ( <b>4</b> )..... 7	7
<b>Figura 6.</b> Mecanismo das reações de metátese via metalaciclo..... 8	8
<b>Figura 7.</b> Ciclo catalítico de metátese de olefinas a partir da espécie metalalquilideno (BAIBICH; GREGÓRIO, 1993). ..... 8	8
<b>Figura 8.</b> Etenólise de 2-buteno pelo processo OCT (inverso do processo PTP)..... 9	9
<b>Figura 9.</b> Reação de etenólise para produção de neohexeno. .... 10	10
<b>Figura 10.</b> Reação de transesterificação de triglicerídeos (R = grupos alquila)..... 11	11
<b>Figura 11.</b> Oleato de metila ( <i>cis</i> -9-octadecenoato)..... 13	13
<b>Figura 12.</b> Etenólise e homometátese do OM. .... 14	14
<b>Figura 13.</b> Estrutura bidimensional simplificada do LI 1,3-dialquilimidazólio mostrando as interações entre anions (A <sup>-</sup> ) e cátions (C <sup>+</sup> )..... 15	15
<b>Figura 14.</b> Principais famílias de cátions utilizados para síntese de LI. R = grupos alquila. (FRANZOI et al., 2011). ..... 16	16
<b>Figura 15.</b> Partição dos catalisadores no sistema LI/tolueno (CONSORTI et al., 2008)..... 18	18
<b>Figura 16.</b> Diferentes estratégias para imobilização de complexos em suportes sólidos utilizando líquidos iônicos. Figura adaptada de Van Doorslaer et al. (2010). ..... 20	20
<b>Figura 17.</b> Representação esquemática de reação de homometátese de OM em sistemas de fluxo contínuo com Ru-SILC utilizando CO <sub>2</sub> como fluido de arraste (DUQUE et al., 2011). 21	21
<b>Figura 18.</b> Complexos ionofílicos de rutênio utilizados por Thurier et al., (2008)..... 22	22
<b>Figura 19.</b> Líquidos iônicos utilizados para preparação de SILP e SILC. .... 25	25

---

<b>Figura 20.</b> Síntese dos precursores catalíticos ( <b>14</b> ) e ( <b>15</b> ). (a) CuCl, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , refluxo por 1,5 horas. ....	26
<b>Figura 21.</b> Reator e sistemas de controle de pressão e de temperatura utilizados nas reações de etenólise. ....	28
<b>Figura 22.</b> Gráficos experimentais utilizados para determinação dos fatores de resposta do OM (A) e do 1-deceno e (B). PB = propil benzeno. ....	29
<b>Figura 23.</b> CG-MS do oleato de metila. ....	31
<b>Figura 24.</b> Rearranjo de McLafferty no OM. ....	31
<b>Figura 25.</b> CG-MS do 1-deceno. ....	32
<b>Figura 26.</b> CG-MS do metil 9-decenoato. ....	33
<b>Figura 27.</b> CG-MS do 9-octadeceno. ....	33
<b>Figura 28.</b> CG-MS do dimetil 9-octadeceno-1,18-dioato. ....	34
<b>Figura 29.</b> Espectro de massas (ESI-MS) do complexo <b>14</b> (operando em modo positivo com Energia de Ionização 10 V). ....	35
<b>Figura 30.</b> Mecanismo proposto para decomposição do complexo <b>14</b> via interação agóstica. ....	36
<b>Figura 31.</b> Ampliação do intervalo $m/z = 130 - 490$ (ESI-MS do complexo <b>14</b> ). ....	37
<b>Figura 32.</b> ESI-MS/MS do cátion do complexo <b>14</b> . ....	38
<b>Figura 33.</b> Espectro de <sup>31</sup> P RMN do complexo <b>14</b> e de seu precursor <b>2</b> como referência. ....	39
<b>Figura 34.</b> Condição reacional: Substrato padrão (3,5 g), SILC-15.S-1 (0,04 mol% Ru) (▲) Conversão, (■) rendimento de etenólise e (●) Seletividade de etenólise. ....	45
<b>Figura 35.</b> Cromatogramas típicos de etenólise do oleato de metila. (A) complexo <b>14</b> e (B) complexo <b>15</b> . Condições reacionais Entrada 3, Tabela 12 e Entrada 1, Tabela 13. ....	46

---

**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 1.</b> Reatividade de metalalquilidenos com diferentes centros metálicos diante dos mais comuns grupos funcionais. ....	7
<b>Tabela 2.</b> Principais ácidos graxos presentes em diferentes óleos vegetais. <sup>a</sup> .....	12
<b>Tabela 3.</b> Principais ânions utilizados em LI. ....	16
<b>Tabela 4.</b> Reciclabilidade da fase catalítica iônica. <sup>a</sup> .....	22
<b>Tabela 5.</b> Nomenclatura dos Ru-SILC utilizados. ....	27
<b>Tabela 6.</b> Contribuição relativa de átomos de diferentes grupos funcionais ao sinal do FID. ....	29
<b>Tabela 7.</b> Fatores de resposta cromatográficos teóricos utilizados para ajuste da área dos cromatogramas. ....	30
<b>Tabela 8.</b> Área Superficial específica e diâmetro médio das partículas dos suportes. ....	40
<b>Tabela 9.</b> Etenólise do oleato de metila com complexos de Grubbs. <sup>a</sup> .....	40
<b>Tabela 10.</b> Etenólise em sistemas bifásicos SILP. <sup>a</sup> .....	42
<b>Tabela 11.</b> Etenólise do OM em SILC com diferentes suportes. <sup>a</sup> .....	44
<b>Tabela 12.</b> Influência da razão LI/Suporte na etenólise do OM com <b>14</b> . <sup>a</sup> .....	44
<b>Tabela 13.</b> Etenólise do OM em SILP com complexo <b>15</b> . <sup>a</sup> .....	45

---

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

ADMET – metátese de dienos acíclicos (*acyclic diene metathesis*)

BDMI – 1-n-butil-2,3-dimetilimidazólio

BMI – 1-n-butil-3-metilimidazólio

CG-FID – cromatografia gasosa com detector de ionização a chama

CG-MS – cromatografia gasosa com espectrômetro de massas

CM – metátese cruzada (*cross metathesis*)

DAI – derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólio

EDS – espectroscopia de energia dispersiva

ESI-MS – espectroscopia de massas com ionização por *electrospray*

FAMEs – metil ésteres de óleos vegetais (*fatty acid methyl esters*)

FR – fator de resposta cromatográfico

HO – alto teor de oleico (*high oleic*)

IFP – Instituto Francês de Petróleo (*Institut Français du Pétrole*)

MET – microscopia eletrônica de transmissão

MEV – microscopia eletrônica de varredura

OM – Oleato de metila

NHC – ligantes carbenos N-heterocíclicos

OCT – *olefins conversion technology*

PI – padrão interno cromatográfico

PTP – *Phillips triolefin process*

RCM – metátese de fechamento de anel (*ring-closing metathesis*)

RIM – processos reacionais de injeção (*reaction injection molding*)

ROM – metátese de abertura de anel (*ring-opening metathesis*)

ROMP – metátese de polimerização por abertura de anel (*ring-opening metathesis polymerization*)

SHOP – *The shell higher olefin process*

---

SILC – catalisador suportado em líquido iônico (*supported ionic liquid catalyst*)

SILP – fase catalítica iônica (*supported ionic liquid phase*)

TON – número de rotação catalítica (*turnover number*)

## RESUMO

Diante das novas demandas ambientais por processos sustentáveis associadas à necessidade estratégica da redução da dependência de matérias-primas fósseis pela indústria química, as reações de etenólise de ésteres de óleos vegetais têm se destacado como uma importante rota catalítica para a obtenção de diversos produtos. Entretanto, a viabilidade de processos industriais de etenólise depende do desenvolvimento de sistemas catalíticos que permitam a fácil reutilização dos complexos catalíticos.

No presente trabalho, objetivou-se o desenvolvimento de catalisadores de rutênio suportados em sílica ou alumina através de líquidos iônicos (Ru-SILC). Este é o primeiro passo para o desenvolvimento de processos contínuos de etenólise de metil ésteres de óleos vegetais. Após a síntese de dois complexos ionofílicos, foram avaliadas as influências do tipo de complexo, do líquido iônico (LI), do suporte e da razão LI/suporte sobre a conversão de oleato de metila em 1-deceno e 9-decenoato em reatores batelada.

Reações em sistemas bifásicos líquido/líquido foram utilizadas para a escolha do  $\text{PF}_6^-$  como ânion padrão para o desenvolvimento dos Ru-SILC, entre dois ânions testados. Estes sistemas também mostraram que o complexo (**14**) apresenta maior seletividade e rendimento para a etenólise do que o complexo (**15**). Diante destes resultados, vários Ru-SILC foram preparados variando o tipo de suporte e a razão suporte/LI. Os melhores resultados foram obtidos pelo catalisador SILC-14.A-2<sup>i</sup> preparado com a razão 1:2 de *i*PMI.PF<sub>6</sub>/Sílica Aerosil. A atividade catalítica do catalisador SILC-14.A-2<sup>i</sup> (TON = 491) foi maior do que a obtida pelo complexo **14** em sistema bifásico SILP (TON = 117) e pelo seu análogo não iônico **2** (TON = 377).

O presente trabalho é, até onde se têm conhecimento, inédito no estudo de Ru-SILC aplicados à etenólise de metil ésteres de óleos vegetais. Os resultados obtidos sugerem que o catalisador SILC-14.A.2<sup>i</sup> é um promissor candidato para o desenvolvimento de processos em reatores tubulares contínuos de leito fixo.

---

## ABSTRACT

Faced to recent environmental demands for sustainable processes associated with the strategic need for reduce dependence on fossil raw materials by chemical industry; the ethenolysis of natural oils have emerged as an important catalytic route for obtaining a variety of products. However, the viability to industrial processes of ethenolysis depends on the development of systems that allow the easy reuse of the catalytic complexes.

The main goal of this study is the development of ruthenium catalysts supported on silica or alumina by a thin ionic liquids layer (Ru-SILC). It is the first step on the development of continuous processes to ethenolysis of methyl esters of vegetable oils. Two ionic complexes were synthesized and the influences of the complex type, the ionic liquid (IL) and the mass ratio IL/support on the methyl oleate conversion to 1-decene and methyl 9-decenoate were evaluated in batch reactors.

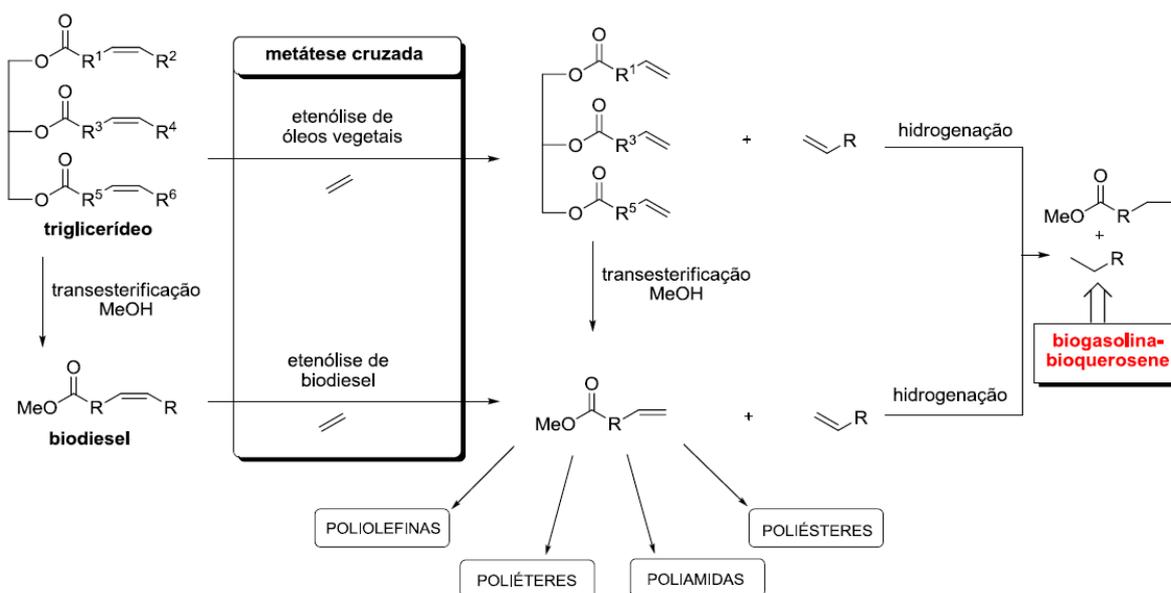
Reactions in liquid/liquid biphasic systems were applied to select the  $\text{PF}_6^-$  anion for the development of Ru-SILC between two anions tested. These systems also showed that the complex **(14)** presents greater selectivity and yield for the ethenolysis that complex **(15)**. Several Ru-SILC were prepared by varying the type of support and the mass ratio support/IL. The best results were obtained with catalyst SILC-14.S.2<sup>i</sup> prepared with 1:2 *i*PMI.PF<sub>6</sub>/Sílica Aerosil. The SILC-14.S-2<sup>i</sup> showed activity (TON = 491) greater than that obtained by the complex **14** in biphasic SILP system (TON = 117) and its similar non-ionic **2** (TON = 377).

To the best of author knowledge, this is a pioneer study on the Ru-SILC applied to methyl oleate ethenolysis. The results suggest that the catalyst SILC-14.A.2<sup>i</sup> is a promising candidate for the development of processes for continuous tubular fixed or fluidized bed reactors.

## 1. INTRODUÇÃO

A indústria química é responsável pela produção de diversos materiais indispensáveis na vida cotidiana moderna. Esta indústria está baseada principalmente na transformação de matérias primas fósseis tais como petróleo, gás natural e xisto em combustíveis, fertilizantes, polímeros e detergentes. A dependência por fontes não renováveis de hidrocarbonetos tem gerado, ao longo da história mundial, inúmeras consequências econômicas e geopolíticas nos países compradores e fornecedores. Neste sentido, a necessidade estratégica dos países compradores de diminuir sua vulnerabilidade ao mercado do petróleo, associada ao potencial impacto ambiental da utilização dos recursos fósseis, tem motivado a comunidade científica a desenvolver alternativas aos processos tradicionais através da utilização de matérias-primas renováveis em biorrefinarias.

O conceito biorrefinaria refere-se ao conjunto de processos de transformação de biomassa em combustível, energia e insumos para a indústria química. Os óleos vegetais têm se mostrado substratos atrativos para as biorrefinarias e são atualmente utilizados em larga escala para a produção de combustível – biodiesel. Por outro lado, a gama de produtos obtidos a partir dos triglicerídeos poderia ser expandida através de rotas catalíticas modernas. A etenólise (um tipo de metátese de olefinas) é um exemplo clássico de processo utilizado na indústria petroquímica, que poderia ser utilizado na conversão de óleos vegetais em olefinas terminais de grande interesse para a indústria química, conforme Figura 1.



**Figura 1.** Rota química para obtenção de biocombustíveis leves e insumos para indústria química a partir da etenólise de óleos vegetais ou do biodiesel. Adaptado de (LIMA, 2011).

---

A primeira planta industrial a realizar metátese de olefinas operou nos Estados Unidos (USA) de 1966 a 1972, pela *Phillips Petroleum Company*, para a conversão de propeno em buteno e eteno, em um processo chamado de *Phillips Triolefin Process* (PTP). Atualmente, não existem mais plantas operando o processo PTP devido às diferentes demandas do mercado. Por outro lado, a metátese de olefinas se consolidou em processos como o *Shell Higher Olefin Process* (SHOP) e *Olefins Conversion Technology* (OCT). Estes processos são catalisados principalmente por sais e óxidos de tungstênio, molibdênio e rênio (MOL, 2004). Entretanto, a alta reatividade destes catalisadores com grupos funcionais oxigenados impossibilita a adaptação direta destes processos na conversão de óleos vegetais.

O recente desenvolvimento de complexos de rutênio conhecidos como catalisadores de Grubbs criou novas alternativas de aplicação da metátese de olefinas. Estes catalisadores são extremamente seletivos para olefinas e tolerantes a diversos grupos funcionais, e desencadearam uma corrida para o desenvolvimento de novos processos industriais como, por exemplo, para o refino de óleos vegetais e seus ésteres. Alguns destes processos utilizam sistemas catalíticos iônicos (SILP e SILC) para a “heterogeneização” de catalisadores homogêneos. Estes sistemas têm se mostrado uma alternativa promissora para o desenvolvimento de novos processos para a metátese de triglicerídeos vegetais e seus metil ésteres. Por outro lado, até o presente momento não existem trabalhos que reportem a etenólise de triglicerídeos vegetais e seus metil ésteres em sistemas SILC e apenas um trabalho relatando a utilização de catalisadores SILP (SCHRODI et al., 2013).

Ao longo deste trabalho, serão apresentados os principais aspectos relacionados à metátese de metil ésteres de óleos vegetais em sistemas catalíticos com líquidos iônicos e os resultados obtidos para a etenólise do oleato de metila com catalisadores SILP e SILC-Tipo 1. Além disso, será descrita a síntese dos complexos ionofílicos utilizados, dentre eles o complexo inédito **14**, e a metodologia para a preparação dos catalisadores suportados em líquidos iônicos.

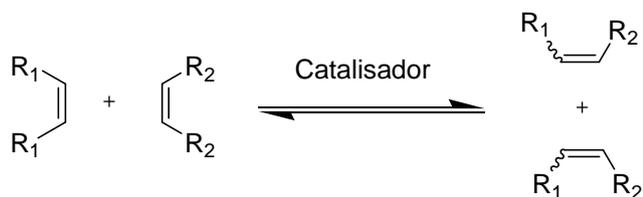
## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para melhor compreensão da motivação, estratégias e objetivos do presente trabalho, nesta seção, será apresentada uma revisão bibliográfica a respeito do tema: SISTEMAS CATALÍTICOS IÔNICOS APLICADOS À ETENÓLISE DE METIL ÉSTERES DE ÓLEOS VEGETAIS. Ao longo desta seção serão abordados os tópicos: metátese de olefinas, etenólise de metil ésteres de óleos vegetais, líquidos iônicos e sistemas catalíticos iônicos. As questões relacionadas à química e ao histórico da etenólise são, em grande parte do texto, abordadas sob a forma geral de metátese de olefinas, pois a etenólise, que é a metátese envolvendo uma molécula de eteno, está intimamente relacionada com os demais tipos de metátese de olefinas.

### 2.1. METÁTESE DE OLEFINAS

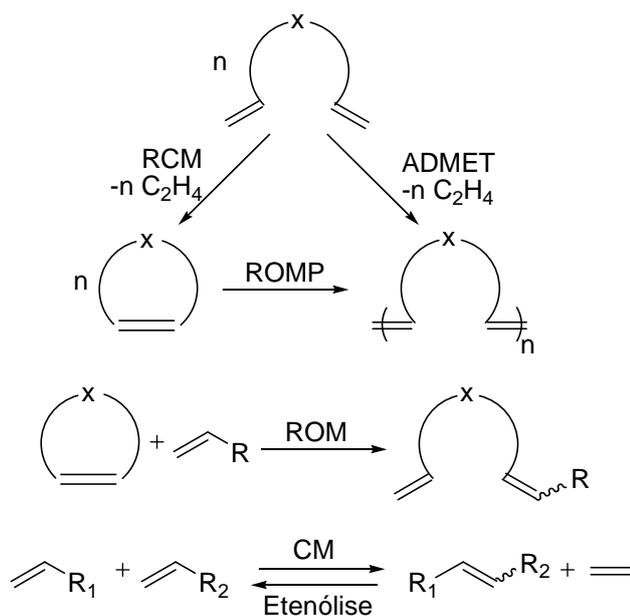
#### 2.1.1. Metátese de Olefinas: Definição

De maneira geral, a metátese de olefinas é uma transformação catalítica na qual ocorre a permuta dos fragmentos alquilídenos de alcenos conforme a Figura 2. Esta transformação recebe diferentes nomenclaturas em função do tipo sistema na qual é aplicada. Os principais tipos de metátese de olefinas são apresentados na Figura 3.



**Figura 2.** Esquema geral de reações de metátese de olefinas (BLACKWELL et al., 2000).

A reação entre duas olefinas é chamada de metátese cruzada (CM – *cross metathesis*) e, quando uma das moléculas envolvidas for o eteno, dá-se o nome de etenólise. A versão intramolecular, envolvendo as ligações duplas de alcadienos, recebe o nome de metátese de fechamento de anel (RCM – *ring-closing metathesis*) e de metátese de abertura de anel (ROM – *ring-opening metathesis*) quando ocorre a abertura de cadeia de um cicloalcano. Se a reação envolve dienos acíclicos levando à polimerização, é dita metátese de dienos acíclicos (ADMET – *acyclic diene methatesis*) e quando envolve dienos cíclicos é chamada de metátese de polimerização por abertura de anel (ROMP – *ring-opening metathesis polymerization*).



**Figura 3.** Variedades de reações de metátese de olefinas (TRNKA; GRUBBS, 2001).

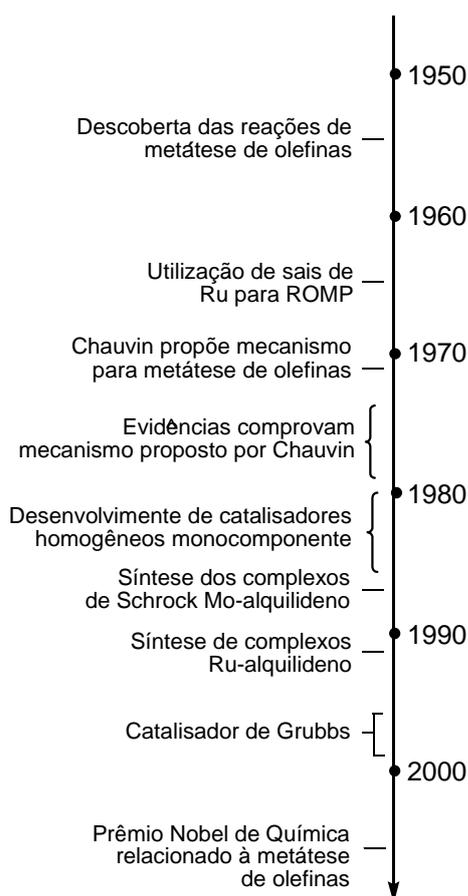
### 2.1.2. Histórico e Aspectos Gerais

As reações de metátese estão presentes em diversas patentes industriais desde a década de 1950. O primeiro relato foi publicado por Anderson e Gerckling (1955) para reações de polimerização de olefinas e deu origem a uma série de outros pedidos de patentes. Posteriormente, Banks e Bailey (1964) reportaram a obtenção de olefinas de cadeias mais curtas ou mais longas que as olefinas de partida em reações chamadas, na época, de desproporcionamento de olefinas. A denominação metátese de olefinas, derivada do grego *meta* (mudança) e *tithemi* (lugar), só foi introduzida anos mais tarde por Calderon, Chen e Scott (1967). Os principais marcos históricos relacionados à metátese de olefinas são apresentados esquematicamente na Figura 4.

Entre as décadas de 1950 e 1980 as reações de metátese eram catalisadas por catalisadores multicomponentes compostos de sais de metais de transição (principalmente Mo, W e Re) e agentes alquilantes depositados em suportes sólidos. Algumas destas configurações clássicas são  $WCl_6/Bu_4Sn$ ,  $WOCl_4/EtAlCl_2$  e  $MoO_3/SO_3$ . Sais de Ru também foram reportados, ainda que com baixos rendimentos, para ROMP de norborneno por Michelotti e Keaveney (1965) e, Rinehart e Smith (1965) em sistemas  $RuCl_3$ /Etanol. Entretanto, as drásticas condições de temperatura e a utilização de ácidos de Lewis requeridos por estes sistemas tornavam eles incompatíveis com os mais comuns grupos funcionais. Estes problemas, associados à

formação de pequenas quantidades da espécie ativa na mistura catalítica, motivaram estudos para melhor compreensão dos mecanismos da reação (TRNKA; GRUBBS, 2001).

Hérrison e Chauvin (1971) propuseram o mecanismo atualmente aceito para estas reações identificando que a metátese de olefinas é inicializada pela espécie metalalquilideno (ou metal-carbeno) e acontece via formação de um intermediário metalaciclobutano. Evidências que confirmaram a hipótese de Chauvin foram reportadas por Casey e Burkhardt (1974), Katz e McGinnis (1975) e Grubbs, Burk e Carr (1975). A partir desta descoberta, iniciou-se o desenvolvimento de catalisadores homogêneos monocomponentes do tipo metal-carbeno e metalaciclobutano utilizando diversos metais de transição tais como W (KATZ; LEE; ACTON, 1976), Ti (GRUBBS; TUMAS, 1989), Ta (WALLACE et al., 1988), Mo (SCHROCK et al., 1990), Ru (NGUYEN et al., 1992), rênio (MOL, 1999) e ósmio (CRABTREE et al., 2007).



