**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS**

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS HÍBRIDOS
ORIUNDOS DE ÓLEOS VEGETAIS, OLEFINAS
CÍCLICAS E CENTROS DE RUTÊNIO.**

Marcela Portes de Castro

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de
São Carlos, da Universidade de São Paulo, para
obtenção do Título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima Neto

São Carlos, 2012

Marcela Portes de Castro

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS HÍBRIDOS
ORIUNDOS DE ÓLEOS VEGETAIS, OLEFINAS
CÍCLICAS E CENTROS DE RUTÊNIO.**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de
São Carlos, da Universidade de São Paulo, para
obtenção do Título de Mestre em Química na área
de concentração: Química Analítica e Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima Neto

Colaboração: Prof. Dr. Nougá Cardoso Batista

São Carlos, 2012

Temos o destino que merecemos.

O nosso destino está de acordo com os nossos méritos.

Albert Einstein

A **Deus** que sempre esteve ao meu
lado, iluminando minha jornada até
aqui.

Os nossos pais amam-nos porque somos seus filhos,
é um fato inalterável. Nos momentos de sucesso,
isso pode parecer irrelevante, mas nas ocasiões de fracasso,
oferecem um consolo e uma segurança
que não se encontram em qualquer outro lugar.

Bertrand Russell

Aos meus pais **Carlos e Terezinha** e aos
meus irmãos **Vinicius e Felipe**, por todo
apoio oferecido durante a busca
desse sonho, por acreditarem em mim.

Amo Vocês!

Ninguém é tão sábio que nada tenha para aprender, nem tão tolo que nada tenha pra ensinar.

Blaise Pascal

Ao projeto **GERATEC** e ao professor **Nouga C.Batista** pela oportunidade de aprender.

E por confiar no meu trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Benedito dos Santos Lima Neto pela orientação, e pelo apoio durante a realização deste trabalho, por compartilhar o seu conhecimento.

A professora Rose Maria Carlos e aos colegas do laboratório LAFIB-(DQ-UFSCar) pela colaboração na realização deste trabalho.

Aos professores Douglas e Daniel, pelo convívio e pelo aprendizado.

Aos técnicos da CAQI: Silvana (RMN), Carlinhos (A.E. e ICP), André (FTIR).

A Vero, Gi, Claudia por sempre estar à disposição para nos ajudar.

Ao técnico Thiago por toda paciência, dedicação e amizade.

A Evania por ter sido "mãe" em todos os momentos, e por ter segurado minha mão e me mantido de pé no momento em que mais precisei.

A Lari por estar sempre de braços abertos, por me acolher em sua casa (2x) e me deixar fazer parte da sua família (Ra e Fer). Obrigado a vocês por todo carinho e apoio.

Aos amigos de laboratório: Tiaguinho, Camila, Zé, Magão, Henrique, Dane, Marcella, May, Fernando, Naná, Maycon, Dane Truzzi, Gustavo, Aline, Augusto, Olga, Boi, Papito, Willy, Natalinha, Silvinha, Ju Grippa. Pelo prazer do convívio diário, pelos cafés compartilhados, pelos momentos de descontração e conhecimentos. É um prazer dividir meu dia com vocês.

Aos companheiros de São Carlos: Viviana, Carol, Baixinho, Baianinho, Carcaça, Baiano, Mari. Pelos momentos de descontração e diversão.

Ao André, por ser companheiro, amigo, e por estar sempre do meu lado me apoiando e cuidando de mim. Por ser o melhor do Universo.