**Figura 4.** Linha de tempo com marcos no desenvolvimento da metátese de olefinas (TRNKA; GRUBBS, 2001).

Os constantes avanços na química de metátese relacionados, principalmente, ao desenvolvimento de novos ligantes, levaram à obtenção de complexos metal-carbeno cada vez

mais ativos e tolerantes a diferentes grupos funcionais. Estes avanços fizeram com que a metátese de olefinas se tornasse uma das mais importantes rotas da síntese orgânica, possibilitando a obtenção de novas moléculas insaturadas cujo preparo por qualquer outro método é inviável ou muito difícil (FRENZEL; NUYKEN, 2002). Destacaram-se neste sentido os complexos molibdênio-alquilideno de Schrock (1986) e os de rutênio, conhecidos atualmente como catalisadores de Grubbs de primeira (SCHWAB; GRUBBS; ZILLER, 1996) e de segunda geração (SCHOLL et al., 1999).

As contribuições dos químicos: Yves Chauvin (Instituto Francês do Petróleo), Robert H. Grubbs (Instituto de Tecnologia da Califórnia) e Richard R. Schrock (Instituto de Tecnologia de Massachusetts) foi reconhecida pela comunidade científica através da outorga do Prêmio Nobel de Química 2005 pelo trabalho: "*for the development of the metathesis method in organic synthesis*". Entretanto, a busca por catalisadores cada vez mais eficientes e por diferentes aplicações industriais, permanece até os dias de hoje.

### **2.1.3. Complexos Metalalquilidenos**

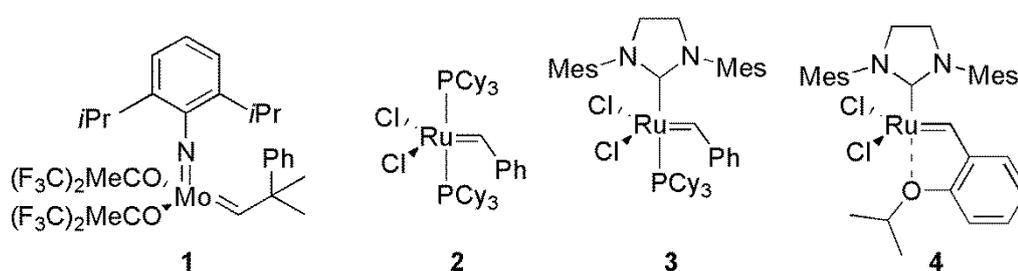
A versatilidade dos metalalquilidenos faz com esses complexos sejam a mais promissora alternativa para o desenvolvimento de novos processos de metátese de olefinas (GRUBBS, 2003). Os complexos de Schrock (SCHROCK, 2006), em especial o complexo **1** Figura 5, foram os primeiros a serem amplamente utilizados principalmente devido à elevada atividade dos mesmos para substratos com alto impedimento estéreo e eletrônico. Entretanto, esses complexos têm aplicações limitadas em função da sua sensibilidade a grupos funcionais oxigenados. A tolerância a grupos funcionais de catalisadores homogêneos com diferentes centros metálicos foi estudada por Grubbs (1994). A reatividade destes complexos aumenta seletivamente para olefinas à medida que o centro metálico varia da esquerda para direita e de baixo para cima na tabela periódica. Esta relação é ilustrada para titânio, tungstênio, molibdênio e rutênio na Tabela 1. Neste sentido, a seletividade excepcional por ligações duplas dos carbenos de rutênio torna esse metal o mais propício para metátese de olefinas funcionalizadas.

**Tabela 1.** Reatividade de metalalquilidenos com diferentes centros metálicos diante dos mais comuns grupos funcionais.

Titânio	Tungstênio	Molibdênio	Rutênio
Ácidos	Ácidos	Ácidos	<b>Olefinas</b>
Alcoóis/água	Alcoóis/água	Alcoóis/água	Ácidos
Aldeídos	Aldeídos	Aldeídos	Alcoóis/ água
Cetonas	Cetonas	<b>Olefinas</b>	Aldeídos
Ésteres/Aminas	<b>Olefinas</b>	Cetonas	Cetonas
<b>Olefinas</b>	Ésteres/Aminas	Ésteres/Aminas	Ésteres/ Aminas

Fonte: (TRNKA; GRUBBS, 2001).

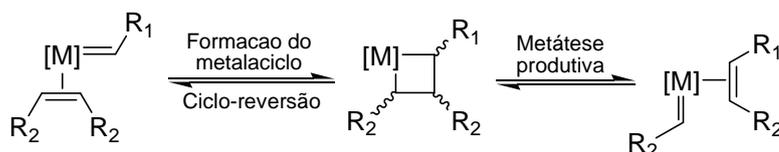
As primeiras versões de complexos de rutênio apresentavam ligantes tri-fenilfosfino que, posteriormente, foram substituídos por tri-ciclohexilfosfino (SCHWAB; GRUBBS; ZILLER, 1996), dando origem a espécies mais ativas conhecidas como catalisadores de Grubbs de primeira geração (**2**, Figura 5). Posteriormente, a utilização de ligantes carbenos N-heterocíclicos (NHC) resultou numa família de catalisadores conhecida como de segunda geração (**3**, Figura 5) conforme SCHOLL et al. (1999). Também foram muito significativos os avanços obtidos pela utilização de complexos contendo ligantes quelato conhecidos como catalisadores de Hoveyda (**4**, Figura 5), que demonstraram ser muito robustos para RCM (GARBER et al., 2000; KINGSBURY et al., 1999).

**Figura 5.** Catalisadores de Schrock (**1**), de Grubbs (**2 e 3**) e de Hoveyda (**4**).

#### 2.1.4. Mecanismo Geral

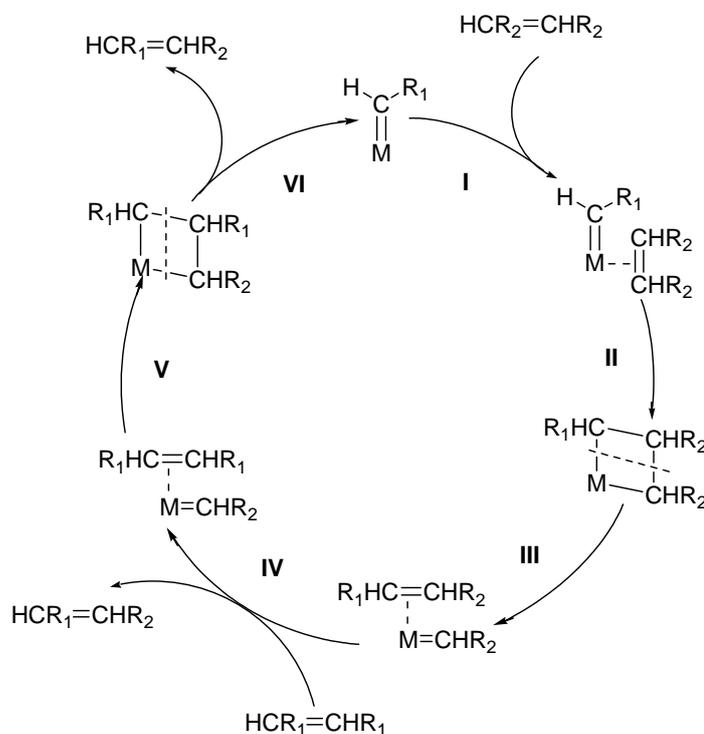
O mecanismo atualmente aceito para a metátese de olefinas tanto homogênea quanto heterogênea foi proposto por Hérrison e Chauvin (1971) através de estudos cinéticos. De acordo com Chauvin a permuta dos fragmentos alquilideno ocorre a partir da coordenação da olefina a uma espécie metal-carbeno ( $M=CHR$ ) levando ao intermediário metalacilobutano. Após a formação deste intermediário a reação pode evoluir de duas formas: ciclo-reversão, dando origem às espécies de partida ou metátese produtiva, formando olefinas com o

alquilideno do catalisador, conforme Figura 6. Na época em que este mecanismo foi proposto, a forma com que a espécie metal-carbeno se formava ainda era desconhecida, mas sua existência explicava os resultados experimentais. Após a síntese de complexos metal-carbeno que iniciavam diretamente a metátese de olefinas (CASEY; BURKHARDT, 1974; KATZ; LEE; ACTON, 1976) o mecanismo de Chauvin passou a ser amplamente aceito.



**Figura 6.** Mecanismo das reações de metátese via metalacido.

O ciclo catalítico de metátese entre duas olefinas ( $\text{HR}_1\text{C}=\text{CR}_1\text{H}$ ) e ( $\text{HR}_2\text{C}=\text{CR}_2\text{H}$ ) é apresentado, a partir da formação da primeira espécie metal-carbeno, na Figura 7 (BAIBICH; GREGÓRIO, 1993). Após a coordenação da olefina  $\text{HR}_2\text{C}=\text{CR}_2\text{H}$  ao metal (etapa I), ocorre a formação do intermediário metalacido via ciclo-adição [2+2] (etapa II), seguida de desfragmentação (etapa III) e descoordenação da nova olefina  $\text{HR}_1\text{C}=\text{CR}_2\text{H}$  (etapa IV). A repetição destas etapas partindo da coordenação do metal com a olefina  $\text{HR}_1\text{C}=\text{CR}_1\text{H}$  leva à espécie de partida, propagando a reação.



**Figura 7.** Ciclo catalítico de metátese de olefinas a partir da espécie metalalquilideno (BAIBICH; GREGÓRIO, 1993).



### 2.1.5.2. Produção de 1-hexeno

O processo OCT também vem sendo utilizado para a produção de 1-hexeno em uma planta da *Sinopec Corporation*, Tianjin (China). Neste processo é feita a metátese de 1-buteno para 3-hexeno seguida da isomerização para 1-hexeno.

### 2.1.5.3. Produção de Neohexeno

Neohexeno ou 3,3-dimetil-1-buteno é um importante intermediário para a produção de perfumes e agentes antifúngicos. Uma unidade com capacidade de 1400 toneladas por ano é operada pela *Chevron Phillips Chemical Company*, Houston (USA). Neohexeno é formado a partir da etenólise de 2,4,4-trimetil-2-penteno a 370 °C, 30 bar na presença de  $WO_3/SiO_2$ , com uma conversão de 65-70% e seletividade de 85% conforme Figura 9.



**Figura 9.** Reação de etenólise para produção de neohexeno.

### 2.1.5.4. The Shell Higher Olefin Process (SHOP)

O processo SHOP foi desenvolvido em 1977 para a produção de  $\alpha$ -olefinas a partir de eteno, em três etapas. Na primeira etapa, eteno é oligomerizado a uma mistura C4-C40 na presença de catalisador homogêneo de níquel. Os produtos são separados por destilação e as olefinas leves ( $< C_6$ ) e pesadas ( $> C_{18}$ ) são isomerizadas na segunda etapa catalítica, formando uma mistura de alcenos internos. Na terceira etapa, ocorre o processo de cross-metátese resultando em uma distribuição de olefinas internas com 10 a 15% das olefinas de interesse, por passe. O produto é uma mistura de olefinas comercializada como Neodene®, com diferentes composições (comercial grades), destinadas à produção de polietileno, detergentes e lubrificantes dentre outros.

A metátese ocorre a 100-125 °C e 10 bar com catalisador de molibdênio suportado em alumina. A Shell Chemicals opera uma planta de SHOP em Stanlow (UK) com capacidade de 270000 t/ano e três unidades em Geismar e Louisiana (USA) com capacidade total de 920000 t/ano de olefinas.

### 2.1.5.5. Produção de Polímeros

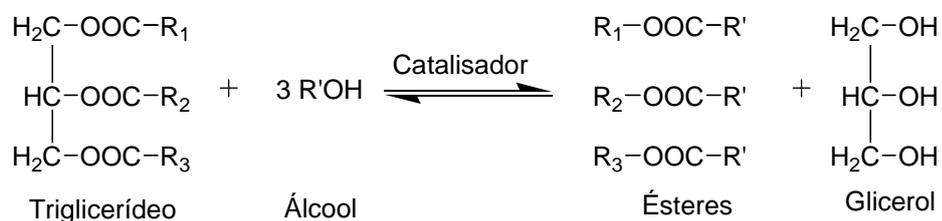
O primeiro polímero comercialmente produzido por metátese foi o polinorborneno em 1976 pela francesa CdF-Chimie e em 1978 no Japão e USA. O polímero é obtido por ROMP do 2-norborneno com o catalisador  $\text{RuCl}_3/\text{HCl}$  em butanol. Atualmente, este material é produzido em Carling (França) pela Atofina e mundialmente pela Nippon Zeonco, e comercializado com o nome de Norsorex® para contenção de derramamento de óleos e como isolante acústico.

Além do Norsorex®, diversos outros polímeros vêm sendo produzidos por metátese tais como: Vestenamer® (produzido pela Degussa-Hüls AG através da metátese do cicloocteno com  $\text{WCl}_6$ ), Telene® e Metton® (produzido pela ROMP do endo-diciclopentadieno em processos reacionais de injeção – RIM) e o Zeonex® (produzido desde 1991 pela Nippon Zeon pela ROMP de norborneno seguida de hidrogenação).

## 2.2. ETENÓLISE DE METIL ÉSTERES DE ÓLEOS VEGETAIS

### 2.2.1. Metil Ésteres de Óleos Vegetais

Metil ésteres de óleos vegetais (FAMES – *fatty acid methyl esters*) são os produtos da transesterificação de óleos vegetais com metanol ou metanólise. No processo de transesterificação ocorre a troca entre os grupamentos alcóxido do álcool e do triglicerídeo conforme Figura 10. Estas reações são tradicionalmente catalisadas por ácidos ou bases fortes, entretanto diferentes catalisadores têm sido criados desde a década de 1960 incluindo catalisadores enzimáticos (OTERA, 1993).



**Figura 10.** Reação de transesterificação de triglicerídeos (R = grupos alquila).

A composição dos FAMES varia de acordo com os ácidos graxos presentes no óleo vegetal empregado no processo. Na Tabela 2 são apresentados os principais óleos vegetais utilizados industrialmente para a produção de biodiesel e suas composições médias. A ocorrência destes ácidos graxos se dá sob a forma de triglicerídeos nos óleos vegetais.

Os processos de transformações dos metil ésteres (e seus análogos ácidos carboxílicos) em diferentes produtos se baseiam em modificações do grupamento carboxila e das insaturações presentes nestes materiais. A química por trás destas modificações é conhecida há décadas, entretanto não é estática e vem sofrendo modificações devido a diferentes demandas de mercado e pressões ambientais ao longo do tempo. Ácidos carboxílicos e seus metil ésteres são tradicionais matérias-primas para a produção de detergentes, emulsificantes, espessantes, plastificantes e germicidas, dentre outros (FARRIS, 1979).

**Tabela 2.** Principais ácidos graxos presentes em diferentes óleos vegetais.<sup>a</sup>

Planta	Palmítico (16:0) [%]	Estearico (18:0) [%]	Oleico (18:1) [%]	Linoleico (18:2) [%]	Linolênico (13:2) [%]
Palma	43	4	41	10	-
Oliva	14	3	72	10	0,6
Colza (Canola)	4	2	56	26	10
Soja	11	4	23	53	8
Girassol	5	3	37	54	1
HO-Girassol <sup>b</sup>	2,5	1,5	93	2,5	-

<sup>a</sup>(CHIKKALI; MECKING, 2012), % mássico do ácido graxo no respectivo óleo. Composições podem variar para diferentes regiões. Número de carbonos e ligações duplas entre parênteses. <sup>b</sup>HO – Variedade com elevado teor de ácido oleico (*high oleic*).

Atualmente os FAMEs ganharam maior destaque devido a significativas vantagens ambientais de sua utilização como biodiesel substitutivo dos combustíveis fósseis (MA; HANNA, 1999). Neste sentido, as vantagens da utilização dos metil ésteres em relação à utilização direta dos óleos vegetais nos motores automotivos está associada à redução dos problemas de lubrificação, de depósito de carbono, engrossamento e de gelificação do óleo lubrificante (MEHER et al., 2006).

Além disso, devido à significativa quantidade de cadeias insaturadas na sua composição, os FAMEs também vêm sendo estudados como substrato para reações de metátese. Estas reações são uma potencial alternativa para ampliar as possibilidades de produção de produtos tipicamente oriundos de fontes não renováveis a partir de óleos vegetais (CHIKKALI; MECKING, 2012). Neste contexto o oleato de metila (OM) se destaca por ser o principal componente insaturado na maioria dos FAMEs. O OM é um metil éster com cadeia de dezoito carbonos e uma insaturação na posição nove conforme Figura 11.

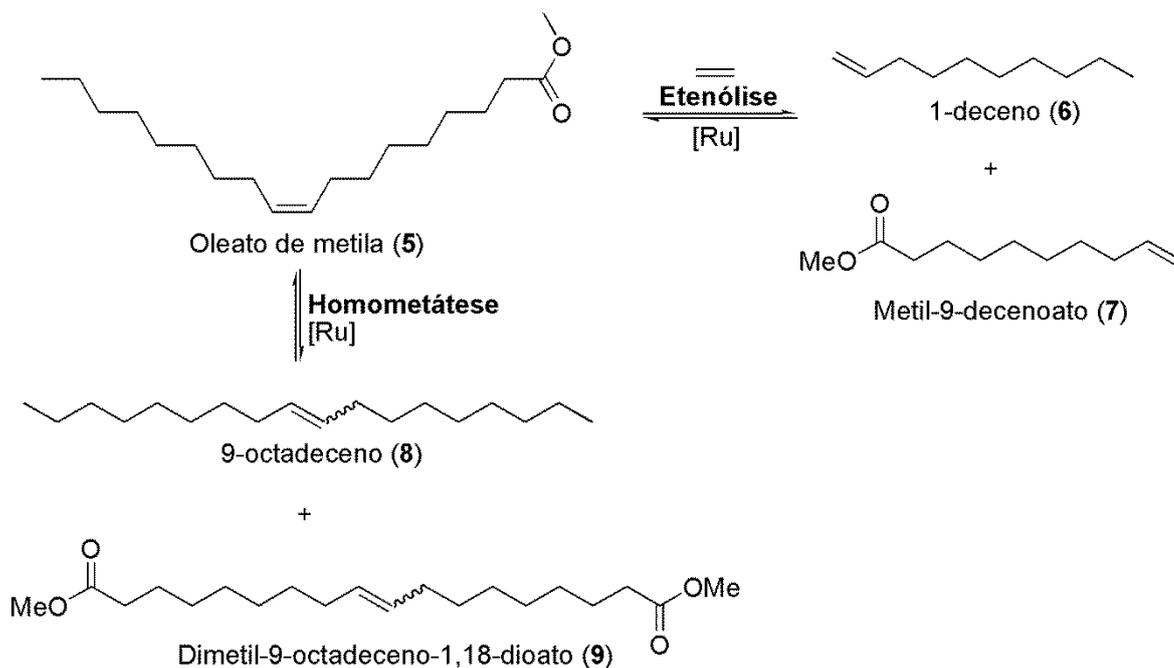


**Figura 11.** Oleato de metila (*cis*-9-octadecenoato).

### 2.2.2. Etenólise de Oleato de Metila

Os complexos homogêneos de rutênio vêm sendo amplamente estudados como alternativa aos catalisadores heterogêneos tradicionalmente utilizados na indústria petroquímica em diferentes processos como, por exemplo, para produção de propeno a partir de buteno (LYSENKO et al., 2006; MEYER et al., 2008). A tolerância destes complexos a ésteres e ácidos graxos também permite sua aplicação na oleoquímica, onde uma das aplicações com maior potencial econômico é a produção de 1-deceno e de metil 9-decenoato, a partir do Oleato de metila (KADYROV et al., 2012). Estes produtos são intermediários de grande interesse na produção de lubrificantes (YADAV; DOSHI, 2002), polímeros e surfactantes (WARWEL et al., 2001).

Entretanto, as reações de etenólise do OM ainda são um desafio para a comunidade científica, principalmente, devido à baixa solubilidade do eteno no OM e à inerente formação da espécie rutênio-metilideno que geralmente apresenta baixa atividade catalítica em relação às espécies alquilideno (BURDETT et al., 2004) beneficiando a ocorrência de homometátese (Figura 12).



**Figura 12.** Etenólise e homometátese do OM.

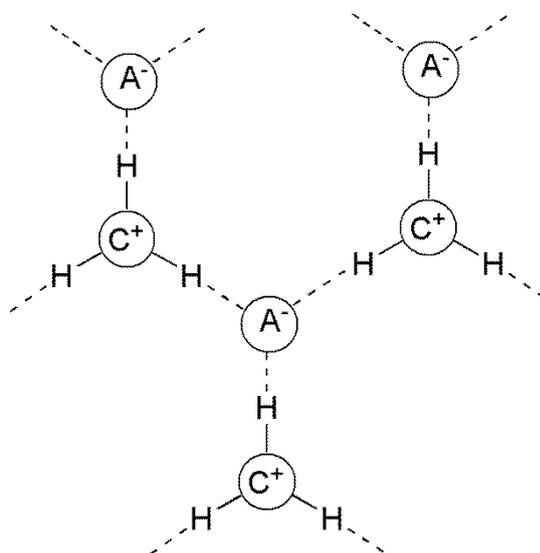
Para contornar estes problemas, alguns pesquisadores têm estudado a butenólise do Oleato de metila (PATEL et al., 2006), mas esta técnica não permite a obtenção de olefinas terminais; ou ainda, a propenólise que possibilita a obtenção de uma mistura de olefinas terminais e internas (NICKEL et al., 2012). Por outro lado, alguns autores têm obtido sucesso no desenvolvimento de catalisadores mais seletivos e ativos para etenólise do OM através da utilização de variantes do catalisador do tipo Hoveyda (4, Figura 5) com grupamento carbeno-N-heterociclo (NHC) assimétrico (ANDERSON et al., 2008; PARK et al., 2011; THOMAS et al., 2011).

## 2.3. LÍQUIDOS IÔNICOS E APLICAÇÕES EM CATÁLISE ORGANOMETÁLICA

### 2.3.1. Definição

De maneira geral, líquidos iônicos (LI) são sais com temperaturas de fusão inferiores a 100 °C. As propriedades físico-químicas destes materiais são moduláveis em função do par iônico presente na sua estrutura, permitindo diversas aplicações tais como: “solventes” para síntese orgânica e catálise (DUPONT; DE SOUZA; SUAREZ, 2002), eletrólitos de baterias (PARK et al., 2013), lubrificantes (YE et al., 2001), células combustíveis (DE SOUZA et al., 2003) e solares (WANG et al., 2003b), fase estacionária para cromatografia (ANDERSON; ARMSTRONG, 2003) e suportes para a imobilização de enzimas (LOZANO et al., 2008).

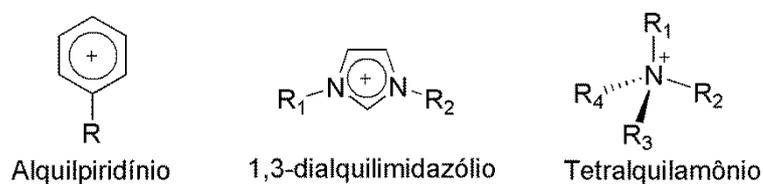
A principal diferença entre os LIs e sais fundidos (SERRANO et al., 2013) está relacionada à presença de assimetria molecular em pelo menos um dos íons dos LI. Esta assimetria se opõe as interações iônicas que normalmente causariam a cristalização do sistema. Desta forma, enquanto sais clássicos tendem a formar agregados somente através de ligações iônicas, nos LIs ocorrem interações entre ânions e cátions mais fracas, dando origem a estruturas com reduzido ponto de fusão. Estas características estruturais foram demonstradas para os LIs derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólio (DAI) por Dupont (2004). Formalmente, estes LIs são mais bem descritos como estruturas poliméricas supramoleculares do tipo  $[(DAI)_x(X)_{x-n}]^{n+}[(DAI)_{x-n}(X)_x]^{n-}$  (onde X é o ânion). Observou-se que no estado sólido, a estrutura da unidade monomérica é composta por cátions imidazólio rodeados de, pelo menos, três ânions que interagem entre si através de ligações de hidrogênio, conforme Figura 13. Além destas ligações, estão presentes nas estruturas dos LIs interações do tipo empilhamento  $\pi$  entre os anéis aromáticos e interações do tipo Van der Waals entre as cadeias alifáticas (CONSORTI et al., 2001). Logo, as propriedades físico-químicas dos LIs variam em função do tipo de cátion e ânion, dos substituintes alquila e das interações entre os íons presentes.



**Figura 13.** Estrutura bidimensional simplificada do LI 1,3-dialquilimidazólio mostrando as interações entre ânions ( $A^-$ ) e cátions ( $C^+$ ). Dupont (2004).

A ligação de hidrogênio mais forte sempre envolve o hidrogênio mais ácido na posição C2 do anel imidazólio ( $pK_a$  em água: 23,0 para o cátion 1,3-dimetilimidazólio), seguidos dos hidrogênios em C4 e C5 e dos hidrogênios presentes nos grupamentos N-alquila do cátion imidazólio. Estas ligações de hidrogênio são de natureza principalmente eletrostática e

apresentam propriedades de fracas a moderadas. Este padrão estrutural é uma tendência geral tanto para o estado sólido, quanto para o estado líquido, e é mantido, em grande parte, também na fase gasosa (DUPONT, 2011). Na Figura 14 e Tabela 3 são apresentados alguns cátions e ânions comumente utilizados na produção de LI.



**Figura 14.** Principais famílias de cátions utilizados para síntese de LI. R = grupos alquila.  
(FRANZOI et al., 2011).

**Tabela 3.** Principais ânions utilizados em LI.

Ânions	Nome	Abreviação
$\text{Cl}^-$	Cloreto	.Cl
$\text{Br}^-$	Brometo	.Br
$\text{I}^-$	Iodeto	.I
$\text{BF}_4^-$	Tetrafluoroborato	.BF <sub>4</sub>
$\text{PF}_6^-$	Hexafluorofosfato	.PF <sub>6</sub>
$\text{NO}_3^-$	Nitrato	.NO <sub>3</sub>
$\text{AlCl}_4^-/\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$	Cloroaluminato	.AlCl <sub>4</sub> /.Al <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub>
$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$	Acetato	.Ac
$\text{CF}_3\text{CO}_2^-$	Trifluoracetato	.TfA
$\text{CH}_3\text{SO}_3^-$	Metilsulfonato	.MeSO <sub>3</sub>
$\text{CF}_3\text{SO}_3^-$	Trifluorometilsulfonato	.TfO
$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$	Bis(trifluorometilsulfonil)imidato	.NTf <sub>2</sub>
$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$	Bis(perfluorometilsulfonil)imidato	.PNf <sub>2</sub>

Fonte: (FRANZOI et al., 2011).

Não existem modelos que consigam prever as propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos com exatidão. Entretanto algumas delas como, por exemplo, ponto de fusão,

densidade, viscosidade, condutividade iônica e miscibilidade em água foram estudadas para determinados tipos de LIs com o objetivo de estabelecer correlações entre os cátions e ânions utilizados e tais propriedades (WEI; IVASKA, 2008).

A miscibilidade dos LIs em água é fortemente dependente dos ânions (SEDDON; STARK; TORRES, 2000). Por exemplo, à temperatura ambiente, os ânions cloreto, brometo, iodeto, nitrato, acetato e trifluoroacetato conferem caráter hidrofílico ao LI, já LIs contendo ânions como  $\text{PF}_6^-$  e  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$  são imiscíveis em água (hidrofóbicos). Os LIs contendo ânions como  $\text{BF}_4^-$  e  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  estão entre os que serão miscíveis em água dependendo do comprimento da cadeia carbônica catiônica, como por exemplo, o tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazólio ( $\text{EMI.BF}_4$ ) e de 1-butil-3-metilimidazólio ( $\text{BMI.BF}_4$ ) que são hidrofílicos, enquanto que os  $\text{C}_n\text{MI.BF}_4$  com  $n > 4$  formam sistemas aquosos bifásicos.

A estrutura do cátion é um fator que influencia a viscosidade dos LI. Mantendo-se o mesmo ânion, o alongamento da cadeia alquílica causa um aumento na viscosidade dos LIs com cátions 1-alkil-3-metilimidazólio. Este aumento foi relacionado com o aumento das interações do tipo Van der Waals entre as cadeias alquílicas. Com relação aos ânions, por exemplo, os fluorados  $\text{BF}_4^-$  e  $\text{PF}_6^-$  formam LIs muito mais viscosos (forte interação H-F) do que aqueles formados pelo ânion fracamente básico  $\text{NTf}_2^-$  (onde a carga negativa está deslocalizada sobre os dois grupos sulfóxido). Assim, quanto maior a intensidade das interações do tipo ligação de hidrogênio, as espécies estarão mais fortemente interligadas. Isto implica em uma maior dificuldade de difusão das espécies ao longo da rede cristalina, fazendo com que a viscosidade dos LIs aumente (BUZZEO; EVANS; COMPTON, 2004). A magnitude da interação entre cátions e ânions também foi correlacionada à solubilidade de gases em LIs. Através de estudos com  $\text{CO}_2$  comprovou-se que quanto menor esta interação maior o volume livre nos interstícios do material favorecendo o aumento da solubilidade de gases (LEI; DAI; CHEN, 2013).

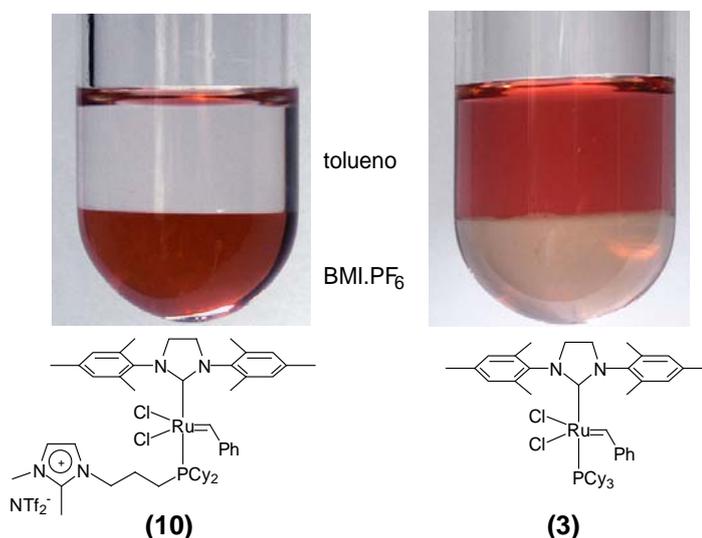
### ***2.3.2. Sistemas Catalíticos Homogêneos Bifásicos utilizando Líquidos Iônicos - SILP***

Uma das aplicações dos LIs em reações químicas é o desenvolvimento de sistemas catalíticos bifásicos líquido/líquido com uma fase catalítica iônica imiscível na fase orgânica que contém os produtos reacionais (SLEDŽ; MAUDUIT; GRELA, 2008). Neste trabalho, estes sistemas catalíticos serão chamados de SILP (*supported ionic liquids phase*), embora, esta denominação seja considerada mais ampla por alguns autores. Os SILP apresentam inúmeras vantagens quando comparados com sistemas homogêneos convencionais, pois permitem uma melhor separação dos produtos da mistura reacional, fácil recuperação e

reutilização dos complexos catalíticos e podem dispensar a utilização de solventes orgânicos voláteis (ANASTAS; KIRCHHOFF, 2002).

Geralmente, os LIs permitem a transposição direta de reações homogêneas conhecidas para sistemas bifásicos sem a necessidade de utilização de qualquer ligante ou complexo novo (DUPONT; DE SOUZA; SUAREZ, 2002). Entretanto, estudos recentes mostram que é possível aumentar a afinidade entre o catalisador e a fase iônica através da utilização de ligantes ionofílicos contendo, por exemplo, o grupamento imidazólio (AUDIC et al., 2003; CLAVIER et al., 2004; CONSORTI et al., 2008; THURIER et al., 2007). Além disso, a fase móvel pode ser utilizada para modular a seletividade (UMPIERRE et al., 2005) e/ou ativar espécies catalíticas (DA COSTA; GLADYSZ, 2007).

No estudo de CONSORTI et al., (2008), por exemplo, a alta afinidade do complexo ionofílico pela fase do LI garantiu quantidades não detectáveis de Ru na fase orgânica (< 2 ppm - medidas por absorção atômica). Nota-se que para o mesmo sistema bifásico, o catalisador de Grubbs de segunda geração (**3**) tem uma baixa afinidade pela fase iônica e encontra-se particionado preferencialmente na fase do tolueno (Figura 15). Sistemas reacionais como este permitem que os produtos sejam removidos do meio reacional por simples decantação e que a fase iônica seja utilizada para vários ciclos catalíticos sem qualquer tratamento (CONSORTI et al., 2008).



**Figura 15.** Partição dos catalisadores no sistema LI/tolueno (CONSORTI et al., 2008).

### 2.3.3. Catalisadores Suportados em Líquidos Iônicos - SILC

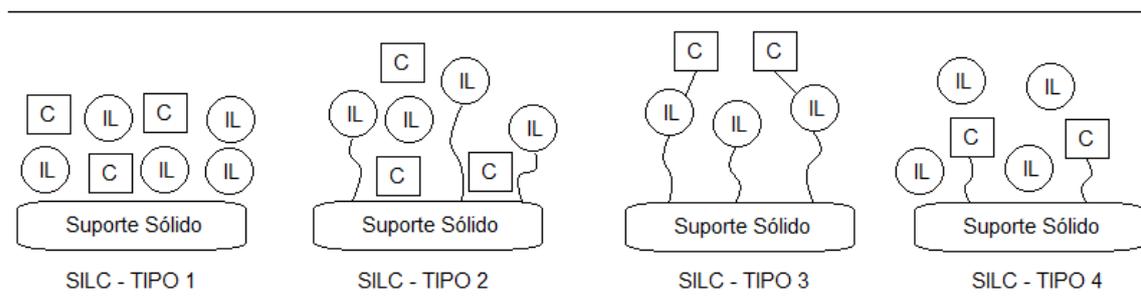
Outra abordagem para a “heterogeneização” de catalisadores homogêneos é o ancoramento destes complexos em bases sólidas com o auxílio de líquidos iônicos. O

principal objetivo desta técnica é a produção de catalisadores com característica sólida, que possam ser utilizados em reatores de fluxo contínuo de forma análoga a catalisadores heterogêneos. No presente trabalho estes catalisadores são denominados de SILC (*supported ionic liquid catalyst*). Os SILC, de maneira geral, apresentam vantagens em relação aos sistemas bifásicos (SILP) devido à redução no volume de LI requerido e da minimização dos problemas de transferência de massa na fase catalítica em função da elevada área superficial dos suportes utilizados.

Esta tecnologia vem sendo utilizada para diferentes aplicações tais como reações de hidroformilação (MEHNERT et al., 2002), acilação de Friedel-Crafts (VALKENBERG; DECASTRO; HÖLDERICH, 2002), Suzuki (HAGIWARA et al., 2007), substituição alílica (BAUDOUX et al., 2007), Heck (HAGIWARA et al., 2004), hidrogenação (WOLFSON; VANKELECOM; JACOBS, 2003). Uma grande variedade de suportes sólidos pode ser utilizada tais como sílica, alumina, zeólitas, quitosanas, nanotubos de carbono e membranas poliméricas.

Existem diferentes estratégias para a elaboração de SILC, conforme esquema apresentado na Figura 16. No SILC-Tipo 1, uma fina camada de líquido iônico contendo o catalisador dissolvido é simplesmente depositada sobre a superfície do suporte sólido. Geralmente o LI e o complexo catalítico são dissolvidos em um solvente volátil impregnados no suporte, e então o solvente é evaporado. Na segunda estratégia, a superfície do suporte é previamente modificada com uma monocamada de fragmentos de LIs covalentemente ligadas à sua superfície. Posteriormente ocorre a impregnação do catalisador ao suporte modificado.

Nos catalisadores SILC-Tipo 3, o LI é previamente ancorado no suporte sólido através de ligações covalentes com o seu cátion e, então, o catalisador é introduzido ao sistema por metátese de ânion com espécies ativas como, por exemplo:  $[\text{WO}_4]^-$ ,  $[\text{RuO}_4]^-$ , e  $[\text{NiCl}_4]^-$  (VALKENBERG; DECASTRO; HÖLDERICH, 2002; YAMAGUCHI et al., 2005). Alternativamente, os catalisadores ou seus ligantes podem ser ligados ao fragmento de LI por ligações covalentes (KARIMI; ENDERS, 2006). Nos catalisadores suportados Tipo 4, os complexos catalíticos são ligados covalentemente aos suportes (COPÉRET; BASSET, 2007; DEL POZO et al., 2011) e então os LIs são impregnados na superfície destes sólidos (GU et al., 2006).

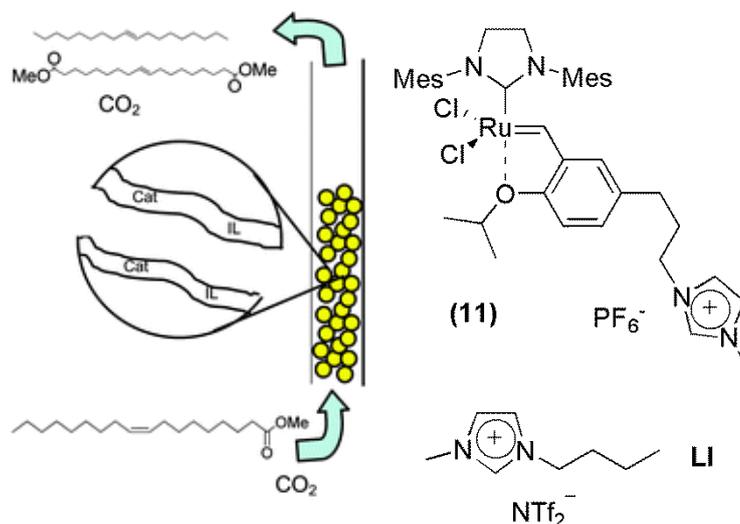


**Figura 16.** Diferentes estratégias para imobilização de complexos em suportes sólidos utilizando líquidos iônicos. Figura adaptada de Van Doorslaer et al. (2010).

#### 2.3.4. Sistemas Ru-SILC Aplicados à Metátese de Olefinas

Recentemente, sistemas SILC do Tipo 1 utilizando os complexos de Grubbs e de Hoveyda (complexos **2**, **3** e **4**, Figura 5) foram testados, para RCM de diversos dienos funcionalizados por Hagiwara et al. (2008) em reatores batelada. Em um trabalho mais elaborado (KERAANI et al., 2010), membranas poliméricas foram utilizadas como suporte sólido para catalisadores ionofílicos análogos ao complexo de Hoveyda aplicados a sistemas também em batelada de RCM.

Reatores homogêneos de fluxo contínuo, utilizando CO<sub>2</sub> líquido como fluido de arraste, foram reportados para RCM e *cross*-metátese de substratos tais como oleato de metila e dimetilmalonato por Duque et al. (2011). Neste estudo, utilizou-se um complexo ionofílico (**11**) derivado do catalisador de Hoveyda suportado em sílica através de uma camada de BMI.NTf<sub>2</sub>, conforme Figura 17. Os melhores resultados foram obtidos para a homometátese do OM a 23 °C com um fluxo de 0,05 cm<sup>3</sup>/min por 9 horas. Neste caso, obteve-se um número total de rotações catalíticas (TON - *turnover number*) de 10148.



**Figura 17.** Representação esquemática de reação de homometátese de OM em sistemas de fluxo contínuo com Ru-SILC utilizando CO<sub>2</sub> como fluido de arraste (DUQUE et al., 2011).

#### 2.4. ETENÓLISE DO OLEATO DE METILA EM SISTEMAS CATALÍTICOS IÔNICOS

O estudo reportado por Thurier et al. (2008) foi o pioneiro na utilização de catalisadores ionofílicos em sistemas SILP para etenólise do OM. Na primeira etapa deste trabalho a reação de etenólise foi conduzida com o complexo de Grubbs de primeira geração (complexo **2**, Figura 5) e os líquidos iônicos BMI.TfO, BMI.NTf<sub>2</sub> e BDMI.NTf<sub>2</sub> (BDMI = 1-butil-2,3-dimetilimidazólio e BMI = 1-butil,3-metilimidazólio). Dentre eles, o BDMI.NTf<sub>2</sub> apresentou a melhor performance (conversão de 83% com 6,5 mol% de catalisador a 20 °C) e portanto foi selecionado para os demais experimentos.

Posteriormente, a reciclabilidade dos complexos ionofílicos **12** e **13** (

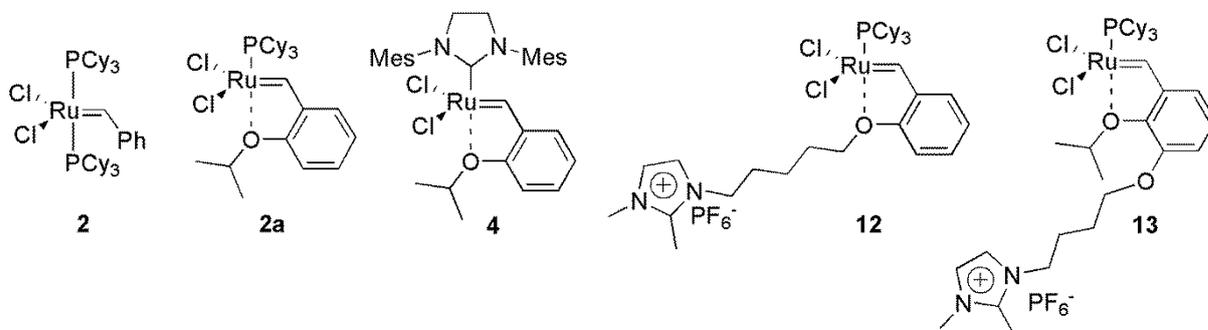
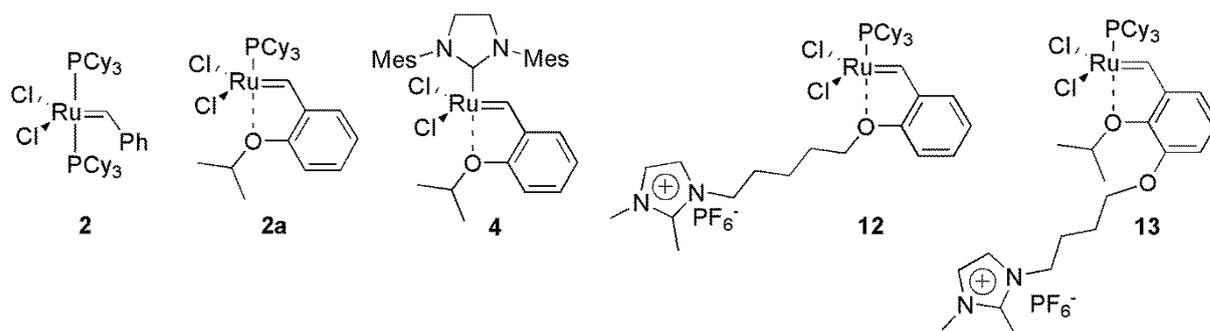


Figura 18) e dos catalisadores de Grubbs e Hoveyda **2**, **3** e **4** (Figura 5) foi testada em sistemas catalíticos SILP, conforme Tabela 4.



**Figura 18.** Complexos ionofílicos de rutênio utilizados por Thurier et al. (2008).

**Tabela 4.** Reciclabilidade da fase catalítica iônica.<sup>a</sup>

Catalisador	Conversão (%) <sup>b</sup>	Seletividade (%) <sup>b</sup>
2	1° ciclo: 83 2° ciclo: -	100 <sup>c</sup>
2a	1° ciclo: 95 2° ciclo: 95 3° ciclo: 85 4° ciclo: 45	Pequenas quantidades de produtos de homometátese em todas corridas
4	1° ciclo: 52 2° ciclo: 17	Grandes quantidades de produtos de homometátese em todas corridas
12	1° ciclo: 38 2° ciclo: -	100 <sup>c</sup>
13	1° ciclo: 89 2° ciclo: -	100 <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Condições reacionais: 5 mol% de catalisador, 20 °C, OM = 5 M em BDMI.NTf<sub>2</sub>, 10 bar de eteno, 2 h.

<sup>b</sup>Determinada para **6** e **7** por CG-MS. <sup>c</sup>Apenas **6** e **7** detectados por CG-MS. Fonte: THURIER et al. (2008).

Os melhores resultados foram obtidos pelo SILP com o complexo de Grubbs de segunda geração (BDMI.NTf<sub>2</sub>/**3**). Neste caso, a atividade do sistema permaneceu inalterada até o segundo ciclo catalítico a partir do qual evidências de decomposição e/ou lixiviação do catalisador foram observadas pela queda na conversão. Apesar dos catalisadores ionofílicos serem potencialmente mais apropriados para a elaboração de SILP, pois geralmente minimizam a lixiviação do catalisador, segundo o autor neste caso os complexos **12** e **13** apresentaram baixa reciclabilidade.

O mesmo grupo de pesquisa reivindicou patente industrial para produção de olefinas terminais a partir da etenólise de ácidos graxos e ésteres insaturados na presença de complexos de rutênio-alquilideno e LIs (THURIER et al., 2010). Até a presente data é desconhecido qualquer outro relato da utilização de catalisadores ionofílicos suportados em

LIs aplicados à etenólise de óleos vegetais ou seus ésteres. Tão pouco se tem conhecimento de qualquer trabalho que utilize qualquer tipo de Ru-SILC (conforme Figura 16) neste processo.

---

### 3. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo a obtenção de olefinas terminais através da etenólise de metil ésteres de óleos em sistemas catalíticos com SILP e SILC-tipo 1.

Objetivos específicos:

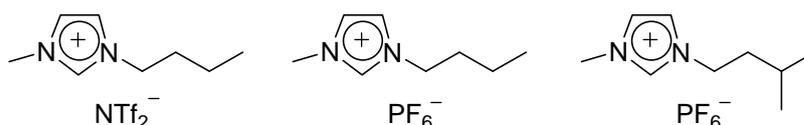
- i. Preparar complexos ionofílicos de rutênio através da substituição do ligante fosfina dos catalisadores de Grubbs por ligantes contendo o cátion imidazólio.
- ii. Combinar complexos ionofílicos com líquidos iônicos e suportes sólidos para a obtenção de SILPs e SILCs.
- iii. Aplicar os catalisadores do tipo SILP e SILC na etenólise do oleato de metila.
- iv. Avaliar a influência do tipo de LI, de suporte e da razão LI/suporte sobre a atividade e seletividade dos SILPs e SILCs na etenólise do Oleato de metila.
- v. Comparar desempenho dos sistemas catalíticos iônicos com o desempenho dos sistemas homogêneos não iônicos (com os catalisadores de Grubbs) para a etenólise do oleato de metila.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

As manipulações dos complexos catalíticos foram realizadas em câmara de luvas ou utilizando técnicas padrão de Schlenk. Tolueno, THF e DMF secos e livres de oxigênio foram obtidos através de refluxo com sódio metálico na presença de benzofenona seguido de destilação em atmosfera de argônio; diclorometano foi seco sob refluxo na presença de  $\text{CaCl}_2$  e degaseificado por três ciclos de congelamento em nitrogênio líquido sob vácuo.

Eteno grau 2.5 (99,5%) foi adquirido da White Martins, alumina padronizada 90 da Merck (CAS134428-1), celite 545 da Nuclear (CAS68855-54-9) e Sílica Aerosil 200 da Degussa. Demais solventes e reagentes foram obtidos dos fornecedores Aldrich e Acros. Os líquidos iônicos BMI.PF<sub>6</sub>, BMI.NTf<sub>2</sub>, iPMI.PF<sub>6</sub> (Figura 19) foram sintetizados conforme Cassol et al. (2006) e submetidos a 120 °C sob vácuo por quatro horas para remoção de oxigênio e água.