A minha Família Castro e Portes, o melhor de mim. Obrigado por tudo. Amo Vocês

RESUMO

Na primeira etapa deste trabalho foram sintetizados novos ligantes do tipo N-piridínicos, derivatizados de cadeias de ácidos graxos, a partir dos óleos vegetais de babaçu e canola *in natura*, aqui denominados ligantes Graxo-Amida (GA). Estes foram caracterizados por espectroscopia na região de infravermelho (IV) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (RMN ^1H e ^{13}C). Os ligantes foram coordenados a centros de rutênio do tipo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{LL})_2]$ onde LL = 2,2'-bipiridina, em que os ligantes cloro foram substituídos por duas unidades do ligante Graxo-Amida. Os íons complexos obtidos do tipo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{GA})_2]^{2+}$ foram caracterizados por análise elementar (CHN), IV, voltametria cíclica, espectroscopias eletrônicas de absorção e emissão e RMN (^1H e ^{13}C). Os voltamogramas obtidos mostraram uma diferença de potencial redox entre o complexo sintetizado com o óleo de canola e o sintetizado com o óleo de babaçu, ao comparar esses resultados com estudos voltamétricos da literatura do íon complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{-Amnpy})_2]^{2+}$. Observou-se que a composição de ácidos graxos desses óleos vegetais, onde a presença ou não de insaturações, pode influenciar nas propriedades eletrônicas das espécies. O composto mostrou-se estável a presença luz, e não sofreu fotoquímica. A influência do meio em solução foi verificada e os indícios demonstram que os complexos não sofrem solvatocromismo. Os complexos possuem emissão em $\sim 700\text{ nm}$ a 25°C quando excitados em λ_{480} . Numa segunda etapa, monômeros de olefina cíclica do tipo ácido-norborneno foram inseridos nas cadeias de éster metílico, obtidas através da transesterificação do óleo de canola. Essa inserção foi realizada através de anéis oxiranos gerados nas insaturações das cadeias do éster. Reações de polimerização via ROMP foram realizadas com pré-catalisadores do Grupo, e estes monômeros mostraram alguma atividade frente à polimerização.

ABSTRACT

In the first stage of this work new N-pyridinic kind of ligands were synthesized, as fatty acids chain derivatized, from babaçu and canola vegetable oils, called fatty-amide ligands (GA). They were characterized by infrared spectroscopy (IR) and hydrogen and carbon nuclear magnetic resonance (^1H and ^{13}C NMR). The ligands were coordinated to *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{LL})_2]$ ruthenium center kind, where LL = 2,2'-bipyridine, in which chlorine ligands were replaced by two fatty-amide ligand units. The obtained $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{GA})_2]^{2+}$ complex kind were characterized by elemental analysis (CHN), IR, cyclic voltammetry, electronic absorption and emission spectroscopy and ^1H and ^{13}C NMR. The obtained voltammograms showed redox potential difference between the canola oil synthesized complex and the babaçu oil synthesized complex, when compared to the complex ion $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{-Amnpy})_2]^{2+}$ voltammetrics studies present in literature. It was observed that the vegetable oil fatty acids composition, in terms of insaturations presence or absence, have electronic influence on the species. The compound was stable at presence of light and suffered no photochemistry. The solution solvent was verified and there were no signs of solvatochromism. The complexes exhibited ~700 nm emission at 25 °C. In a second stage, norbornene acid cyclic olefin monomers kind were inserted in the methylic ester chains, obtained through canola oil transesterification. ROMP polymerization reactions were performed with our research group's precatalyst and these monomers showed some activity due to the polymerization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Imagens da palmeira <i>Orbignya phalerata</i> , do coco e a amêndoa de babaçu, e do produto artesanal feito com a casca do coco.	20
Figura 2: Estrutura dos principais ácidos graxos presentes no óleo de canola (oleico e linoleico) e no óleo de babaçu (láurico e mirístico)	24
Figura 3: Ilustração da formação de um metalo-monômero ^[31]	26
Figura 4: Espectros eletrônicos das espécies $[\text{Ru}(\alpha\text{-di-iminos})(\text{L})]^{2+}$ substituídos. ^[31]	26
Figura 5: Mecanismo de transesterificação de óleos vegetais em meio básico (etapa A), onde G representa a cadeia glicérica.....	44
Figura 6: Mecanismo sugerido de hidrólise do mono-éster de ácido graxo (etapa B).	45
Figura 7: Reação de acidificação do sal de ácido graxo (etapa C).	45
Figura 8: Mecanismo sugerido de acilação de ácido carboxílico (etapa D ₁).....	46
Figura 9: Mecanismo sugerido de formação de amida, através da reação de um cloreto de ácido com uma amina (etapa D ₂).....	46
Figura 10: Espectros de IV dos compostos obtidos nas etapas de síntese do ligante GA-C.	47
Figura 11: Espectros de IV dos compostos obtidos nas etapas de síntese do ligante GA-B.	48
Figura 12: Estruturas de ressonância sugerida para os ligantes GA.	49
Figura 13: Representação de uma cadeia alifática qualquer derivada de um óleo vegetal. ...	51
Figura 14: Espectros de RMN ¹³ C dos compostos obtidos nas etapas de síntese do ligante GA-C.	52
Figura 15: Espectros de RMN ¹³ C dos compostos obtidos nas etapas de síntese do ligante G.A-B.	52
Figura 16: Equilíbrio tautomérico esperado para o composto amida.	54