**Figura 19.** Líquidos iônicos utilizados para preparação de SILP e SILC.

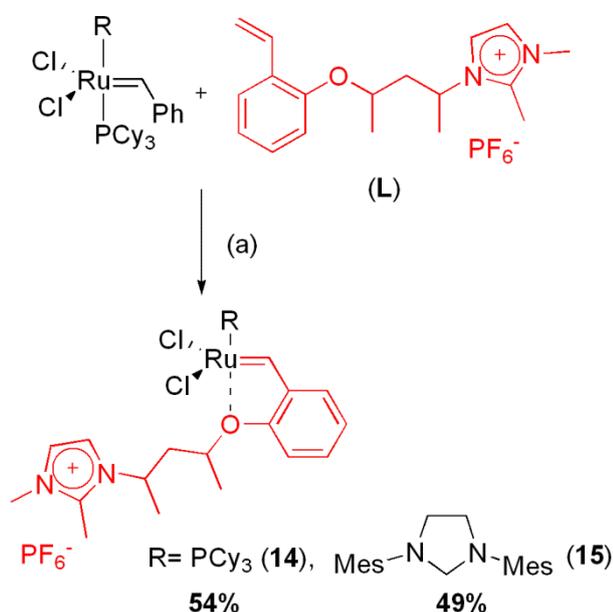
Os produtos reacionais foram identificados através de análise em CGMS-QP2010SE com coluna capilar Testek Rtx@-1 de 30 m e 0,25 mmDI. Análises cromatográficas foram realizadas em CG 2010 Plus – Shimadzu com coluna capilar Testek Rtx@-1 de 30 m e 0,25 mmDI. Todos os complexos, ligantes e seus intermediários foram caracterizados por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) em espectrômetro Varian 400 MHz a temperatura de probe de 27 °C e TMS como padrão interno. Os espectros de massas de alta resolução foram obtidos utilizando o equipamento Micromass Q-Tof micro™ (ESI, *Electrospray Ionization*) operando com energia de colisão entre 10 e 50 V e acetonitrila como solvente.

A amostra analisada por microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi dispersa em acetona e depositada sobre um *grid* de cobre (300 mesh) recoberto com filme de carbono. Utilizou-se um microscópio eletrônico JEOL-JEM 1200ExII 120 kV operando a 80 kV. Para as microscopias eletrônicas de varredura (MEV) as amostras foram previamente metalizadas com ouro. Utilizou-se um microscópio EVO 50-CARL ZEISS (10 kV; 7,5 mm WD) acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva (EDS) BRUKER XFLASH 6130. A área superficial

específica dos suportes sólidos foi determinada pelo método BET em analisador TriStar® II 3020, e diâmetro médio das partículas em difratômetro a laser Cilas 1180.

## 4.2. SÍNTESE DOS COMPLEXOS IONOFÍLICOS

Os complexos catalíticos ionofílicos **14** e **15** foram sintetizados através da reação do ligante hexafluorofosfato de 3-[3-(2-vinilfenóxi)-1-metilbutil]-1,2-dimetilimidazólio com os catalisadores de Grubbs de primeira e segunda geração, em procedimento análogo ao realizado por Consorti et al. (2009), conforme Figura 20.



**Figura 20.** Síntese dos precursores catalíticos (**14**) e (**15**). (a) CuCl, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, refluxo por 1,5 horas.

Para a preparação do complexo **14**, um tubo de Schlenk foi carregado com (PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru(=CHPh) (0,346 g, 0,42 mmol), (0,181 g, 0,42 mmol) do ligante **L**, CuCl (0,042 g, 0,42 mmol) e CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) sob atmosfera inerte. A mistura foi mantida em refluxo por 1,5 h e então o solvente foi evaporado. O sólido resultante foi dissolvido em acetona e filtrado através de uma coluna de alumina neutra de 5 cm. O filtrado foi coletado e a acetona evaporada sob vácuo e o sólido lavado três vezes com éter etílico e levado ao vácuo. O complexo formado apresenta coloração marrom e foi obtido com rendimento de 54 % com base no ligante.

### 4.3. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES SUPORTADOS Ru-SILC

A sílica, a celite e a alumina utilizadas como suporte sólido na preparação dos Ru-SILC foram submetidas à temperatura de 600 °C por duas horas, resfriadas em dessecador e mantidas sob vácuo por três horas para eliminação de grupos hidroxila e de oxigênio. O suporte sólido pré-tratado, o LI, o complexo metálico e o diclorometano foram adicionados a um Schlenk e agitados vigorosamente por um minuto. Posteriormente, a mistura foi mantida sob vácuo por 30 min para a remoção completa do solvente. Os Ru-SILC foram preparados em atmosfera inerte utilizando técnicas padrão de Schlenk instantes antes das reações serem conduzidas. Os catalisadores Ru-SILC obtidos foram identificados com a nomenclatura *SILC-Complexo.Suporte-Razão mássica LI/Suporte*, conforme Tabela 5.

**Tabela 5.** Nomenclatura dos Ru-SILC utilizados.

Identificação	Complexo/(mg)	Líquido Iônico/(mg)	Suporte/(mg)
SILC-14.S-1	14 / (16)	BMI.PF <sub>6</sub> / (200)	Sílica Aerosil / (200)
SILC-14.C-1	14 / (16)	BMI.PF <sub>6</sub> / (200)	Celite / (200)
SILC-14.A-1	14 / (16)	BMI.PF <sub>6</sub> / (200)	Alumina / (200)
SILC-14.S-2	14 / (16)	BMI.PF <sub>6</sub> / (460)	Sílica Aerosil / (200)
SILC-14.S-3	14 / (16)	BMI.PF <sub>6</sub> / (690)	Sílica Aerosil / (200)
SILC-14.S-2 <sup>i</sup>	14 / (16)	iPMI.PF <sub>6</sub> / (400)	Sílica Aerosil / (200)
SILC-15.S-1	15 / (16)	BMI.PF <sub>6</sub> / (200)	Sílica Aerosil / (200)

<sup>i</sup> LI iPMI.PF<sub>6</sub>.

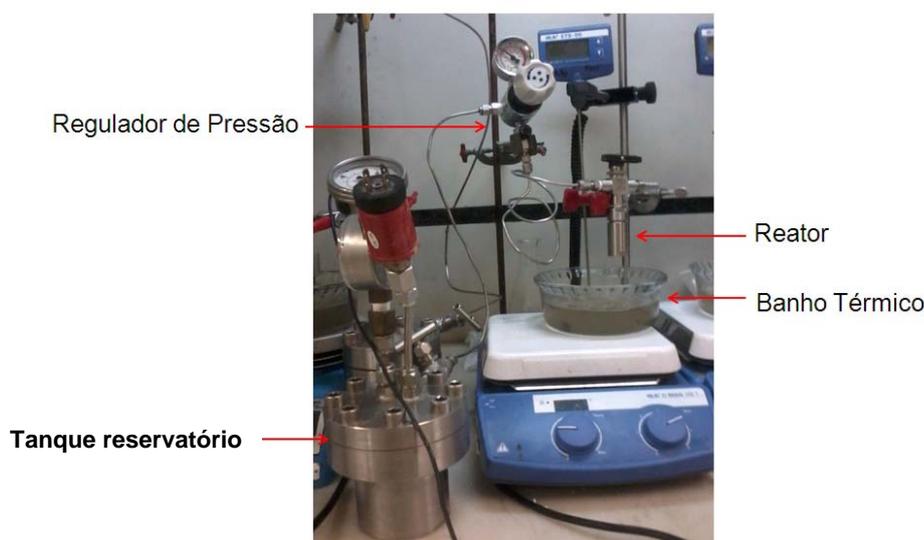
### 4.4. SUBSTRATO PADRÃO

Oleato de metila a um grau de 95,2 ± 0,44% foi obtido a partir de dupla destilação de OM 75% através de coluna de vigreux (25 cm) sob vácuo. O destilado foi caracterizado por CG, CG-MS e RMN de hidrogênio (Apêndice 1). Padrão interno cromatográfico (propil benzeno, 0,4393 g) foi adicionado ao OM bidestilado (47,8604 g) e a mistura foi degaseificada por três ciclos de congelamento em nitrogênio líquido e descongelamento sob atmosfera de argônio. Este material foi chamado de substrato padrão e mantido em câmara de luvas para posteriores reações de etenólise. O substrato padrão foi diluído em tolueno e analisado por cromatografia gasosa em quadruplicata no início do trabalho e após a realização de todas as reações de etenólise e não foi observada alteração na sua composição (segundo teste Tukey com nível de significância  $p < 0,05$ ).

Oleato de metila  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz, acetona- $\text{d}_6$ ): 5,34 (t, 2H), 3,59 (s, 3H), 2,27 (t, 2H), 2,04 (q, 4H), 1,58 (t, 2H), 1,31 (d, 20H), 0,88 (t, 3H).

#### 4.5. TESTES CATALÍTICOS

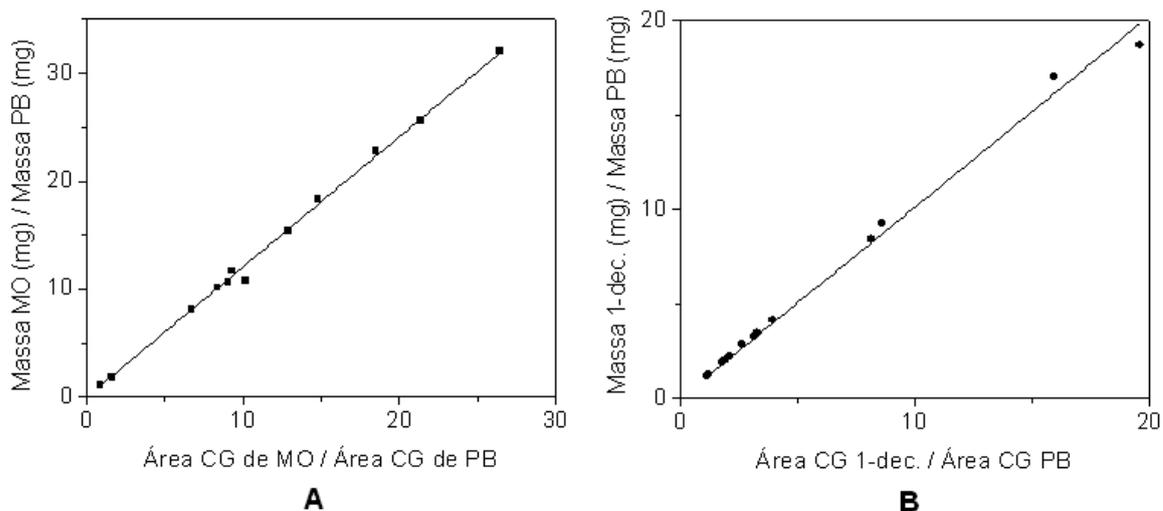
Em atmosfera de argônio de uma câmara de luvas, o substrato padrão (1 g, 0,934 mol de OM), catalisador (0,1 mol% de Ru) e LI (0,5 g) foram carregados em um reator com volume de  $3\text{ cm}^3$  (Figura 21). O reator foi levado para a bancada e conectado a um tanque reservatório pressurizado com etileno (50 bar). Após a purga do sistema, eteno foi adicionado ao reator e a pressão mantida a 20 bar por reguladores de pressão. A temperatura do reator foi mantida constante a  $30\text{ }^\circ\text{C}$  por banho térmico e a agitação realizada por barra magnética.



**Figura 21.** Reator e sistemas de controle de pressão e de temperatura utilizados nas reações de etenólise.

#### 4.6. QUANTIFICAÇÃO DOS RESULTADOS

Ao término das reações, alíquotas das misturas reacionais foram coletadas, dissolvidas em tolueno sem qualquer tratamento e imediatamente injetadas no cromatógrafo. As áreas cromatográficas foram corrigidas através de fator de resposta (FR). Os FR do oleato de metila e do 1-deceno foram determinados experimentalmente a partir da análise cromatográfica de 13 amostras com composição conhecida conforme procedimento reportado por (GARDIAIS et al., 1982). Os FR experimentais são apresentados Figura 22.



	FR experimental	R <sup>2</sup>
1-deceno	1,014	0,997
Metil Oleato	1,208	0,999

**Figura 22.** Gráficos experimentais utilizados para determinação dos fatores de resposta do OM (A) e do 1-deceno e (B). PB = propil benzeno.

Para os demais produtos reacionais foram utilizados FR teóricos calculados a partir da contribuição de cada átomo na resposta do detector de ionização a chama, conforme Tabela 6.

**Tabela 6.** Contribuição relativa de átomos de diferentes grupos funcionais ao sinal do FID.

Átomo	Tipo	Contribuição
C	Alifático	1,0
C	Aromático	1,0
C	Olefinico	0,95
C	Acetilênico	1,30
C	Carbonila (C=O)	0,0
C	Nitrila	0,3
O	Éter	-1
O	Álcool primário	-0,6
O	Álcool secundário	-0,75
O	Álcool terciário ou éster	-0,25

Fonte: (GARDIAIS et al., 1982).

O procedimento para cálculo do FR teórico está sumarizado na Tabela 7.

**Tabela 7.** Fatores de resposta cromatográficos teóricos utilizados para ajuste da área dos cromatogramas.

	Propil benzeno (PI)	Metil-9-decenoato (7)	9-octadeceno (8)	Dimetil-9- octadecenodioato (9)
Fórmula molecular	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>4</sub>
Contribuição	9	9,65	17,9	17,40
Resposta molar relativa	1	1,072	1,989	1,933
Massa molecular	120,09	184,28	252,28	340,26
Resposta mássica relativa	1	0,70	0,95	0,68
<b>Fator de resposta</b>	<b>1</b>	<b>1,43</b>	<b>1,05</b>	<b>1,47</b>

A conversão de OM e o rendimento das reações para etenólise e para homometátese foram quantificados por cromatografia gasosa da mistura reacional segundo eq.1, eq.2 e eq.3. A seletividade dos catalisadores para a etenólise foi calculada pela eq.4 e atividade catalítica dos complexos foi estudada com base no TON<sub>E</sub> (eq.5). O TON<sub>E</sub> representa a quantidade de vezes que cada molécula de catalisador realizou um ciclo catalítico de etenólise do OM. Alguns dos resultados deste trabalho foram avaliados em duplicata para avaliação do erro experimental e são apresentados na forma de valor médio ± desvio padrão. Para os demais resultados apenas uma reação foi conduzida.

$$\text{Conv} = \frac{(\text{Mols iniciais de 5} - \text{Mols finais de 5})}{\text{Mols iniciais de 5}} \quad (\text{eq.1})$$

$$\text{Rend}_E = \frac{(\text{Mols de produtos de etenólise 6 + 7})/2}{\text{Mols iniciais de 5}} \quad (\text{eq.2})$$

$$\text{Rend}_H = \frac{\text{Mols de produtos de Homometátese 8 + 9}}{\text{Mols iniciais de 5}} \quad (\text{eq.3})$$

$$\text{Sel}_E = \frac{\text{Rend}_E}{\text{Conv}} \quad (\text{eq.4})$$

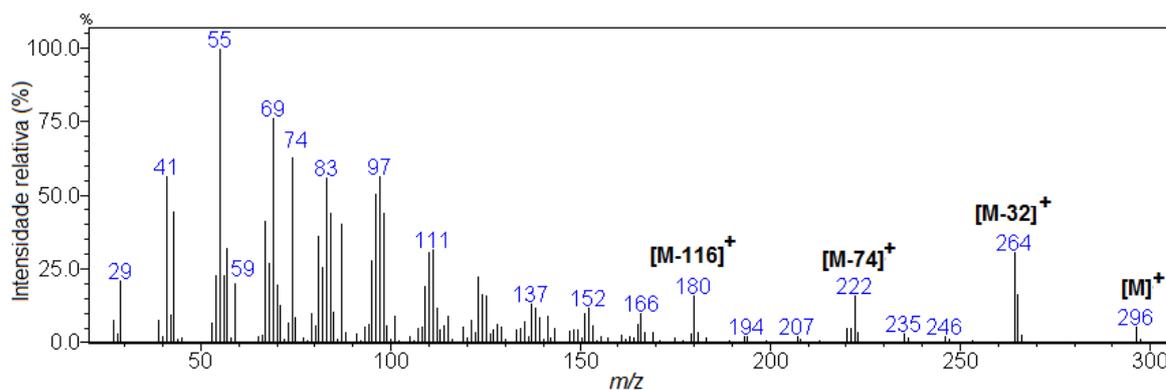
$$\text{TON}_E = \frac{\text{Rend}_E \times \text{mols iniciais de 5}}{\text{mols de catalisador}} \quad (\text{eq.5})$$

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS REACIONAIS POR CG-MS

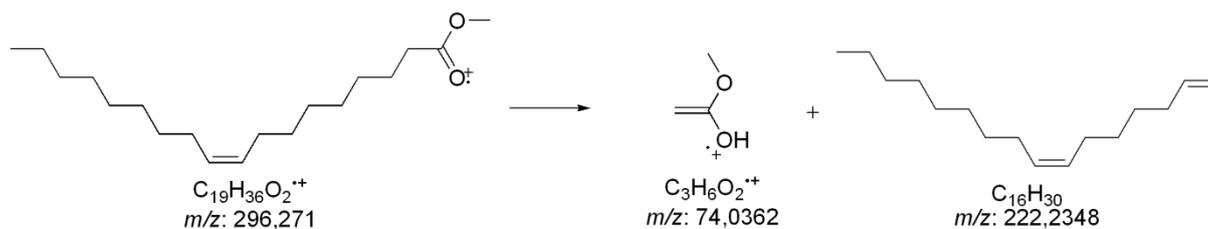
#### 5.1.1. Oleato de Metila

O oleato de metila foi claramente identificado através da comparação do seu espectro de massas-CGMS (Figura 23) com o espectro anteriormente reportado por Hallgrin; Ryhage; Stenhagen, (1959). A cadeia alquílica do OM sofre preferencialmente clivagem na ligação dupla acompanhada do rearranjo de um hidrogênio, desta forma o radical migra ao longo da cadeia ocultando a localização exata da ligação dupla. Por consequência, observa-se a predominância do pico  $m/z = 55$   $[C_4H_5]^+$ , típico em espectros de hidrocarbonetos insaturados.



**Figura 23.** CG-MS do oleato de metila.

Os íons dos fragmentos contendo o grupamento metilcarboxilato intacto ( $[C_3H_5O_2]^+$   $m/z = 73$  e  $[C_2H_3O_2]^+$   $m/z = 59$ ) são observados em baixa intensidade, entretanto, a funcionalidade foi comprovada pela presença do pico  $m/z = 74$ , resultante da presença do íon  $[C_3H_6O_2]^+$  proveniente do rearranjo de McLafferty (MCLAFFERTY, 1959; NIBBERING, 2004), conforme Figura 24.



**Figura 24.** Rearranjo de McLafferty no OM.

O íon molecular ( $m/z = 296$ ) foi encontrado em pequenas proporções assim como os íons característicos do OM formados pela clivagem entre os carbonos de posição 5 e 6 ( $m/z = 180$ ); entre os carbonos 6 e 7 ( $m/z = 166$ ) e entre as posições 7 e 8 ( $m/z = 152$ ). Além disso, também é observada a perda de um grupamento metóxido ( $m/z = 265$ ), de um grupo metóxido e um hidrogênio ( $m/z = 264$  ou  $[M - 32]^+$ ) e de um íon de McLafferty *per se* ( $m/z = 222$  ou  $[M - 74]^+$ ).

### 5.1.2. CG-MS do 1-Deceno

O espectro de massas do 1-deceno foi comparado com o espectro reportado na literatura por Gross (2011). O íon molecular foi encontrado em baixas proporções, o que segundo Gross é comum para espectros de alcenos alifáticos devido à facilidade de ionização das ligações seguida de migração do radical. O perfil de fragmentação obtido, acrescido de uma análise de cromatografia gasosa com co-injeção de 1-deceno padrão, indicam a presença do alceno monossaturado de dez carbonos. A predominância do íon resultante da clivagem direta ( $m/z = 41$ ) confirma a espécie 1-deceno em relação aos seus estereoisômeros (Figura 25).

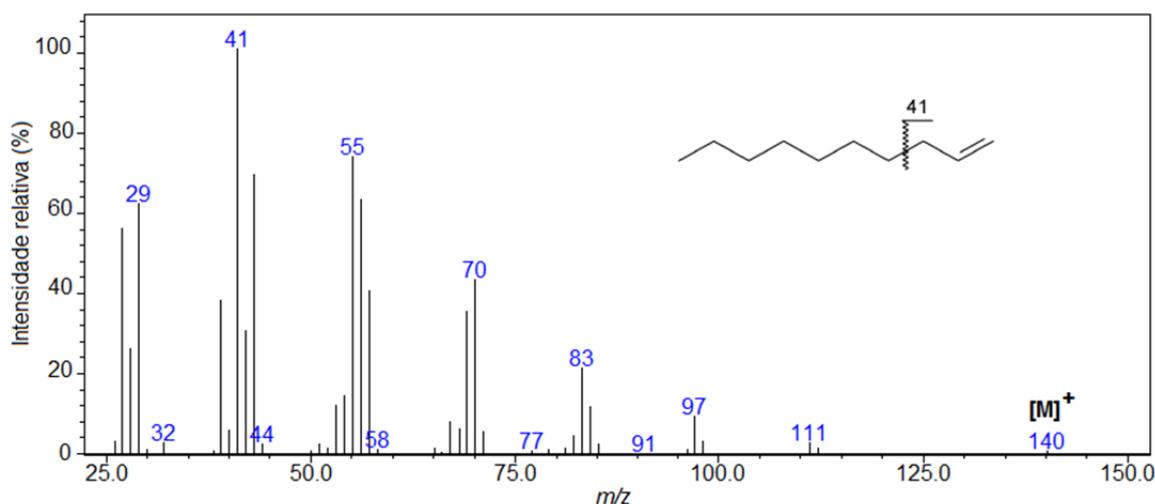


Figura 25. CG-MS do 1-deceno.

### 5.1.3. CG-MS do Metil-9-decenoato

O espectro de CG-MS do metil 9-oleato presente na mistura reacional é apresentado na Figura 26. O íon molecular da espécie  $m/z = 184$ , foi encontrado em baixas proporções. A funcionalidade é confirmada pela presença do fragmento contendo o grupamento metilcarboxilato  $[C_2H_3O_2]^+$   $m/z = 59$  e do íon  $[C_3H_6O_2]^+$  ( $m/z = 74$ ) proveniente do rearranjo de McLafferty. São observados os  $[M - 32]^+$  e  $[M - 74]^+$  oriundos da saída de um grupo metóxido e um hidrogênio e da saída do íon de McLafferty, respectivamente, e, na sequência,

observa-se o pico de maior intensidade contendo a metilcarboxila  $[\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2]^+$  pela clivagem entre os carbonos 3 e 4 ( $m/z = 87$ ).

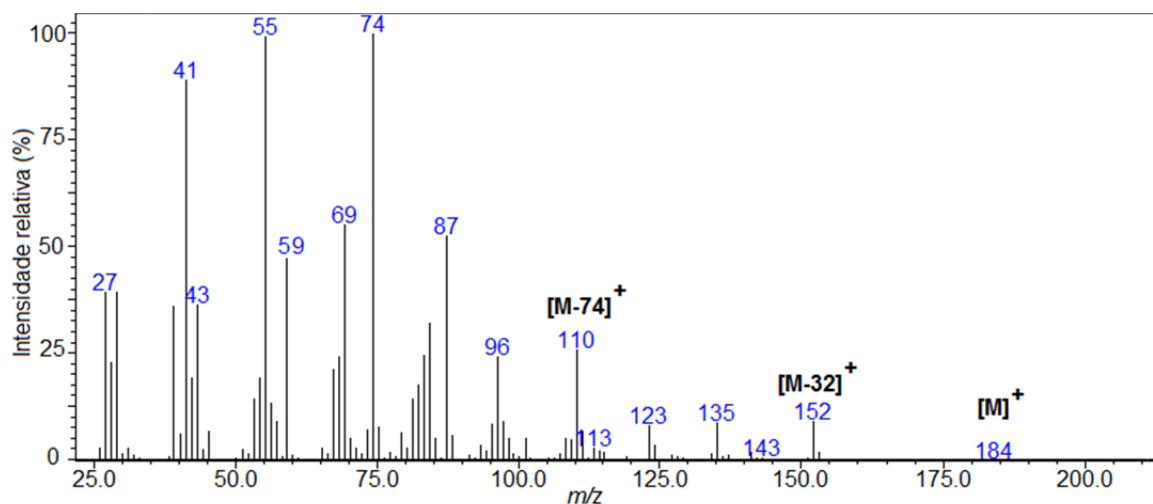


Figura 26. CG-MS do metil 9-decenoato.