Figura 17: Espectros de RMN ^1H dos compostos obtidos nas etapas de obtenção do ligante GA-C.	56
Figura 18: Espectros de RMN ^1H dos compostos obtidos nas etapas de síntese do ligante GA-B.	56
Figura 19: Espectros de RMN ^1H dos ligantes GA-C (1) e GA-B obtidos em CDCl_3 com adição de uma gota de D_2O	58
Figura 20: Ampliação dos espectros dos ácidos derivatizados dos óleos de canola e de babaçu e dos ligantes GA.	59
Figura 21: Espectros de infravermelho comparando: 1-Ligante GA-B; 2-Complexo GA-B; 3-Complexo precursor; 4-Complexo GA-C; 5-Ligante GA-C.....	62
Figura 22: Voltamograma comparando os íons complexos de Ru^{II} com os ligantes GA-C, GA-B e o complexo precursor.....	64
Figura 23: Espectros de UV-vís dos íons complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{GA-C})_2]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{GA-B})_2]^{2+}$ e do complexo precursor $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{bpy})_2]$	66
Figura 24: Espectros de UV-vís dos íons complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{GA-B})_2]^{2+}$ (1) e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{GA-C})_2]^{2+}$ (2). Acompanhados a 25°C por 2 horas na ausência de luz.	67
Figura 25: Espectros de UV-vís dos íons complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{GA-B})_2]^{2+}$ (1) e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{GA-C})_2]^{2+}$ (2) acompanhados por 120 minutos a 25°C , com ciclos 20 min.	68
Figura 26: Espectros de UV-vís dos íons complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{GA-B})_2]^{2+}$ (1) e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{GA-C})_2]^{2+}$ (2) em diferentes solventes.	69
Figura 27: Espectros de emissão de fluorescência do íons complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{GA-B})_2]^{2+}$ (1) e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{GA-C})_2]^{2+}$ (2), em acetona a $\pm 23^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{exc}} = 503$	69
Figura 28: Correlação entre a energia redox ($E_{1/2}$) e a energia da absorção máxima de MLCT dos complexos em estudo.	70

Figura 29: Espectros de RMN ^1H dos íon complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{GA-C})_2]^{2+}$ e do íon complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{GA-B})_2]^{2+}$.	71
Figura 30: Possível estrutura dos íons complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{GA})_2]^{2+}$.	73
Figura 31: Esquema de funcionalizações para obtenção do Éster-NBE	75
Figura 32: Comparação entre os espectros de infravermelho do EM e o espectro do EMO formado.	76
Figura 33: Comparação entre os espectros de RMN ^1H do EM e do EMO.	77
Figura 34: Espectros de infravermelho comparando os compostos: EMO; éster-NBE e ác-NBE.	79
Figura 35: Espectro de RMN ^1H do monômero ác-NBE.	81
Figura 36: Espectros de RMN ^1H comparando os compostos: EMO; éster-NBE e ác-NBE.	82
Figura 37: Espectro de infravermelho dos líquidos viscosos obtidos com os catalisadores $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)\text{pop}]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)\text{pip}]$ com a razão monômero catalisador 5000 (1) e 2000 (2) e do monômero éster-NBE.	84
Figura 38: Espectro de RMN ^1H dos polímeros obtidos com os catalisadores $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)\text{pop}]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)\text{pip}]$ com a razão $[\text{monômero}]/[\text{catalisador}]$ 5000 (1) e 2000 (2) e do monômero éster-NBE.	85

LISTA DE TABELA

Tabela 1 - Evolução da produção mundial de óleos (mil toneladas).....	21
Tabela 3 - Reagentes utilizados nas sínteses.	33
Tabela 4: Especificações técnicas do óleo de babaçu.....	37
Continuação Tabela 4: Especificações técnicas do óleo de babaçu.	38
Tabela 5 - Especificações técnicas do óleo de canola	38
Continuação Tabela 5: Especificações técnicas do óleo de canola	39
Tabela 6: Bandas e atribuições para os compostos obtidos em cada etapa da síntese dos ligantes GA.....	50
Tabela 7: Atribuições dos sinais de RMN de ^{13}C para os ligantes G.A	55
Tabela 8: Atribuições dos sinais de RMN de ^1H para o ligante GA-C	59
Tabela 9: Valores obtidos para as análises elementares CHN.....	61
Tabela 10: Bandas e atribuições para os compostos: 1-Ligante GA-B; 2-Complexo GA-B; 3- Complexo precursor; 4-Complexo GA-C; 5-Ligante GA-C.	63
Tabela 11: Principais bandas atribuições para os compostos EM e EMO.	77
Tabela 12: Principais bandas e atribuições para os compostos EMO, éster-NBE e ác-NBE.	80

LISTA DE ESQUEMA

Esquema 1: Ilustração do mecanismo para típica reação de metátese de olefinas.....	29
Esquema 2: Etapas de reações para a obtenção dos ligantes GA. Os R's representam cadeias alifáticas saturadas ou insaturadas, sendo que R_1 , R_2 e R_3 podem representar cadeias diferentes.	43
Esquema 3: Esquema de síntese do íon complexo $[Ru(bpy)_2(GA)_2]^{2+}$	60

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ROMP - *Ring Opening Metathesis Polymerization*

IPD – Índice de polidispersidade

M_n – Massa molecular numérica média

TGA – Análise Termogravimétrica

$E_{1/2}$ – Potencial de meia-onda

ΔE_p – Diferença entre o potencial de pico anódico e catódico

Ev – Elétrons volts

RMN ^1H – Ressonância magnética de hidrogênio-1

RMN ^{13}C – Ressonância magnética de carbono-13

VC – Voltametria cíclica

IV – infravermelho

UV-Vis – Ultravioleta-visível

MLCT – Transferência de carga metal ligante

LMCT – Transferência de carga ligante metal

MC – Centradas no metal

oxaNBE – oxanorborneno

Py – piridina

bpy – 2,2'-bipiridina

phen – 1,10'-fenantrolina

NBE – Norborneno

EDA – etildiazoacetato

3-amdpy – 3-amidapiridina

3-amnpy – 3-aminopiridina

Ác-NBE – 5-norborneno-2 ácido carboxílico.

Éster –NBE – éster metílico funcionalizado com o ác-NBE

GA – Graxo-Amida

GA-B – Graxo-Amida-Babaçu

GA-C Graxo-Amida-Canola

EM- Éster Metílico

EMO – Éster Metílico Epoxidado

FAPEPI– Fundação de amparo a pesquisa do estado do Piauí

FINEP – Financiadora de Estudos e Projetos.