#### 5.1.4. CG-MS do 9-octadeceno

O espectro de massas do 9-octadeceno (Figura 27) apresenta um perfil de fragmentação muito semelhante ao espectro do 1-deceno, com  $m/z = 111$ ,  $m/z = 97$ ,  $m/z = 83$ ,  $m/z = 70$ ,  $m/z = 55$ ,  $m/z = 41$ . Isto ocorre, pois a ionização das duas espécies ocorre preferencialmente na ligação dupla e é seguida de migração radicalar. Sendo assim não é possível confirmar a localização exata da instauração. Por outro lado, o íon molecular é claramente visível  $m/z = 252$  confirmando a presença de 18 carbonos e apresenta o mesmo perfil que o espectro reportado pela *NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library* (NIST, 2014).

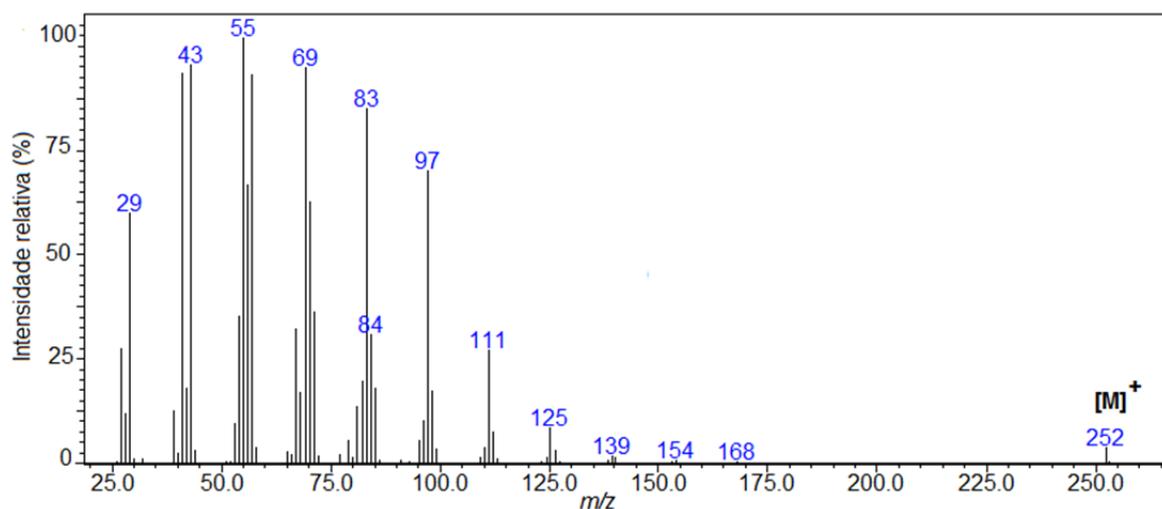


Figura 27. CG-MS do 9-octadeceno.

### 5.1.5. CG-MS do Dimetil 9-octadeceno-1,18-dioato

O espectro de CG-MS do dimetil 9-decenoato é apresentado na Figura 28. Os íons característicos dos metil ésteres  $m/z = 74$  e  $m/z = 59$  e os íons decorrentes da saída de um metanol (grupo metóxido + um hidrogênio) em uma das extremidades da cadeia ( $m/z = 308$ ) e nas duas extremidades ( $m/z = 276$ ), aparecem em intensidades relativas superiores a 20%. O íon molecular  $m/z = 340$  é observado em baixa intensidade assim como os íons decorrentes da saída dos fragmentos de McLafferty em uma das extremidades da cadeia carbônica ( $m/z = 266$ ) e nas duas extremidades ( $m/z = 192$ ). Os picos de predominância no espectro  $m/z = 55$ ,  $m/z = 41$  são típicos cadeia alifática monossaturada conforme discutido nos espectros dos demais componentes da mistura.

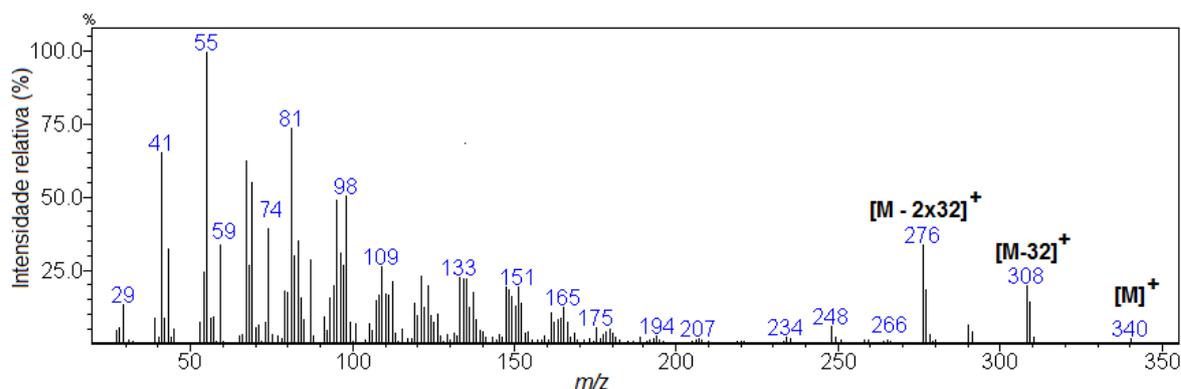


Figura 28. CG-MS do dimetil 9-octadeceno-1,18-dioato.

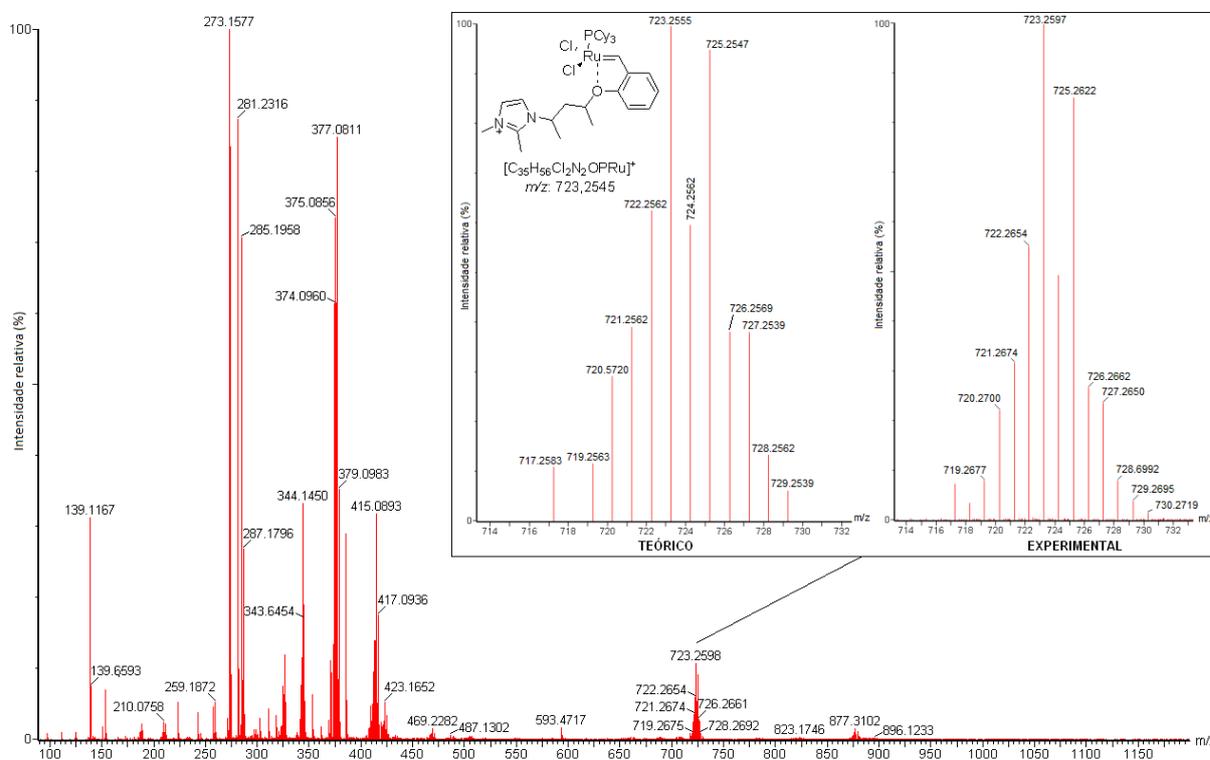
## 5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS IONOFÍLICOS

### 5.2.1. Caracterização do Complexo Ionofílico (14)

#### 5.2.1.1. Espectroscopia de Massas por Ionização em Eletrospray – ESI-MS

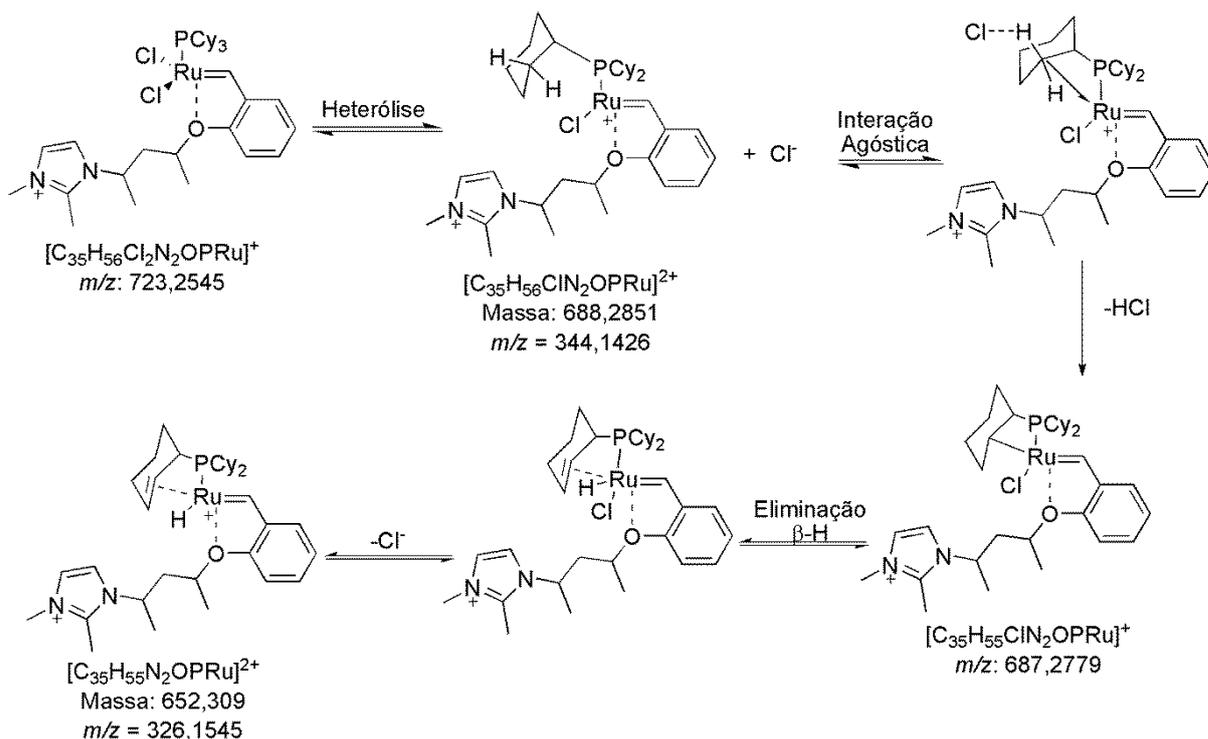
A presença do ligante iônico (**L**) (3-[3-(2-vinilfenóxi)-1-metilbutil]-1,2-dimetilimidazólio hexafluorofosfato) no complexo (**14**) permite sua análise direta através da técnica de ESI-MS (CHISHOLM; MCINDOE, 2008). Na Figura 29 apresenta-se o espectro de massas (ESI-MS) de modo positivo do composto **14** com uma janela contendo a ampliação do intervalo  $m/z = 714 - 732$  e, à esquerda da ampliação, a distribuição isotópica teórica do cátion do complexo. A comparação entre a distribuição isotópica simulada e a obtida experimentalmente confirma a espécie  $[C_{35}H_{56}Cl_2N_2OPRu]^+$  ( $m/z_{teórico} = 723,2555$  e  $m/z_{experimental} = 723,2597$ ). Além disso, assim como na espectroscopia de massas do complexo de Grubbs de primeira geração estudada por Zhao, Wang e Guo (2011), observa-se os picos correspondentes ao ligante

fosfino protonado  $[\text{HPCy}_3]^+$   $m/z = 281$  e à decomposição do catalisador assistida por acetonitrila  $[\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{ClPRu}]^+$  ( $m/z = 415,01$ ) e  $[\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{PRu}]^+$  ( $m/z = 377,08$ ).



**Figura 29.** Espectro de massas (ESI-MS) do complexo **14** (operando em modo positivo com Energia de Ionização 10 V).

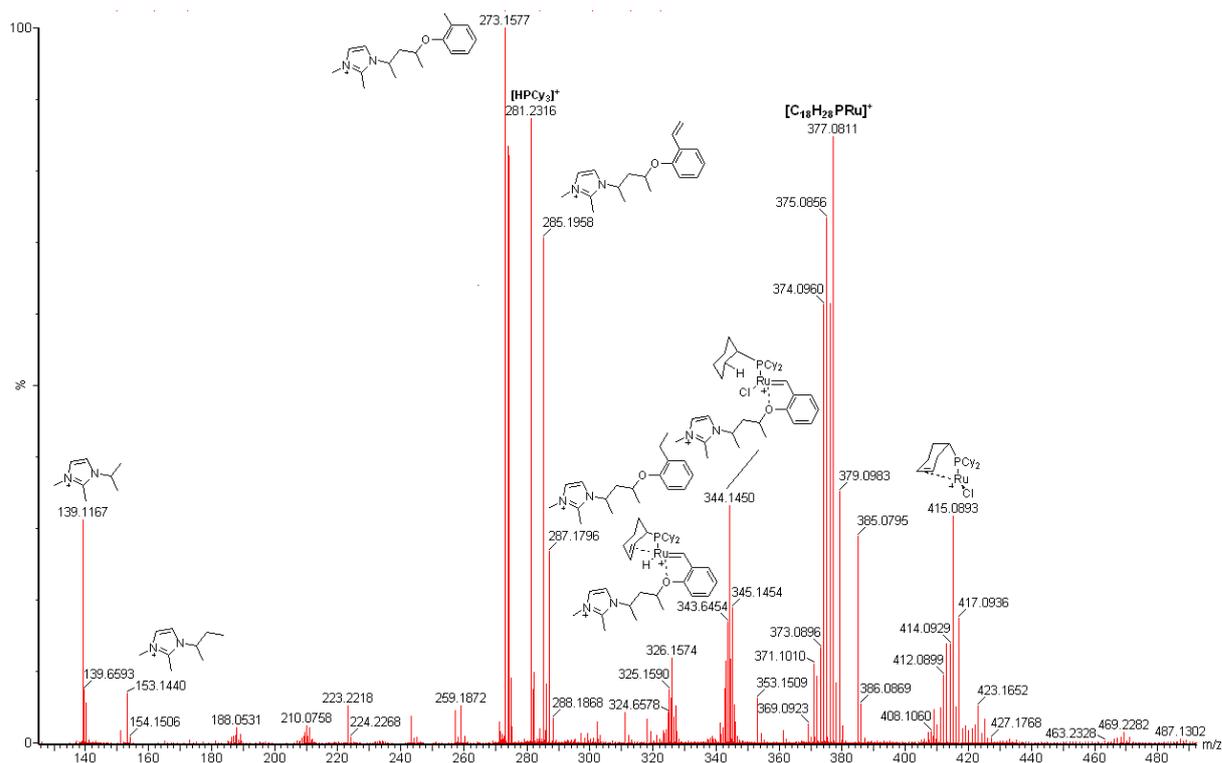
Acredita-se que, a heterólise da ligação Cl-Ru e a ativação C-H no ligante fosfino decorrente da presença de interação agóstica com o centro metálico, sejam os mecanismos chave para a formação das principais espécies de rutênio encontradas no espectro de ESI-MS. Interações agósticas foram anteriormente reportadas em diversos complexos de metais de transição (BROOKHART; GREEN; PARKIN, 2007; CHEUNG et al., 2010; CRABTREE et al., 2007; HÄLLER et al., 2009) e no complexo de Grubbs de primeira geração por Zhao, Wang e Guo (2011). Com base nestes trabalhos e nas espécies presentes no espectro de ESI-MS, propôs-se um mecanismo para a decomposição do complexo **14**, conforme Figura 30.



**Figura 30.** Mecanismo proposto para decomposição do complexo **14** via interação agóstica.

Para a melhor visualização das espécies provenientes da decomposição do catalisador, o intervalo espectral com  $m/z = 130 - 490$  é apresentado ampliado na Figura 31. Neste intervalo, estão presentes também espécies residuais da síntese do complexo. Observa-se o ligante hexafluorofosfato de 3-[3-(2-vinilfenóxi)-1-metilbutil]-1,2-dimetilimidazólio (**L**) em  $m/z = 285,20$  e a espécie decorrente da hidrogenação de seu fragmento estireno em  $m/z = 287,18$ . Além disso, tem-se o pico  $m/z = 385,08$  decorrente da presença da espécie hexafluorofosfato de 3-[3-(2-iodofenóxi)-1-metilbutil]-1,2-dimetilimidazólio precursora na síntese de **L**.

Acredita-se que espécie  $[C_{17}H_{25}N_2O]^+$  ( $m/z = 273,16$ ), predominante no espectro, seja correspondente à eliminação do ligante pela ruptura da ligação metal-carbeno. São observados ainda, fragmentos contendo o grupamento imidazólio em  $m/z = 139,12$  e  $m/z = 153,14$ . As espécies oriundas do mecanismo de decomposição proposto são claramente visíveis em  $m/z = 344,14$  e  $m/z = 326,15$ .



**Figura 31.** Ampliação do intervalo  $m/z = 130 - 490$  (ESI-MS do complexo **14**).

### 5.2.1.2. Espectroscopia de Massas por Ionização em Eletrospray – ESI-MS/MS

Análises de ESI-MS/MS do sinal  $m/z = 723,25$  ( $M^+$ ) foram realizadas com energia de colisão variando de 10 a 50 V em intervalos de 5 V. A Figura 32 apresenta as regiões onde apareceram picos nos espectros de ESI-MS/MS com 10, 20 e 25 V. A medida que a energia de colisão aumenta observa-se a ruptura da ligação Ru-carbeno evidenciada pelo aparecimento dos sinais do radical  $[C_{17}H_{23}N_2O]^{+\cdot}$   $m/z = 271,18$ . Simultaneamente ao aparecimento deste sinal, nota-se o aparecimento do sinal com  $m/z = 687,30$  que provavelmente seja da formação de *clusters* do tipo  $[CCA]^+$  entre dois cátions (C)  $[C_{17}H_{23}N_2O]^{+\cdot}$  ( $m/z = 271,18$ ) e um ânion  $PF_6^-$  (A), o que confirmaria o hexafluorofosfato como contra íon do complexo **14**. Entretanto, este sinal também pode ser oriundo da espécie  $[C_{35}H_{55}ClN_2OPRu]^+$  com  $m/z = 687,28$  descrita na Figura 30. A partir de 30 V, o sinal de  $M^+$  desaparece e os sinais decorrentes da decomposição do catalisador ( $[HPCy_3]^+$  ou  $m/z = 281$ ) e da fragmentação do ligante, com por exemplo o sinal  $m/z = 97,09$  oriundo do grupamento imidazólio, se intensificam.

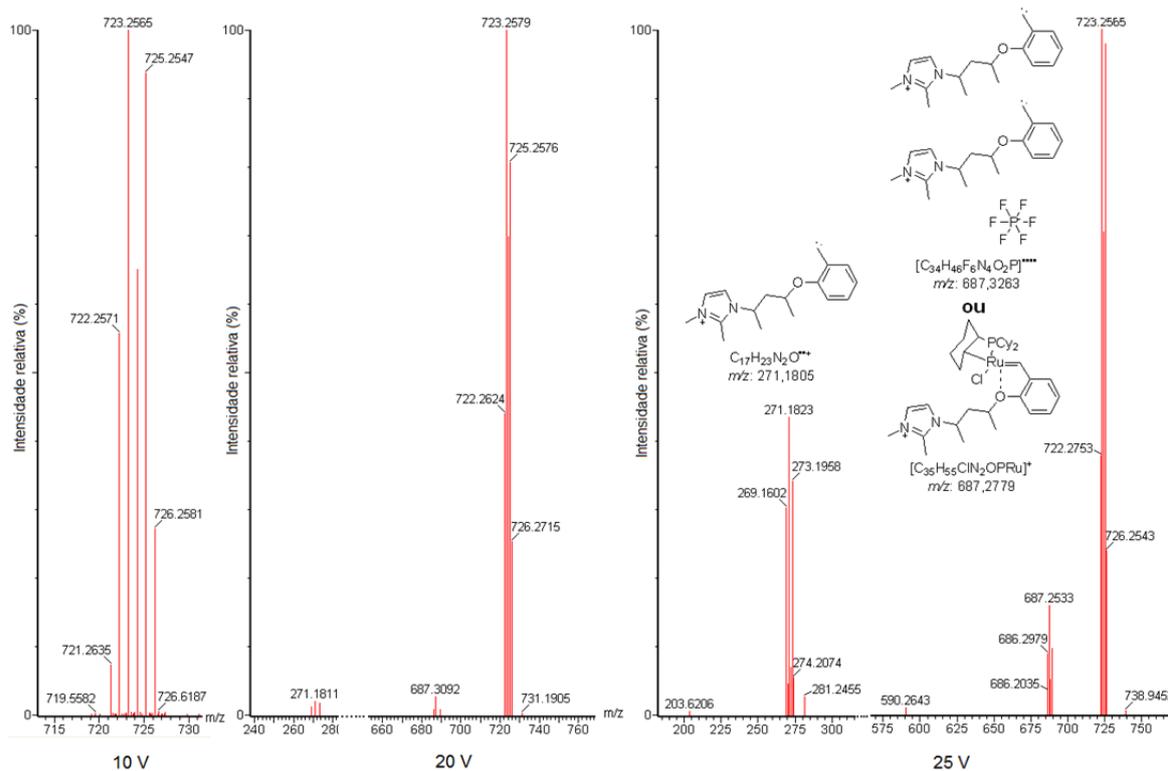
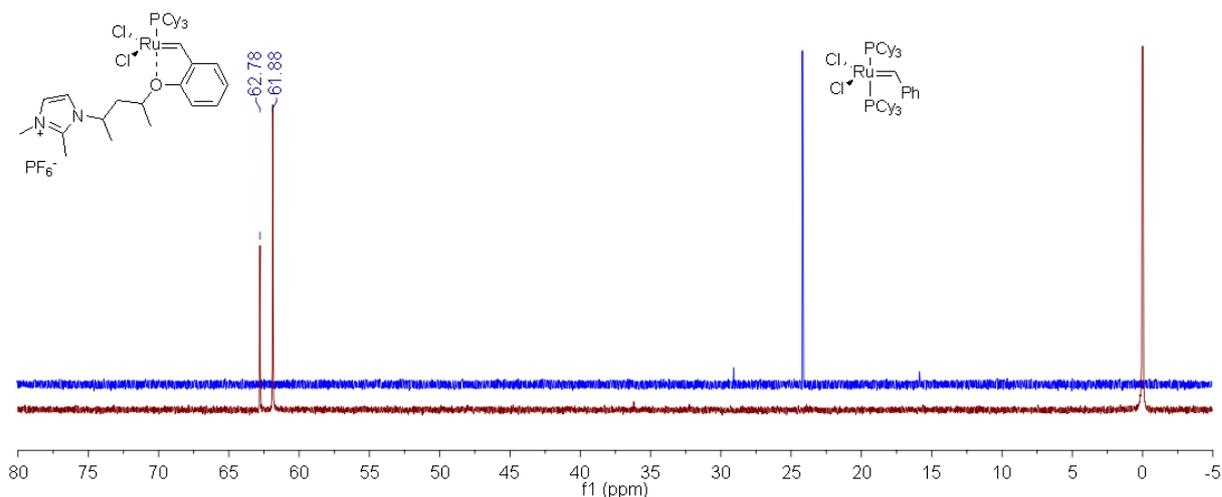


Figura 32. ESI-MS/MS do cátion do complexo 14.

### 5.2.1.3. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear – RMN

A Figura 33 apresenta o espectro de  $^{31}\text{P}$  RMN do complexo **14** e de seu precursor **2**. No espectro do complexo ionofílico **14** foi observado o completo desaparecimento do sinal de **2** e a presença de dois sinais, com deslocamentos químicos de 62,8 e 61,9 ppm. Acredita-se que estes sinais sejam decorrentes da utilização de um ligante composto por uma mistura racêmica (**L**). Consorti et al. (2009) também reportaram sinais duplos resultante de cada diaesterioisômero nos  $^1\text{H}$  RMN do ligante **L** e do complexo **15**. Os espectro de  $^1\text{H}$  RMN e  $^{13}\text{C}$  RMN do complexo **14** são apresentados nos Apêndices 2 e 3.