GERATEC – Núcleo interinstitucional de estudos e geração de novas tecnologias para o fortalecimento do arranjo produtivo local do babaçu

USP – Universidade de São Paulo

UESPI – Universidade Estadual do Piauí

UFPI – Universidade Federal do Piauí

IFPI – Instituto Federal do Piauí

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	19
1.1 O coco do babaçu e o projeto GERATEC.....	19
1.2 A produção de óleos vegetais e suas aplicações.....	21
1.3 Alguns aspectos sobre complexos de metais de transição estruturalmente organizados como metalo-monômeros ou metalo-polímeros.....	24
1.4 Metátese em óleos vegetais	28
2 PROPOSTA DE TRABALHO E JUSTIFICATIVA.....	30
3 OBJETIVOS.....	32
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	33
4.1 Reagentes e Equipamentos	33
4.1.1 Reagentes Utilizados	33
4.1.2 Instrumentação.....	36
4.2 Sínteses dos ligantes Graxo Amida (GA) e dos metalo-complexos.....	37
4.2.1 Sínteses dos monômeros ligantes: Graxo-Amida Canola (GA-C) e Graxo-Amida Babaçu (GA-C).....	37
4.2.1.1 Transesterificação do óleo de canola e babaçu.....	39
4.2.1.2 Hidrolise do éster metílico(EM).....	40
4.2.1.3 Obtenção dos ácidos graxos derivatizados dos óleos <i>in natura</i>	40
4.2.1.4 Síntese do ligante GA-C e GA-B	40
4.2.2 Síntese do complexo <i>cis</i> -[RuCl ₂ (bpy) ₂].2H ₂ O.....	41

4.2.3 Síntese do complexo <i>cis</i> -[Ru(2,2-bpy) ₂ (GA) ₂](PF ₆) ₂	41
4.3 Síntese do éster metílico funcionalizado com o monômero de olefina cíclica “éster-NBE” para polimerização via ROMP.	41
4.3.1 Reação de epoxidação do EM-C.	42
4.3.2. Síntese do éster-NBE.....	42
4.3.3 Polimerização via ROMP utilizando precursores catalíticos desenvolvidos pelo grupo.	42
5 RESULTADOS.....	43
5.1 Sínteses dos novos ligantes GA a partir dos óleos <i>in natura</i> de canola e babaçu.	43
5.1.1 Caracterização dos ligantes GA e seus precursores por espectroscopia na região de infravermelho.....	47
5.1.2 Caracterização dos-ligantes GA e seus precursores por espectroscopia de RMN ¹³ C.	51
5.1.3 Caracterização dos-ligantes GA e seus precursores por espectroscopia de RMN ¹ H.	55
5.2 Síntese do novo complexo [Ru(2,2-bpy) ₂ (GA) ₂](PF ₆) ₂ - canola/babaçu.	60
5.2.1 Análise elementar dos complexos	60
5.2.2 Caracterização dos complexos por espectroscopia na região do infravermelho	61
5.2.3 Caracterização eletroquímica dos complexos por voltametria cíclica.....	64
5.2.4 Caracterização dos complexos por espectrofotometria de UV-Vis.....	66
5.2.5 Correlação entre os dados espectroscópicos e eletroquímicos	70
5.2.6 Caracterização do complexo <i>cis</i> -[Ru(2,2-bpy) ₂ (GA) ₂](PF ₆) ₂ por espectroscopia de RMN ¹ H.....	71
5.3 Síntese do Monômero funcionalizado para polimerização via ROMP	74

5.3.1 Caracterização do éster metílico epoxidado por espectroscopia na região do infravermelho.....	75
5.3.2 Caracterização do éster metílico epoxidado por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio.	77
5.3.3 Caracterização do Éster-NBE por espectroscopia na região de infravermelho.....	78
5.3.4 Caracterização do éster-NBE por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio.....	81
5.3.5 Caracterização dos polímeros por espectroscopia na região do infravermelho.....	83
5.3.5 Caracterização dos polímeros por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio.....	85
6 CONCLUSÕES.....	87
7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89