$^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  ppm 17,56 e 17,47 (d, 1 H), 7,77-7,50 (m, 3H), 7,25-7,04 (m, 3H), 5,01-4,88 (m, 1H), 4,77-4,63 (m, 1H), 3,79 (s, 3H), 2,65 e 2,67 (s, 3H), 2,35-2,27 (m, 2H), 2,16-2,03 (m, 6H), 1,91-1,68 (m, 18H), 1,58-1,53 (m, 3H), 1,36-1,18 (m, 12H).  $^{13}\text{C}$  RMN (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  ppm 152,4; 144,4; 144,1; 144,0; 143,8; 131,7; 131,0; 128,8; 126,7; 123,6; 123,3; 123,0; 117,3; 115,3; 114,6; 75,4; 54,0; 52,4; 52,2; 42,0; 36,3; 36,2; 36,1; 35,9; 35,6; 30,6; 30,5; 30,3; 29,6; 29,5; 27,9; 27,8; 26,4; 22,5; 21,6; 20,2; 20,1; 10,1; 10,0.  $^{31}\text{P}$  RMN (161 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  ppm 62,8, 61,9.



**Figura 33.** Espectro de  $^{31}\text{P}$  RMN do complexo **14** e de seu precursor **2** como referência.

### 5.2.2. Caracterização do Complexo Ionofílico (15)

O complexo **15** foi confirmado através da comparação do seu espectro de  $^1\text{H}$  RMN (Apêndice 4) com o espectro reportado por Consorti et al. (2009).

$^1\text{H}$  RMN (300 MHz, acetona- $d_6$ ):  $\delta$  ppm 16,59 e 16,45 (d, 1 H), 7,62-7,56 (m, 1 H), 7,55-7,50 (m, 1 H), 7,46-7,33 (m, 1H), 7,14-6,90 (m, 4 H), 6,87-,83 (m, 1 H), 6,82 e 6,66 (d, 2H), 5,25 e 4,68 (m, 1 H), 4,56 (m, 1 H), 4,07 (s, 4 H), 3,82 e 3,73 (s, 3, H), 2,67 (s, 3 H), 2,47-2,21 (m, 20 H), 1,29 e 1,09 (m, 6 H).

### 5.3. CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES UTILIZADOS NA PREPARAÇÃO DOS SILCS

Os suportes sólidos pré-tratados foram caracterizados conforme Tabela 8. A Sílica Aerosil 200 apresenta um diâmetro médio de partícula nanométrico e, por esta razão, uma elevada área superficial externa comparada aos demais suportes. A microscopia eletrônica de transmissão realizada na Sílica Aerosil (Apêndice 5) apresentou baixa resolução e aglomerados e não pode ser utilizada para a determinação do tamanho de suas partículas, mas mostrou-se qualitativamente coerente com o valor de 12 nm informado pelo fabricante. A Alumina Merck também possui elevada área superficial específica, entretanto, um maior diâmetro de partícula, o que caracteriza um material com elevada porosidade. Já a Celite 545 com diâmetro de partícula médio apresentou uma baixa área superficial comparada com os demais suportes devido à sua baixa porosidade. A composição superficial dos suportes foram determinadas por espectroscopia de energia dispersiva, conforme Apêndices 5, 6 e 7.

**Tabela 8.** Área Superficial específica e diâmetro médio das partículas dos suportes.

Suporte	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g) <sup>a</sup>	Diâmetro médio <sup>b</sup>
Sílica Aerosil 200	216 ± 1	12 nm <sup>c</sup>
Celite 545	5 ± 1	48 μm
Alumina 90	133 ± 1	110 μm

<sup>a</sup>Método BET, <sup>b</sup>Difratometria a laser, <sup>c</sup>Informado pelo fornecedor.

## 5.4. TESTES CATALÍTICOS

### 5.4.1. Testes Preliminares

O ponto de partida deste estudo foram as reações de etenólise do oleato de metila com os complexos comerciais de Grubbs (**2** e **3**) sem qualquer solvente. O complexo de Grubbs de segunda geração apresentou baixa seletividade para etenólise mesmo quando a pressão de eteno foi elevada de 8 para 20 bar (Entradas 1 e 2, Tabela 9). As razões pelas quais este catalisador apresenta maior seletividade para homometátese, mesmo a pressões de eteno relativamente elevadas, ainda são desconhecidas. O fato é que, quando são utilizados complexos contendo ligantes NHC, os TON de etenólise são menores em pelo menos uma ordem de grandeza do que os TON de homometátese de OM (KADYROV et al., 2012). Por outro lado, o complexo de Grubbs de primeira geração (**2**) apresentou alta seletividade para etenólise (> 93%, Entradas 3-6, Tabela 9). A diminuição da pressão de eteno de 20 para 4 bar (Entradas 3 e 4, Tabela 9) ocasionou uma pequena redução na conversão do OM, mas não reduziu a seletividade do sistema.

**Tabela 9.** Etenólise do oleato de metila com complexos de Grubbs (**2** e **3**).<sup>a</sup>

Entrada	Cat. / ppm	Conv. (%)	Rend <sub>H</sub> (%)	Rend <sub>E</sub> (%)	Sel <sub>E</sub> (%)	TON <sub>E</sub>
1 <sup>b</sup>	<b>3</b> / 1000	54	46	7	13	72
2	<b>3</b> / 1000	59	34	21	38	206
3	<b>2</b> / 1000	39 ± 1	< 1	38 ± 1	96 ± 1	377 ± 4
4 <sup>c</sup>	<b>2</b> / 1000	31 ± 3	< 1	30 ± 3	98 ± 2	304 ± 34
5	<b>2</b> / 85	25 ± 1	< 1	23 ± 1	93 ± 3	2677 ± 172
6	<b>2</b> / 45	16 ± 1	< 1	16 ± 1	95 ± 4	3284 ± 63

<sup>a</sup>Condições reacionais: substrato (1 g), catalisador (0,1 mol% Ru), 20 bar de eteno, 24 horas, 30 °C. <sup>b</sup>8 bar. <sup>c</sup>4 bar.

Estudos anteriores realizados por Burdett et al. (2004) com o complexo de Grubbs de primeira geração (**2**) mostraram similar seletividade (> 94%) e um aumento significativo no TON<sub>E</sub> de 127 para 10400 quando a concentração de catalisador foi reduzida de 5000 para 60 ppm (2 horas, 30 °C e 4 bar). O mesmo comportamento foi observado nas Entradas 3, 5 e 6 da Tabela 9, onde o TON<sub>E</sub> aumentou de 304 para 2677 com a redução da concentração de (**2**) de 1000 para 85 ppm e para 3284 com 45 ppm.

Embora Burdett et al. (2004) tenham reportado TON<sub>E</sub> de até 15400 (10 ppm) e Schrodi et al. (2008) de cerca de 5000 para os complexos de Grubbs e de Hoveyda de primeira geração (100 ppm, 40 °C e 10 bar), no presente trabalho o melhor valor de TON<sub>E</sub> para etenólise com o complexo (**2**) foi de 3284 (45 ppm - Entrada 6, Tabela 9). Acredita-se que não tenham sido obtidos maiores TON<sub>E</sub> devido à presença de traços de impurezas que envenenaram a espécie catalítica. Hidroperóxidos são a principal classe de impurezas que envenenam este tipo de sistema catalítico, principalmente quando são utilizadas concentrações de catalisador inferiores a 0,1 mol%, segundo Nickel et al. (2012).

A influência da pureza do substrato também foi estudada nas reações de butenólise do OM, nas quais, a tripla destilação do substrato influenciou positivamente a atividade catalítica, mesmo que nenhuma modificação tenha sido observada no <sup>1</sup>HRMN do material (PATEL et al., 2006). Portanto, no presente trabalho, optou-se preferencialmente pela concentração de 0,1 mol% de catalisador para minimizar erros experimentais relacionados a tal envenenamento e o desempenho dos sistemas catalíticos iônicos foi avaliado comparando-os aos catalisadores comerciais de Grubbs em iguais condições reacionais.

#### **5.4.2. Sistemas Bifásicos Líquido/Líquido**

Os primeiros testes catalíticos em sistemas com SILP foram realizados com o complexo (**15**) para o estudo da influência de três diferentes LIs nas reações de etenólise. Assim como os resultados reportados por Thurier et al. (2008), quando os sistemas SILP foram comparados com as reações monofásicas análogas (Entrada 2, Tabela 9 e Entrada 1, Tabela 10, por exemplo), verificou-se queda na atividade catalítica e na seletividade de etenólise. Acredita-se que a baixa solubilidade do substrato e do eteno na fase iônica e, problemas de transferência de massa ocasionados pela elevada viscosidade dos LI, sejam os principais responsáveis por estes resultados. Líquidos iônicos contendo o ânion NTf<sub>2</sub><sup>-</sup> apresentam maior solubilidade de eteno do que LIs contendo o ânion hexafluorofosfato (CAMPER et al., 2005; ZHANG et al., 2007). Entretanto, verificou-se que o aumento na concentração de eteno

decorrente da utilização de BMI.NTf<sub>2</sub>, ao invés de BMI.PF<sub>6</sub>, não foi suficiente para modificar significativamente a seletividade do sistema (Entradas 1 e 2, Tabela 10).

O cátion ramificado iPMI<sup>+</sup> foi utilizado com o objetivo de reduzir as interações do tipo Van der Waals entre as cadeias alquílicas do LI e, conseqüentemente, reduzir a viscosidade do LI, beneficiando a transferência de massa no SILP. No entanto, este efeito também não afetou a seletividade ou a conversão do sistema de forma pronunciada (comparação entre Entradas 1 e 3, Tabela 10). Por outro lado, as reações com o ânion hexafluorofosfato apresentaram conversões maiores do que a reação com o NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>. Este resultado concorda com os resultados reportados por Consorti et al. (2009) para sistemas bifásicos de RCM de diversos substratos em líquidos iônicos, que sugerem que o BMI.PF<sub>6</sub> possa atuar como estabilizante da espécie catalítica ativa. Sendo assim, o PF<sub>6</sub><sup>-</sup> foi selecionado para as demais reações.

**Tabela 10.** Etenólise em sistemas bifásicos SILP.<sup>a</sup>

Ent.	Cat.	L.I.	Conv. (%)	Rend <sub>H</sub> (%)	Rend <sub>E</sub> (%)	Sel <sub>E</sub> (%)	TON <sub>E</sub>
1	15	BMI.PF <sub>6</sub>	49	36	13	26	128
2	15	BMI.NTf <sub>2</sub>	40	31	9	23	89
3	15	iPMI.PF <sub>6</sub>	50	38	12	25	126
4 <sup>b</sup>	15	BMI.PF <sub>6</sub>	62	30	29	46	286
5 <sup>c</sup>	15	BMI.PF <sub>6</sub>	57	29	24	42	239
6	14	BMI.PF <sub>6</sub>	12 ± 2	< 1	12 ± 1	96 ± 3	117 ± 11
7 <sup>d</sup>	14	BMI.PF <sub>6</sub>	5	< 1	5	96	1045

<sup>a</sup>Condições reacionais: Substrato (1 g), catalisador (0,1 mol% Ru em 0,5 g de LI), 20 bar de eteno, 24 horas e 30 °C. <sup>b</sup>Substrato dissolvido em tolueno (1:1), <sup>c</sup>30 bar. <sup>d</sup>45 ppm.

Sabe-se que a adição de solventes orgânicos a LIs reduzem a viscosidade da mistura e exercem impacto sobre as propriedades de transporte e capacidade dos LIs de solubilização de gases (CIOCIRLAN; CROITORU; IULIAN, 2011; FENDT et al., 2011; LIU et al., 2003; WANG et al., 2003a; ZHOU; WANG; CHEN, 2006). O substrato foi então diluído na proporção mássica 1:1 em tolueno. Neste caso, um significativo incremento na conversão (passando de 49 para 62%) e na seletividade (de 26 para 46%) foi observado (Entradas 1 e 4, Tabela 10). Além disso, o aumento de pressão de eteno de 20 para 30 bar (Entrada 5, Tabela 10) também resultou em um significativo incremento na seletividade do sistema (42%). Com a utilização de co-solvente ou com o aumento da pressão, a seletividade e o TON<sub>E</sub> foram superiores aos obtidos com o complexo neutro análogo (**3**), a 20 bar. Estes resultados reforçam

a hipótese de que a conversão e, principalmente, a seletividade das reações de etenólise em sistemas SILP sejam limitadas pela baixa concentração relativa de eteno na fase catalítica, decorrente da baixa solubilidade dos substratos no LI e de problemas de transferência de massa.

Quando o complexo mais seletivo (**14**) foi utilizado em sistema bifásico, a seletividade para etenólise permaneceu elevada (> 95%) e apenas uma redução na conversão do oleato de metila foi observada. Nestas reações a conversão passou de 39 para 12% quando 1000 ppm de catalisador foi utilizado (comparação entre Entrada 6, Tabela 10 e Entrada 3, Tabela 9), e de 16 para 5% quando 45 ppm de catalisador foi empregado (Entrada 7, Tabela 10 e Entrada 6, Tabela 9).

#### **5.4.3. Catalisadores Suportados SILC**

Os catalisadores SILC foram elaborados com três diferentes sólidos e avaliados conforme Tabela 11. O objetivo da utilização dos SILC foi reduzir os problemas de transferência de massa encontrados nos sistemas SILP, sem a necessidade da utilização de solventes ou de pressões mais elevadas, através da dispersão da espécie catalítica em toda a área superficial dos suportes. O desempenho dos sistemas com Celite 545 e com Alumina 90 foi o mesmo, apesar da área superficial específica da alumina ser mais de vinte vezes superior a da celite (Entradas 1 e 2, Tabela 11). Por outro lado, a utilização da Sílica Aerosil 200 resultou em um incremento significativo da atividade catalítica, de  $TON_E = 102$  para  $TON_E = 181$  (comparação entre Entradas 2 e 3, Tabela 11). A seletividade para etenólise não sofreu influência do suporte utilizado.

Estes resultados sugerem que os poros da Alumina Merck 90 são muito pequenos para a dispersão do catalisador no seu interior e/ou para a difusão dos reagentes e produtos reacionais. Por outro lado, a elevada área superficial externa da Sílica Aerosil 200, resultante de um tamanho de partícula muito pequeno (12 nm), beneficiou o sistema. Por estas razões a Sílica Aerosil 200 mostrou-se a alternativa mais promissora para a elaboração destes catalisadores.

**Tabela 11.** Etenólise do OM em SILC com diferentes suportes.<sup>a</sup>

Ent.	Cat.	Conv. (%)	Rend <sub>H</sub> (%)	Rend <sub>E</sub> (%)	Sel <sub>E</sub> (%)	TON <sub>E</sub>
1	SILC-14.C-1	10	< 1	9	91	89
2	SILC-14.A-1	11	< 1	10	92	102
3	SILC-14.S-1	20	< 1	18	91	181

<sup>a</sup>Condições reacionais: Substrato (1 g), complexo **14** (0,1 mol% Ru), 20 bar de eteno, 24 horas e 30 °C.

O efeito da quantidade de LI utilizado na elaboração dos catalisadores SILC foi estudado conforme apresentado na Tabela 12. Observou-se um significativo incremento no TON<sub>E</sub> (de 181 para 381) quando a proporção LI:Suporte utilizado passou de 1:1 para 2:1 (Entrada 3, Tabela 11 e Entrada 1, Tabela 12). Quando se utilizou uma proporção de 3:1, nenhuma melhora foi observada e o catalisador passou a apresentar uma aparência pastosa (Entrada 2, Tabela 12).

Os efeitos da substituição do cátion do LI em sistemas SILC mostraram-se significativos, ao contrário do que foi observado em sistemas SILP. O rendimento de etenólise passou de 38 para 49% quando o iPMI.PF<sub>6</sub> foi utilizado (Entradas 3 e 4, Tabela 12). Por outro lado, quando a quantidade de complexo foi reduzida para 45 ppm o TON<sub>E</sub> (2350) foi inferior ao obtido em sistema análogo não iônico (TON<sub>E</sub> = 3284, sugerindo a presença de algum veneno no LI ou no suporte (Entrada 4, Tabela 12 e Entrada 6, Tabela 9).

**Tabela 12.** Influência da razão LI/Suporte na etenólise do OM com **14**.<sup>a</sup>

Ent.	Cat.	Conv. (%)	Rend <sub>H</sub> (%)	Rend <sub>E</sub> (%)	Sel <sub>E</sub> (%)	TON <sub>E</sub>
1	SILC-14.S-2	42	< 1	38	90	381
2	SILC-14.S-3	43	< 1	39	90	387
3	SILC-14.S-2 <sup>i</sup>	52	< 1	49	93	491
4 <sup>b</sup>	SILC-14.S-2 <sup>i</sup>	11 ± 1	< 1	10 ± 1	94 ± 1	2350 ± 244

<sup>a</sup>Condições reacionais: Substrato (1 g), complexo **14** (0,1 mol% Ru), 20 bar de eteno, 24 horas e 30 °C. <sup>b</sup>45 ppm.

O catalisador SILC com o complexo menos seletivo (**15**) foi utilizado para o estudo do efeito da diluição do substrato em tolueno e do aumento da pressão de eteno em sistemas suportados, conforme Tabela 13. O desempenho do catalisador SILC-15.S-1 (TON<sub>E</sub> = 369) foi superior ao que foi obtido em sistemas monofásicos (TON<sub>E</sub> = 206) e em sistemas com SILP (TON<sub>E</sub> = 128) nas mesmas condições (Entrada 2, Tabela 9; Entrada 1, Tabela 10 e

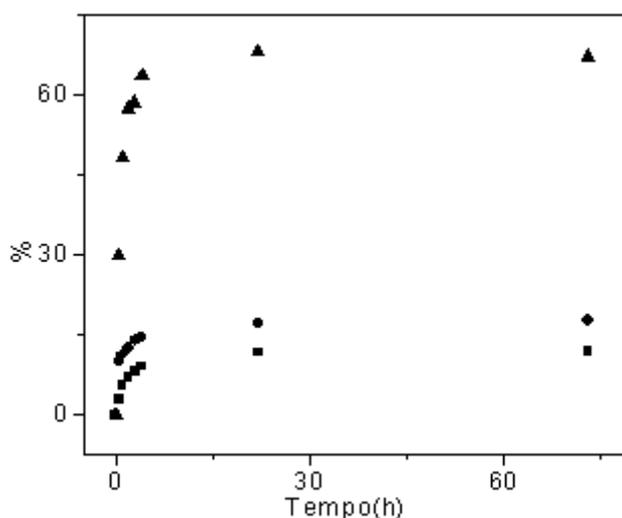
Entrada 1, Tabela 13). A elevação da pressão não influenciou o desempenho do catalisador de forma significativa e, ao contrário do que foi observado em sistemas SILP, a diluição do substrato com tolueno ocasionou um decréscimo na conversão do OM (Entradas 1, 2 e 3, Tabela 13).

**Tabela 13.** Etenólise do OM em SILC com complexo **15**.<sup>a</sup>

Ent.	Cat.	Conv. (%)	Rend <sub>H</sub> (%)	Rend <sub>E</sub> (%)	Sel <sub>E</sub> (%)	TON <sub>E</sub>
1	SILC-15.S-1	84	19	37	44	369
2 <sup>b</sup>	SILC-15.S-1	82	17	35	43	353
3 <sup>c</sup>	SILC-15.S-1	51	26	19	42	190

<sup>a</sup>Condições reacionais: Substrato (1 g), complexo **15** (0,1 mol% Ru), 20 bar de eteno, 24 horas e 30 °C. <sup>b</sup>30 bar, <sup>c</sup>Substrato dissolvido em tolueno (1:1)

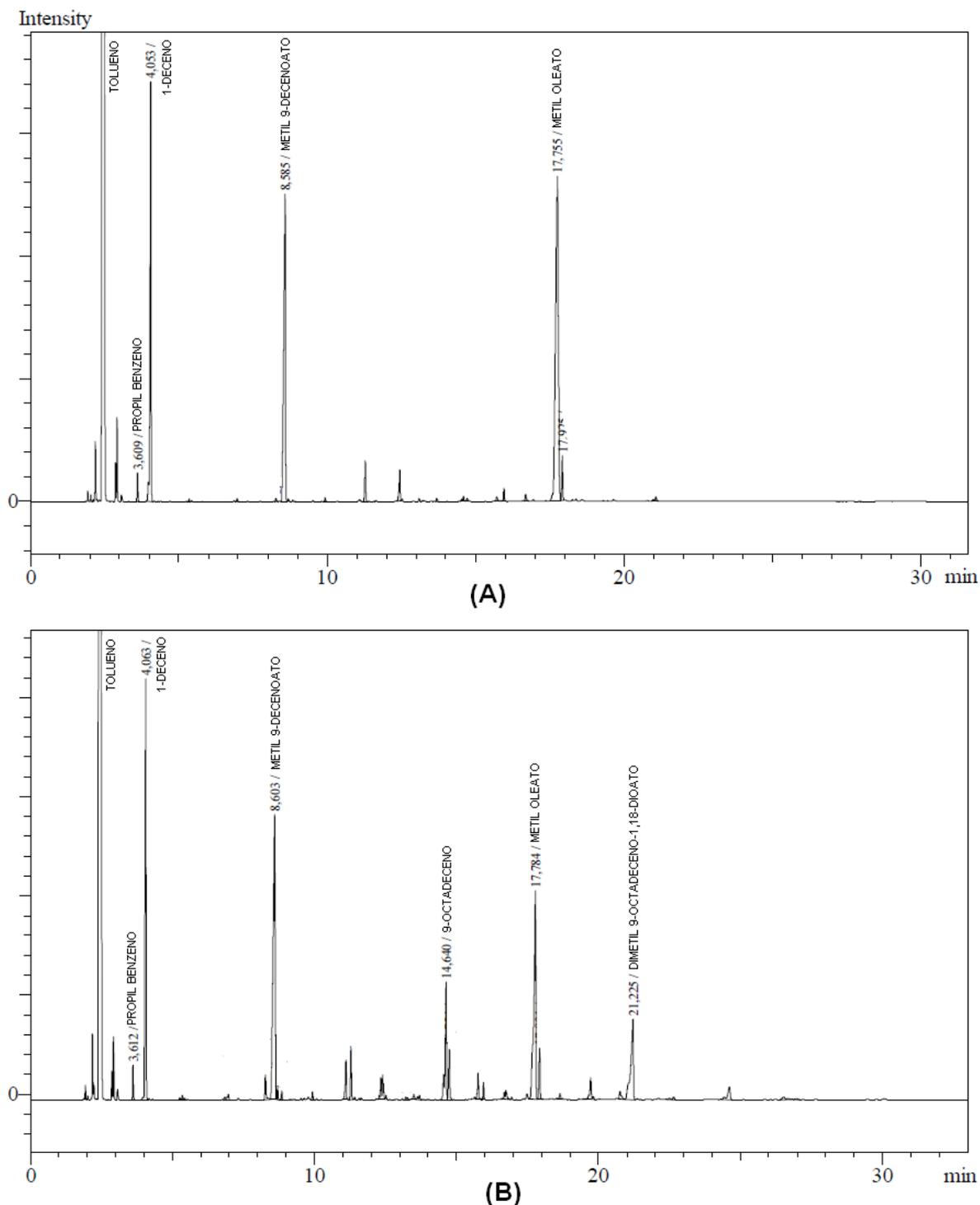
Na Figura 34, são apresentados o rendimento, conversão e a seletividade do catalisador SILC-15.S-1 em função do tempo. Observa-se maior atividade catalítica nas primeiras seis horas da reação e um patamar após 24 horas, indicando a desativação do catalisador ou que o equilíbrio termodinâmico foi alcançado.



**Figura 34.** Condição reacional: Substrato padrão (3,5 g), SILC-15.S-1 (0,04 mol% Ru) (▲) Conversão, (■) rendimento de etenólise e (●) Seletividade de etenólise.

Em todos os sistemas estudados foram observados isômeros provenientes da migração da ligação dupla, e seus produtos de metátese. A isomerização de ligações duplas por espécies de Ru, oriundas da decomposição do catalisador ou por impurezas residuais de sua síntese, é relatada em diversos sistemas de metátese (BOURGEOIS et al., 2002; COURCHAY et al., 2006; FÜRSTNER et al., 2001; HONG et al., 2005; LEHMAN et al., 2003). No presente

trabalho, as causas pelas quais alguns sistemas apresentaram maior quantidade de produtos de isomerização do que outros não foram elucidadas. Na Figura 35 são apresentados cromatogramas típicos das etenólises com os catalisadores **14** e **15**. Estão presentes na mistura reacional, o OM não reagido, o solvente utilizado na cromatografia, os produtos de etenólise e de homometátese e os produtos de isomerização não caracterizados.



**Figura 35.** Cromatogramas típicos de etenólise do oleato de metila. (A) complexo **14** e (B) complexo **15**. Condições reacionais Entrada 3, Tabela 12 e Entrada 1, Tabela 13.

---

## 6. CONCLUSÕES

No presente trabalho, dois complexos ionofílicos (**14** e **15**) foram preparados a partir dos catalisadores de Grubbs de primeira e segunda geração. Estes complexos foram utilizados para a preparação de SILPs e SILCs e aplicados na etenólise do oleato de metila. Analogamente aos seus precursores, o complexo **14**, reportado pela primeira vez neste trabalho, apresentou elevada seletividade para etenólise (> 93%), enquanto que o complexo **15** catalisou preferencialmente homometátese.

A influência do ânion do LI na atividade catalítica do complexo **15** foi estudada em sistemas bifásicos de etenólise com SILPs, onde os melhores resultados foram obtidos com o ânion hexafluorofosfato. Estes sistemas apresentaram baixas conversões, provavelmente relacionadas a problemas de transferência de massa entre a fase iônica e a fase orgânica contendo o substrato.

O aspecto mais relevante deste estudo foi a dispersão dos complexos catalíticos ionofílicos em suportes sólidos através de uma fina camada de LI (catalisadores tipo SILC). Esta estratégia é, até onde se tem conhecimento, inédita para sistemas de etenólise do OM e mostrou-se eficiente para a solução dos problemas de transferência de massa dos sistemas bifásicos SILP/OM.

A atividade catalítica dos SILCs foi modelada por mudanças no cátion do LI, no tipo de suporte e na razão mássica LI/suporte utilizados para a preparação desses catalisadores. Os melhores resultados foram obtidos pelo catalisador SILC-14.S-2<sup>i</sup> preparado com a razão 1:2 de iPMI.PF<sub>6</sub>/Sílica Aerosil. A atividade catalítica deste catalisador (TON = 491) foi maior do que a obtida pelo complexo **14** em sistema bifásico SILP (TON = 117) e pelo seu análogo não iônico **2** (TON = 377).

---

## 7. REFERÊNCIAS

ANASTAS, P. T.; KIRCHHOFF, M. M. Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, n. 9, p. 686–694, 2002.

ANDERSON, D. R.; UNG, T.; MKRTUMYAN, G.; BERTRAND, G.; GRUBBS, R. H.; SCHRODI, Y. Kinetic Selectivity of Olefin Metathesis Catalysts Bearing Cyclic (Alkyl)(Amino)Carbenes. **Organometallics**, v. 27, n. 4, p. 563–566, 2008.

ANDERSON, J. L.; ARMSTRONG, D. W. High-Stability Ionic Liquids. A New Class of Stationary Phases for Gas Chromatography. **Analytical Chemistry**, v. 75, n. 18, p. 4851–4858, 2003.

ANDERSON, W. A.; MERCKLING, N. G. **Polymeric bicyclo-(2, 2, 1)-2-heptene**, US2721189, 1955.

AUDIC, N.; CLAVIER, H.; MAUDUIT, M.; GUILLEMIN, J. An ionic liquid-supported ruthenium carbene complex: a robust and recyclable catalyst for ring-closing olefin metathesis in ionic liquids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 31, p. 9248–9249, 2003.

BAIBICH, I. M.; GREGÓRIO, J. R. Metátese catalítica de olefinas. **Química Nova**, v. 16, n. 2, p. 120–129, 1993.

BANKS, R. L.; BAILEY, G. C. Olefin Disproportionation. A New Catalytic Process. **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 3, n. 3, p. 170–173, 1964.

BAUDOUX, J.; PERRIGAUD, K.; MADEC, P.; GAUMONT, A.; DEZ, I. Development of new SILP catalysts using chitosan as support. **Green Chemistry**, v. 9, n. 12, p. 1346–1351, 2007.

BLACKWELL, H. E.; O'LEARY, D. J.; CHATTERJEE, A. K.; WASHENFELDER, R. A.; BUSSMANN, D. A.; GRUBBS, R. H. New Approaches to Olefin Cross-Metathesis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 1, p. 58–71, 2000.

BOURGEOIS, D.; PANCAZI, A.; NOLAN, S. P.; PRUNET, J. The  $\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)(\text{IMes})\text{Ru}(=\text{CHPh})$  catalyst: olefin metathesis versus olefin isomerization. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 643, p. 247–252, 2002.

BROOKHART, M.; GREEN, M. L. H.; PARKIN, G. Agostic interactions in transition metal compounds. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 104, n. 17, p. 6908–6914, 2007.

BURDETT, K. A.; HARRIS, L. D.; MARGL, P.; MAUGHON, B. R.; MOKHTAR-ZADEH, T.; SAUCIER, P. C.; WASSERMAN, E. P. Renewable Monomer Feedstocks via Olefin Metathesis: Fundamental Mechanistic Studies of Methyl Oleate Ethenolysis with the First-Generation Grubbs Catalyst. **Organometallics**, v. 23, n. 9, p. 2027–2047, 2004.

BUZZEO, M. C.; EVANS, R. G.; COMPTON, R. G. Non-haloaluminate room-temperature ionic liquids in electrochemistry--a review. **Chemphyschem: a European journal of chemical physics and physical chemistry**, v. 5, n. 8, p. 1106–1120, 2004.

CALDERON, N.; CHEN, H. Y.; SCOTT, K. W. Olefin metathesis - A novel reaction for skeletal transformations of unsaturated hydrocarbons. **Tetrahedron Letters**, v. 8, n. 34, p. 3327–3329, 1967.

CAMPER, D.; BECKER, C.; KOVAL, C.; NOBLE, R. Diffusion and Solubility Measurements in Room Temperature Ionic Liquids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 1, p. 445–450, 2005.

CASEY, C. P.; BURKHARDT, T. J. Reactions of (diphenylcarbene)pentacarbonyltungsten(0) with alkenes. Role of metal-carbene complexes in cyclopropanation and olefin metathesis reactions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 96, n. 25, p. 7808–7809, 1974.

CASSOL, C. C.; EBELING, G.; FERRERA, B.; DUPONT, J. A Simple and Practical Method for the Preparation and Purity Determination of Halide-Free Imidazolium Ionic Liquids. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 348, n. 1-2, p. 243–248, 2006.

CHEUNG, W.; CHIU, W.; YI, X.; ZHANG, Q.; WILLIAMS, I.; LEUNG, W. Formation of a Ruthenium(II) Dicyclohexyl( $\eta^2$ -cyclohex-3-enyl)phosphine Hydride Complex from an Alkylidene Precursor. **Organometallics**, v. 29, n. 8, p. 1981–1984, 2010.

- CHIKKALI, S.; MECKING, S. Refining of plant oils to chemicals by olefin metathesis. **Angewandte Chemie (International ed. in English)**, v. 51, n. 24, p. 5802–5808, 2012.
- CHISHOLM, D. M.; MCINDOE, J. S. Charged ligands for catalyst immobilisation and analysis. **Dalton transactions**, n. 30, p. 3933–3945, 2008.
- CIOCIRLAN, O.; CROITORU, O.; IULIAN, O. Densities and Viscosities for Binary Mixtures of 1-Butyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquid with Molecular Solvents. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 56, n. 4, p. 1526–1534, 2011.
- CLAVIER, H.; AUDIC, N.; MAUDUIT, M.; GUILLEMIN, J. Ring-closing metathesis in biphasic BMI.PF<sub>6</sub> ionic liquid/toluene medium: a powerful recyclable and environmentally friendly process. **Chemical Communications**, n. 20, p. 2282–2283, 2004.
- CONSORTI, C.S.; SOUZA, R. F. DUPONT, J. Líquidos Iônicos Contendo o Cátion Dialquilimidazólio: Estrutura, Propriedades Físico-químicas e Comportamento em Solução. **Química Nova**, Vol. 24, Nº 6, 830-837, 2001.
- CONSORTI, C. S.; AYDOS, G. L. P.; EBELING, G.; DUPONT, J. Ionophilic Phosphines: Versatile Ligands for Ionic Liquid Biphasic Catalysis. **Organic Letters**, v. 10, n. 2, p. 237–240, 2008.
- CONSORTI, C. S.; AYDOS, G. L. P.; EBELING, G.; DUPONT, J. On the Immobilization of Ruthenium Metathesis Catalysts in Imidazolium Ionic Liquids. **Organometallics**, v. 28, n. 15, p. 4527–4533, 2009.
- COPÉRET, C.; BASSET, J.-M. Strategies to Immobilize Well-Defined Olefin Metathesis Catalysts: Supported Homogeneous Catalysis vs. Surface Organometallic Chemistry. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 349, n. 1-2, p. 78–92, 2007.
- COURCHAY, F. C.; SWOREN, J. C.; GHIVIRIGA, I.; ABOUD, K. A.; WAGENER, K. B. Understanding Structural Isomerization during Ruthenium-Catalyzed Olefin Metathesis: A Deuterium Labeling Study. **Organometallics**, v. 25, n. 26, p. 6074–6086, 2006.
- ESTERUELAS, M. A.; LÓPEZ, A. M.; OLIVÁN, M. Osmium–carbon double bonds: Formation and reactions. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 251, n. 5, p. 795–840, 2007.

- DA COSTA, R. C.; GLADYSZ, J. A. Syntheses and Reactivity of Analogues of Grubbs' Second Generation Metathesis Catalyst with Fluorous Phosphines: A New Phase-Transfer Strategy for Catalyst Activation. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 349, n. 1-2, p. 243–254, 2007.
- DE SOUZA, R. F.; PADILHA, J. C.; GONÇALVES, R. S.; DUPONT, J. Room temperature dialkylimidazolium ionic liquid-based fuel cells. **Electrochemistry Communications**, v. 5, p. 728–731, 2003.
- DEL POZO, C.; CORMA, A.; IGLESIAS, M.; SÁNCHEZ, F. Recyclable mesoporous silica-supported chiral ruthenium-(NHC)NN-pincer catalysts for asymmetric reactions. **Green Chemistry**, v. 13, n. 9, p. 2471–2481, 2011.
- DUPONT, J. On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, n. 3, p. 341–350, 2004.
- DUPONT, J. From molten salts to ionic liquids: a “nano” journey. **Accounts of chemical research**, v. 44, n. 11, p. 1223–1231, 2011.
- DUPONT, J.; DE SOUZA, R. F.; SUAREZ, P. A. Z. Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 102, n. 10, p. 3667–3692, 2002.
- DUQUE, R.; ÖCHSNER, E.; CLAVIER, H.; CAIJO, F.; NOLAN, S. P.; MAUDUIT, M.; COLE-HAMILTON, D. J. Continuous flow homogeneous alkene metathesis with built-in catalyst separation. **Green Chemistry**, v. 13, n. 5, p. 1187–1195, 2011.
- FARRIS, R. D. Methyl esters in the fatty acid industry. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 56, n. 11, p. 770A–773A, 1979.
- FENDT, S.; PADMANABHAN, S.; BLANCH, H. W.; PRAUSNITZ, J. M. Viscosities of Acetate or Chloride-Based Ionic Liquids and Some of Their Mixtures with Water or Other Common Solvents. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 56, n. 1, p. 31–34, 2011.
- FRANZOI, A. C.; BRONDANI, D.; ZAPP, E.; MOCCELINI, S. K.; FERNANDES, S. C.; VIEIRA, I. C. Incorporação de Líquidos Iônicos e Nanopartículas Metálicas na Construção de Sensores Eletroquímicos. **Química Nova**, v. 34, n. 6, p. 1042–1050, 2011.

FRENZEL, U.; NUYKEN, O. Ruthenium-based metathesis initiators: Development and use in ring-opening metathesis polymerization. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 40, n. 17, p. 2895–2916, 2002.

FÜRSTNER, A.; ACKERMANN, L.; GABOR, B.; GODDARD, R.; LEHMANN, C. W.; MYNOTT, R.; STELZER, F.; THIEL, O. R. Comparative investigation of ruthenium-based metathesis catalysts bearing N-heterocyclic carbene (NHC) ligands. **Chemistry**, v. 7, n. 15, p. 3236–3253, 2001.

GARBER, S. B.; KINGSBURY, J. S.; GRAY, B. L.; HOVEYDA, A. H. Efficient and Recyclable Monomeric and Dendritic Ru-Based Metathesis Catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 34, p. 8168–8179, 2000.

GARDIAIS, J. F.; Manuel Pratique de Chromatographie en Phase Gazeuse. p. 68–70, 1982.

GROSS, J. H. **Mass Spectrometry**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011. p. 281–282.

GRUBBS, R. H. The Development of Functional Group Tolerant Romp Catalysts. **Journal of Macromolecular Science, Part A**, v. 31, n. 11, p. 1829–1933, 1994.

GRUBBS, R. H. **Handbook of Metathesis**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2003.

GRUBBS, R. H.; BURK, P. L.; CARR, D. D. Mechanism of the olefin metathesis reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 97, n. 11, p. 3265–3267, 1975.

GRUBBS, R.; TUMAS, W. Polymer synthesis and organotransition metal chemistry. **Science**, v. 243, n. 4893, p. 907–915, 1989.

GU, Y.; OGAWA, C.; KOBAYASHI, J.; MORI, Y.; KOBAYASHI, S. A heterogeneous silica-supported scandium/ionic liquid catalyst system for organic reactions in water. **Angewandte Chemie (International ed. in English)**, v. 45, n. 43, p. 7217–7220, 2006.

HAGIWARA, H.; SUGAWARA, Y.; ISOBE, K.; HOSHI, T.; SUZUKI, T. Immobilization of Pd(OAc)<sub>2</sub> in ionic liquid on silica: application to sustainable Mizoroki-Heck reaction. **Organic letters**, v. 6, n. 14, p. 2325–2328, 2004.

HAGIWARA, H.; KO, K. H.; HOSHI, T.; SUZUKI, T. Supported ionic liquid catalyst (Pd-SILC) for highly efficient and recyclable Suzuki-Miyaura reaction. **Chemical Communications**, n. 27, p. 2838–2840, 2007.

HAGIWARA, H.; NAOTARO, O.; TAKASHI, H.; TOSHIO, S. Immobilization of Grubbs Catalyst as Supported Ionic Liquid Catalyst (Ru-SILC). **Synlett**, n. 12, p. 1813–1816, 2008.

HÄLLER, L. J. L.; PAGE, M. J.; MACGREGOR, S. A.; MAHON, M. F.; WHITTLESEY, M. K. Activation of an alkyl C-H bond geminal to an agostic interaction: an unusual mode of base-induced C-H activation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 13, p. 4604–4605, 2009.

HALLGRIN, B.; RYHAGE, R.; STENHAGEN, E. The Mass Spectra of Methyl Oleate, Methyl Linoleate, and Methyl Linolenate. **Acta Chem. Scand.**, v. 13, n. 4, p. 845–847, 1959.

HÉRRISON, J. L. P.; CHAUVIN, Y. Catalyse de transformation des oléfines par les complexes du tungstène. II. Télomérisation des oléfines cycliques en présence d'oléfines acycliques. **Die Makromolekulare Chemie**, v. 141, n. 1, p. 161–176, 1971.

HONG, S. H.; SANDERS, D. P.; LEE, C. W.; GRUBBS, R. H. Prevention of undesirable isomerization during olefin metathesis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 49, p. 17160–17161, 2005.

KADYROV, R.; AZAP, C.; WEIDLICH, S.; WOLF, D. Robust and Selective Metathesis Catalysts for Oleochemical Applications. **Topics in Catalysis**, v. 55, n. 7-10, p. 538–542, 2012.

KARIMI, B.; ENDERS, D. New N-heterocyclic carbene palladium complex/ionic liquid matrix immobilized on silica: application as recoverable catalyst for the Heck reaction. **Organic letters**, v. 8, n. 6, p. 1237–1240, 2006.

KATZ, T. J.; LEE, S. J.; ACTON, N. Stereospecific polymerizations of cycloalkenes induced by a metal-carbene. **Tetrahedron Letters**, v. 17, n. 47, p. 4247–4250, 1976.

KATZ, T. J.; MCGINNIS, J. Mechanism of the olefin metathesis reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 97, n. 6, p. 1592–1594, 1975.

KERAANI, A.; RABILLER-BAUDRY, M.; FISCHMEISTER, C.; BRUNEAU, C. Immobilisation of an ionically tagged Hoveyda catalyst on a supported ionic liquid membrane: An innovative approach for metathesis reactions in a catalytic membrane reactor. **Catalysis Today**, v. 156, n. 3, p. 268–275, 2010.

KINGSBURY, J. S.; HARRITY, J. P. A.; BONITATEBUS, P. J.; HOVEYDA, A. H. A Recyclable Ru-Based Metathesis Catalyst. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, n. 4, p. 791–799, 1999.

LEHMAN, S. E.; SCHWENDEMAN, J. E.; O'DONNELL, P. M.; WAGENER, K. B. Olefin isomerization promoted by olefin metathesis catalysts. **Inorganica Chimica Acta**, v. 345, p. 190–198, 2003.

LEI, Z.; DAI, C.; CHEN, B. Gas Solubility in Ionic Liquids. **Chemical reviews**, v. 114, p. 1289–1326, 2014.

LIMA, S. P. **Metátese de Olefinas com Óleos Vegetais: Uma Estratégia para o Desenvolvimento de Biorrefinarias**, Dissertação de mestrado, PPGQ-UFRGS, , 2011.

LIU, Z.; WU, W.; HAN, B.; DONG, Z.; ZHAO, G.; WANG, J. JIANG, T.; YANG, G. Study on the phase behaviors, viscosities, and thermodynamic properties of CO<sub>2</sub>/[C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>]/methanol system at elevated pressures. **Chemistry**, v. 9, n. 16, p. 3897–3903, 2003.

LOZANO, P.; DIEGO, T.; CARRIÉ, D.; VAULTIER, M.; IBORRA, J. L. Lipase catalysis in ionic liquids and supercritical carbon dioxide at 150 °C. **Biotechnology progress**, v. 19, n. 2, p. 380–382, 2008.

LYSENKO, Z.; MAUGHON, B. R.; MOKHTAR-ZADEH, T.; TULCHINSKY, M. L. Stability of the first-generation Grubbs metathesis catalyst in a continuous flow reactor. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 691, p. 5197–5203, 2006.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, n. 1, p. 1–15, 1999.

MCLAFFERTY, F. W. Mass Spectrometric Analysis. Molecular Rearrangements. **Analytical Chemistry**, v. 31, n. 1, p. 82–87, 1959.

MEHER, L. C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, n. 3, p. 248–268, 2006.

MEHNERT, C. P.; COOK, R. A.; DISPENSIERE, N. C.; AFEWORKI, M. Supported Ionic Liquid Catalysis – A New Concept for Homogeneous Hydroformylation Catalysis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 44, p. 12932–12933, 2002.

MEYER, W. H.; RADEBE, M.M. D.; SERFONTEIN, D. W.; RAMDHANI, U.; TOIT, M.; NICOLAIDES, C. P. Homogeneous metathesis for the production of propene from butene. **Applied Catalysis A: General**, v. 340, n. 2, p. 236–241, 2008.

MICHELOTTI, F. W.; KEAVENEY, W. P. Coordinated polymerization of the bicyclo-[2.2.1]-heptene-2 ring system (norbornene) in polar media. **Journal of Polymer Science Part A: General Papers**, v. 3, n. 3, p. 895–905, 1965.

MOL, J. C. Olefin metathesis over supported rhenium oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 51, n. 2, p. 289–299, 1999.

MOL, J. C. Industrial applications of olefin metathesis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 213, n. 1, p. 39, 2004.

NGUYEN, S. T.; JOHNSON, L. K.; GRUBBS, R. H. Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene by a Group VIII carbene complex in protic media. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, n. 10, p. 3974–3975, 1992.

NIBBERING, N. M. M. The McLafferty rearrangement: a personal recollection. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, v. 15, n. 7, p. 956–958, 2004.

NICKEL, A.; UNG, T.; MKRTUMYAN, G.; UY, J.; LEE, C. W.; STOIANOVA, D.; PAPAZIAN, J. WEI, W.; MALLARI, A.; SCHRODI, Y.; PEDERSON, R. L. A Highly Efficient Olefin Metathesis Process for the Synthesis of Terminal Alkenes from Fatty Acid Esters. **Topics in Catalysis**, v. 55, n. 7-10, p. 518–523, 2012.

NIST. **9-Octadecene**. Disponível em:

<<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7206259&Mask=200#Mass-Spec>>. Acesso em: 20 jan. 2014.

- OTERA, J. Transesterification. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 4, p. 1449–1470, 1993.
- PARK, C. P.; WINGERDEN, M. M. V.; HAN, S.; KIM, D.; GRUBBS, R. H. Low Pressure Ethenolysis of Renewable Methyl Oleate in a Microchemical System. **Organic Letters**, v. 13, n. 9, p. 2398–2401, 2011.
- PARK, J.; UENO, K.; TACHIKAWA, N.; DOKKO, K.; WATANABE, M. Ionic Liquid Electrolytes for Lithium–Sulfur Batteries. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 40, p. 20531–20541, 2013.
- PATEL, J.; MUJGINOVIC, S. JACKSON, W. R.; ROBINSON, A. J.; SERELIS, A. K.; SUCH, C. High conversion and productive catalyst turnovers in cross-metathesis reactions of natural oils with 2-butene. **Green Chemistry**, v. 8, n. 5, p. 450–454, 2006.
- RINEHART, R. E.; SMITH, H. P. The emulsion polymerization of the norbornene ring system catalyzed by noble metal compounds. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters**, v. 3, n. 12, p. 1049–1052, 1965.
- SCHOLL, M.; DING, S.; LEE, C. W.; GRUBBS, R. H. Synthesis and Activity of a New Generation of Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts Coordinated with 1,3-Dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene Ligands. **Organic Letters**, v. 1, n. 6, p. 953–956, 1999.
- SCHROCK, R. R. High-oxidation-state molybdenum and tungsten alkylidyne complexes. **Accounts of Chemical Research**, v. 19, n. 11, p. 342–348, 1986.
- SCHROCK, R. R.; MURDZEK, J. S.; BAZAN, G. C.; ROBBINS, J.; DIMARE, M.; O'REGAN, M. Synthesis of molybdenum imido alkylidene complexes and some reactions involving acyclic olefins. **Journal of the American Chemical Society**, v. 112, n. 10, p. 3875–3886, 1990.
- SCHROCK, R. R. Multiple metal-carbon bonds for catalytic metathesis reactions (Nobel Lecture). **Angewandte Chemie (International ed. in English)**, v. 45, n. 23, p. 3748–59, 2006.
- SCHRODI, Y.; UNG, T.; VARGAS, A.; MKRTUMYAN, G.; LEE, C. W.; CHAMPAGNE, T. M.; PEDERSON, R. L.; HONG, S. H. Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts for the

Ethenolysis of Renewable Feedstocks. **CLEAN - Soil, Air, Water**, v. 36, n. 8, p. 669–673, 2008.

SCHRODI, Y.; PEDERSON, R. L.; KAIDO, H.; TUPY, M. J. **Synthesis of terminal alkenes from internal alkenes via olefin metathesis**, Elevance Renewable Sciences, Inc., 2013.

SCHWAB, P.; GRUBBS, R. H.; ZILLER, J. W. Synthesis and Applications of  $\text{RuCl}_2(\text{=CHR})(\text{PR}_3)_2$ : The Influence of the Alkylidene Moiety on Metathesis Activity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 118, n. 1, p. 100–110, 1996.

SEDDON, K. R.; STARK, A.; TORRES, M. Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. **Pure and Applied Chemistry**, v. 72, n. 12, p. 2275–2287, 2000.

SERRANO, LÓPEZ, R.; FRADERA, J.; CUESTA, LÓPEZ, S. Molten salts database for energy applications. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 73, p. 87–102, 2013.

SLEDŹ, P.; MAUDUIT, M.; GRELA, K. Olefin metathesis in ionic liquids. **Chemical Society reviews**, v. 37, n. 11, p. 2433–42, 2008.

THOMAS, R. M.; KEITZ, B. K.; CHAMPAGNE, T. M.; GRUBBS, R. H. Highly Selective Ruthenium Metathesis Catalysts for Ethenolysis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 19, p. 7490–7496, 2011.

THURIER, C.; FISCHMEISTER, C.; BRUNEAU, C.; OLIVIER-BOURBIGOU, H.; DIXNEUF, P. H. Ionic imidazolium containing ruthenium complexes and olefin metathesis in ionic liquids. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 268, p. 127–133, 2007.

THURIER, C.; FISCHMEISTER, C.; BRUNEAU, C.; OLIVIER-BOURBIGOU, H.; DIXNEUF, P. H. Ethenolysis of Methyl Oleate in Room-Temperature Ionic Liquids. **ChemSusChem**, v. 1, n. 1-2, p. 118–122, 2008.

THURIER, C.; OLIVIER-BOURBIGOU, H.; DIXNEUF, P. H.; HILLION, G. **Process for co-producing olefins and esters by ethenolysis of unsaturated fats in non-aqueous ionic liquids**, US7678932 B2, 2010.

- TRNKA, T. M.; GRUBBS, R. H. The Development of  $L_2X_2Ru=CHR$  Olefin Metathesis Catalysts: An Organometallic Success Story. **Accounts of Chemical Research**, v. 34, n. 1, p. 18–29, 2001.
- UMPIERRE, A. P.; MACHADO, G.; FECHER, G. H.; MORAIS, J.; DUPONT, J. Selective Hydrogenation of 1,3-Butadiene to 1-Butene by Pd(0) Nanoparticles Embedded in Imidazolium Ionic Liquids. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 347, n. 10, p. 1404–1412, 2005.
- VALKENBERG, M. H.; DECASTRO, C.; HÖLDERICH, W. F. Immobilisation of ionic liquids on solid supports. **Green Chemistry**, v. 4, n. 2, p. 88–93, 2002.
- VAN DOORSLAER, C.; WAHLEN, J.; MERTENS, P.; BINNEMANS, K.; VOS, D. D. Immobilization of molecular catalysts in supported ionic liquid phases. **Dalton Transactions**, v. 39, n. 36, p. 8377–8390, 2010.
- WALLACE, K. C.; LIU, A. H.; DEWAN, J. C.; SCHROCK, R. R. Preparation and reactions of tantalum alkylidene complexes containing bulky phenoxide or thiolate ligands. Controlling ring-opening metathesis polymerization activity and mechanism through choice of anionic ligand. **Journal of the American Chemical Society**, v. 110, n. 15, p. 4964–4977, 1988.
- WANG, J.; TIAN, Y.; ZHAO, Y.; ZHUO, K. A volumetric and viscosity study for the mixtures of 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid with acetonitrile, dichloromethane, 2-butanone and N, N-dimethylformamide. **Green Chemistry**, v. 5, n. 5, p. 618–622, 2003.
- WANG, P.; ZAKEERUDDIN, S. M.; COMTE, P.; EXNAR, I.; GRÄTZEL, M. Gelation of ionic liquid-based electrolytes with silica nanoparticles for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 5, p. 1166–1167, 2003.
- WARWEL, S.; BRÜSE, F.; DEMES, C.; KUNZ, M.; KLAAS, M. R. Polyesters of  $\omega$ -Unsaturated Fatty Acid Derivatives. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 202, n. 7, p. 1114–1121, 2001.
- WEI, D.; IVASKA, A. Applications of ionic liquids in electrochemical sensors. **Analytica Chimica Acta**, v. 607, n. 2, p. 126–135, 2008.

---

WOLFSON, A.; VANKELECOM, I. F. J.; JACOBS, P. A. Co-immobilization of transition-metal complexes and ionic liquids in a polymeric support for liquid-phase hydrogenations, **Tetrahedron Letters**, v. 44, p. 1195–1198, 2003.

YADAV, G. D.; DOSHI, N. S. Development of a green process for poly-[ $\alpha$ ]-olefin based lubricants. **Green Chemistry**, v. 4, n. 6, p. 528–540, 2002.

YAMAGUCHI, K.; YOSHIDA, C.; UCHIDA, S.; MIZUNO, N. Peroxotungstate immobilized on ionic liquid-modified silica as a heterogeneous epoxidation catalyst with hydrogen peroxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 2, p. 530–531, 2005.

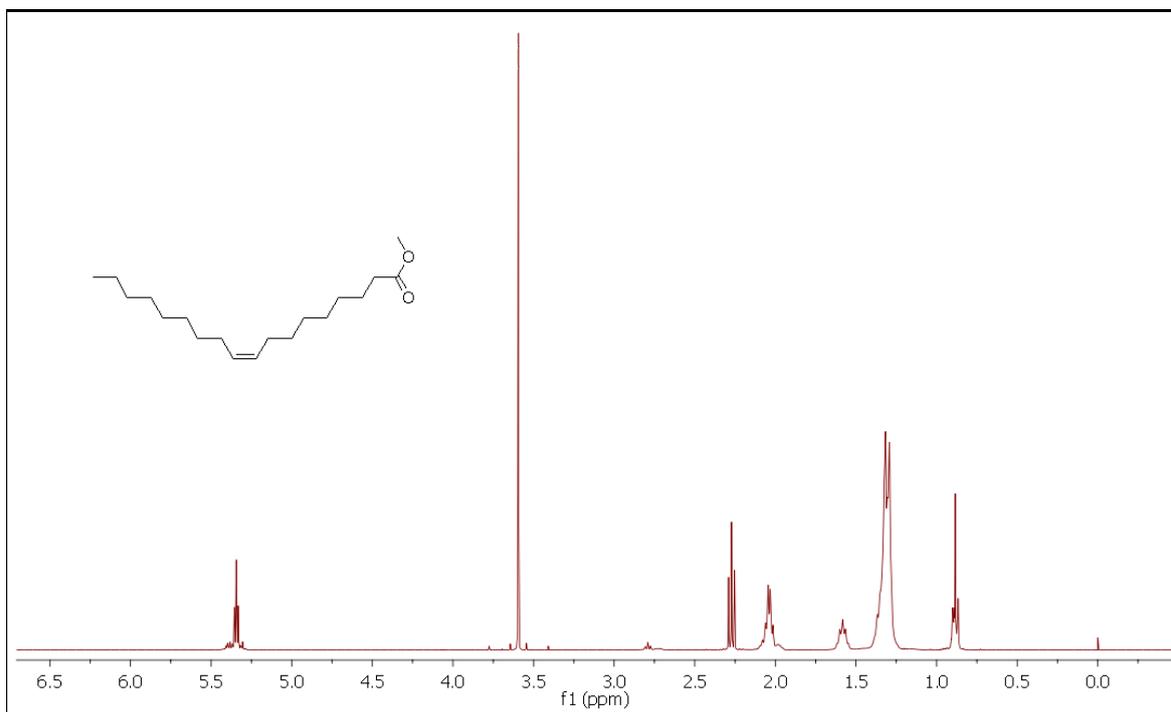
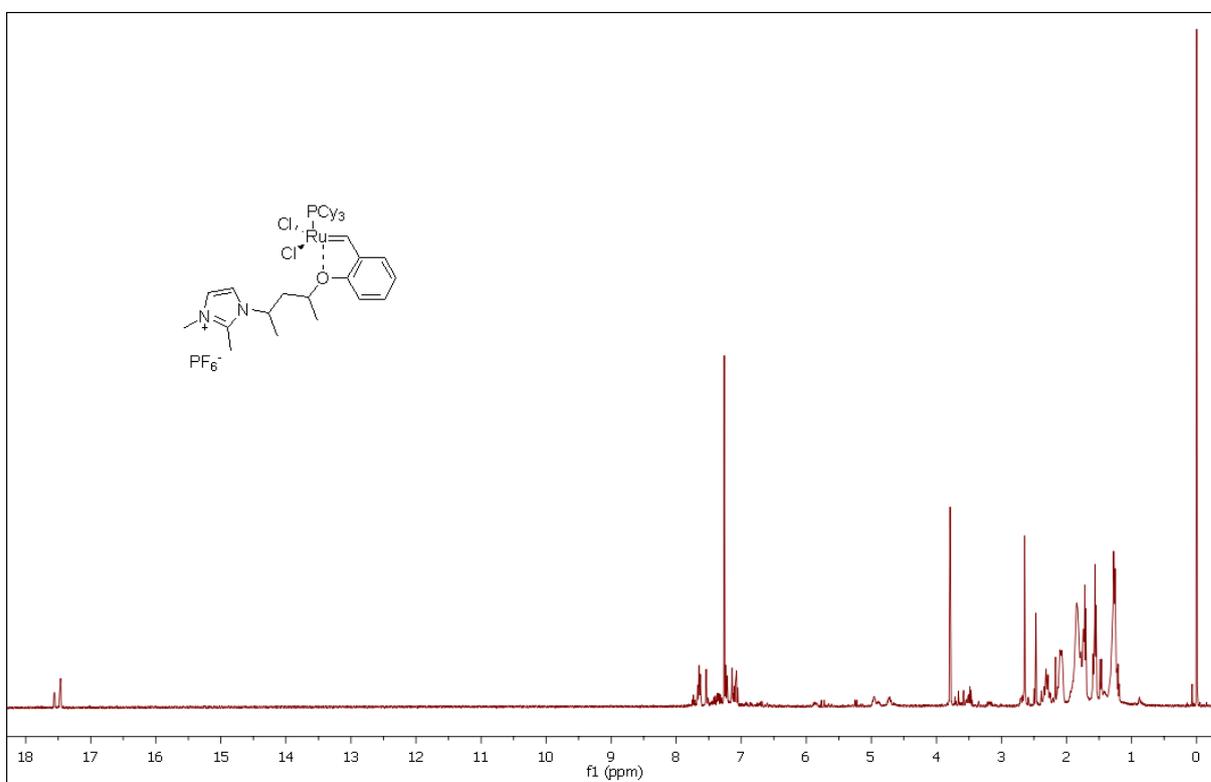
YE, C.; LIU, W.; CHEN, Y.; YU, L. Room-temperature ionic liquids: a novel versatile lubricant. **Chem. Commun.**, n. 21, p. 2244–2245, 2001.

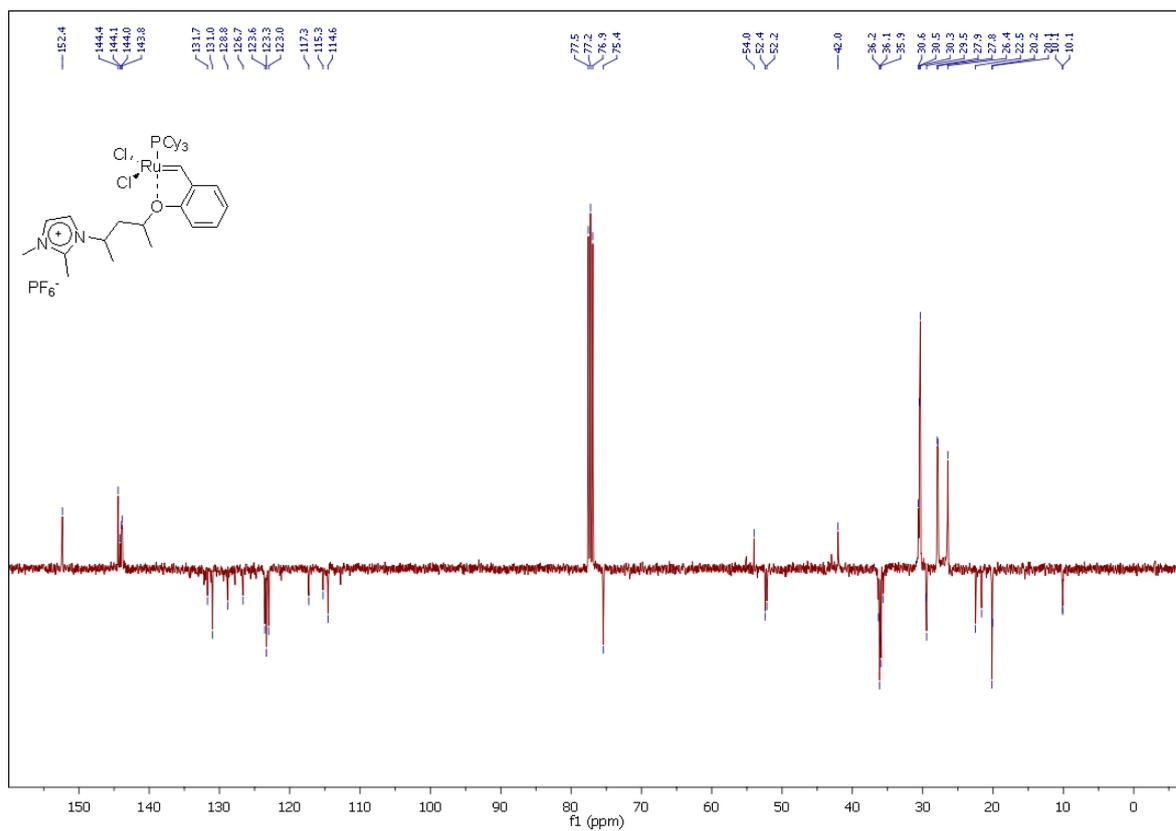
ZHANG, J.; ZHANG, Q.; QIAO, B.; DENG, Y. Solubilities of the Gaseous and Liquid Solutes and Their Thermodynamics of Solubilization in the Novel Room-Temperature Ionic Liquids at Infinite Dilution by Gas Chromatography. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 52, n. 6, p. 2277–2283, 2007.

ZHAO, Z.-X.; WANG, H.-Y.; GUO, Y.-L. Studies on CH<sub>3</sub>CN-assisted decomposition of 1st Grubbs catalyst by electrospray ionization tandem mass spectrometry. **Rapid communications in mass spectrometry: RCM**, v. 25, n. 22, p. 3401–3410, 2011.

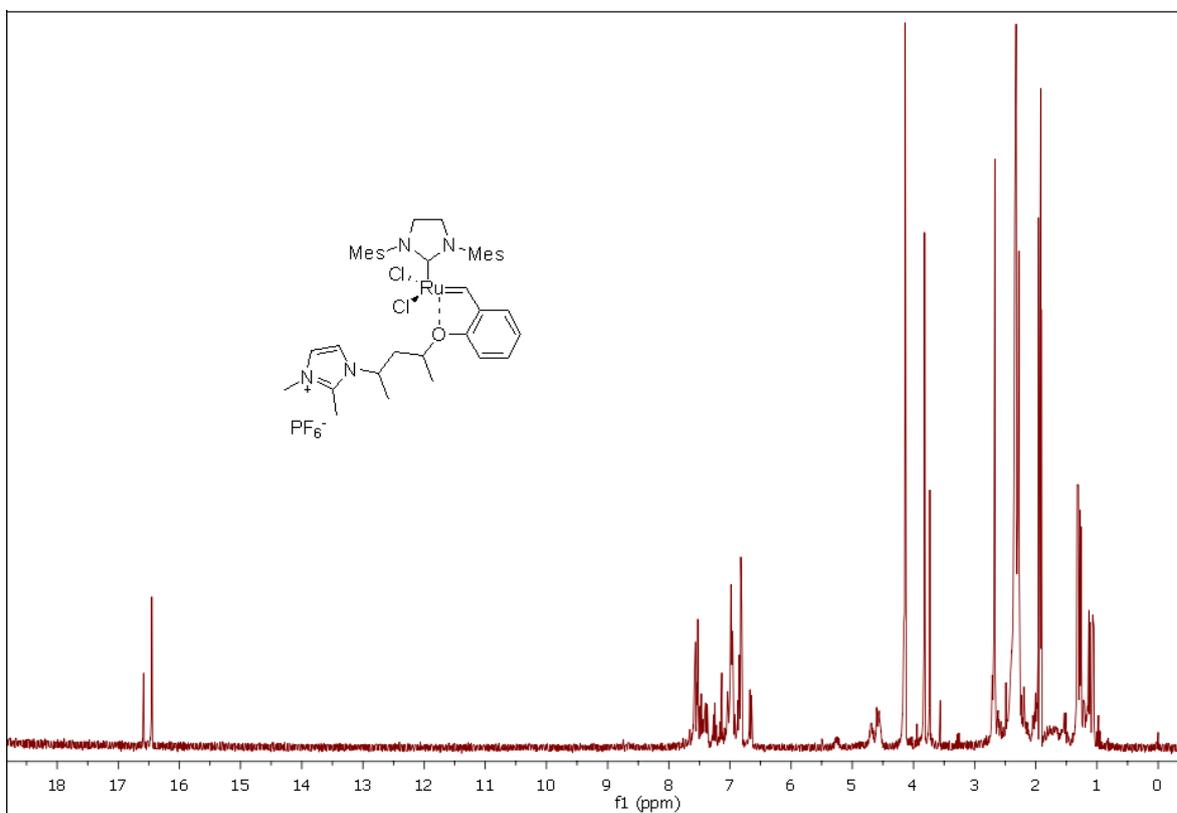
ZHOU, Q.; WANG, L.-S.; CHEN, H.-P. Densities and Viscosities of 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate + H<sub>2</sub>O Binary Mixtures from (303.15 to 353.15) K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 51, n. 3, p. 905–908, 2006.

## 8. APÊNDICES

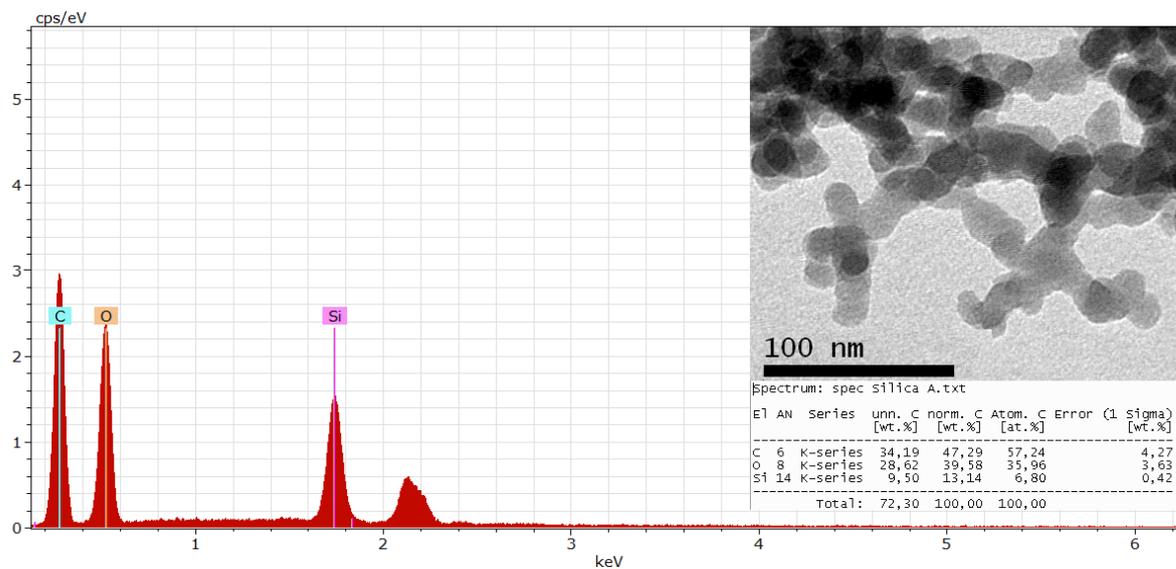
Apêndice 1. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN do OM bidestilado.Apêndice 2. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN do complexo 14.



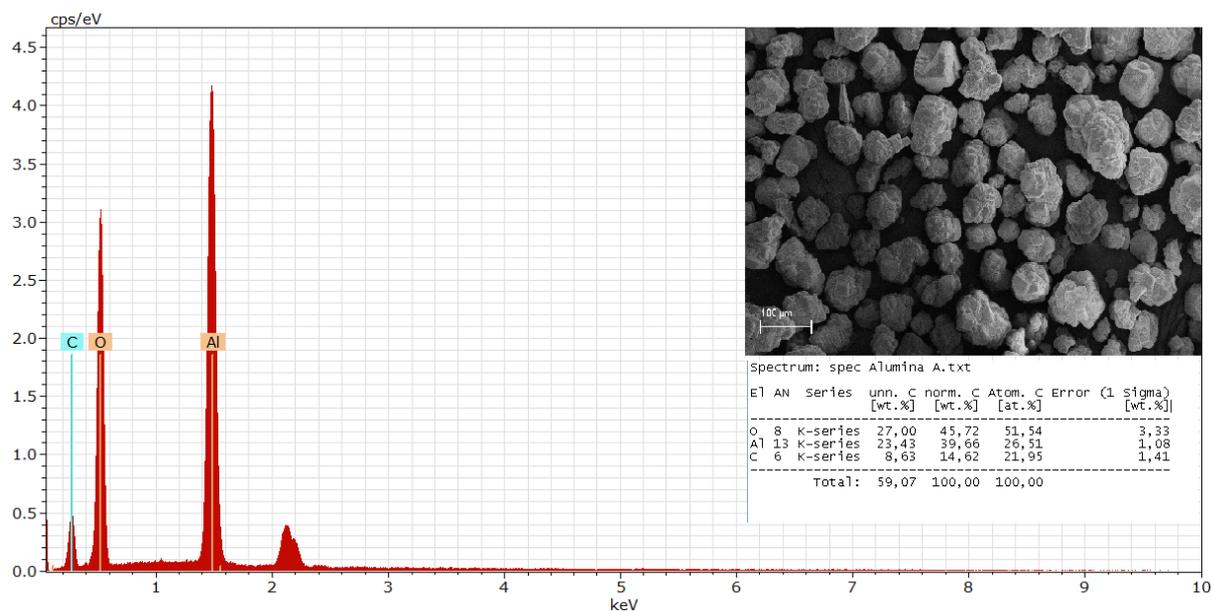
Apêndice 3. Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN do complexo 14.



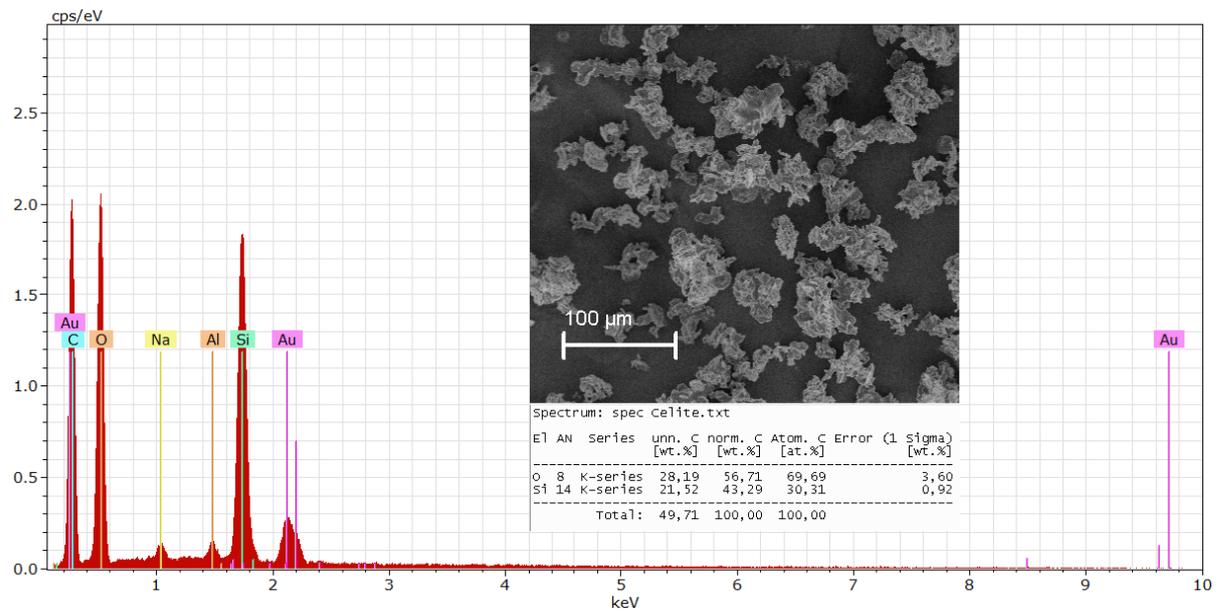
Apêndice 4. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN do complexo 15.



**Apêndice 5.** Espectroscopia de energia dispersiva e MET da Sílica Aerosil.



**Apêndice 6.** Espectroscopia de energia dispersiva e MEV da Alumina Merck 90.



**Apêndice 7.** Espectroscopia de energia dispersiva e MEV da Celite Nuclear.