1 INTRODUÇÃO

1.1 O coco do babaçu e o projeto GERA TEC.

A FAPEPI (Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado do Piauí) em parceria com a FINEP (Financiadora de Estudos e Projetos) financia o Projeto de Pesquisa intitulado “NÚCLEO INTERINSTITUCIONAL DE ESTUDOS E GERAÇÃO DE NOVAS TECNOLOGIAS PARA O FORTALECIMENTO DO ARRANJO PRODUTIVO LOCAL DO BABAÇU” – GERA TEC. Trata-se de um projeto interinstitucional envolvendo a UESPI (Universidade Estadual do Piauí), UFPI (Universidade Federal do Piauí) e o IFPI (Instituto Federal do Piauí), e tem como meta desenvolver ações voltadas para o atendimento das demandas de inovações tecnológicas das atividades produtivas do agronegócio do babaçu. O projeto realiza pesquisas científicas e tecnológicas com o objetivo de transformar o coco de babaçu natural, que possui baixo valor agregado, em novos componentes tecnológicos com alto valor econômico.

A atividade extrativista da palmeira do babaçu (*Orbignya phalerata*) é uma das mais antigas e significativas no Estado do Piauí. As potencialidades de exploração vão desde o aproveitamento do coco como alimento humano, como em aplicações na medicina popular ou na manufatura de materiais de limpeza e cosméticos (figura 1) ^[3,2]. Para tanto, são empregados o epicarpo, o mesocarpo, o endocarpo e as amêndoas desse coco. Artesanalmente, podem-se obter vários utensílios domésticos a partir da manipulação de partes da planta. Assim, sua exploração econômica é realizada de diversas formas, mas ainda muito incipiente. A falta de tecnologia apropriada dificulta sua exploração de forma mais rentável e lógica, dada a inexistência de pesquisas científicas e tecnológicas para tanto ^[1].

Figura 1: Imagens da palmeira *Orbignya phalerata*, do coco e a amêndoa de babaçu, e do produto artesanal feito com a casca do coco.

Mesmo com a carência de pesquisas, o babaçu constitui hoje fonte de emprego e renda para milhares de famílias, principalmente no meio-norte do Brasil, onde sua abundância é maior, numa área calculada em mais de 17 milhões de hectares ^[4].

Observando o rico potencial industrial e comercial que representa a exploração da palmeira de babaçu, o GERATEC quer propiciar o desenvolvimento de tecnologias apropriadas à valorização de produtos e subprodutos do babaçu. Tem-se investido em uma infraestrutura predial e em equipamentos de caracterização química, física, biológica, mecânica e estrutural, composta por uma equipe técnica e científica especializada. As pesquisas devem apresentar à sociedade produtos social e economicamente viáveis ^[5-8].

A pesquisa com o coco do babaçu visa melhorar a vida das pessoas e, principalmente, as que vivem da extração e comercialização do coco, para que possam sobreviver de forma mais digna. Realizar pesquisas para mais adiante apresentar respostas para a sociedade de produtos viáveis social e economicamente ^[8].

Dentro deste contexto, esse trabalho de dissertação, faz parte de uma parceria com o grupo de pesquisa do Prof. Dr. Nougá Cardoso Batista, professor da UESPI e um dos colaboradores do GERATEC.

1.2 A produção de óleos vegetais e suas aplicações.

Nos últimos anos, o mercado mundial de óleos vegetais tem se caracterizado por um crescimento acentuado na demanda em relação à oferta. A produção mundial teve um aumento de aproximadamente 400%, passando de aproximadamente 25,7 milhões de toneladas produzidas anualmente para aproximadamente 123,5 milhões de toneladas. Sendo que, o óleo de soja e o óleo de canola se destacam entre os mais produzidos ^[9]. A **Tabela 1** apresenta a evolução da produção mundial de óleos vegetais, a partir de 1974/75, conforme as espécies vegetais produzidas.

Tabela 1 - Evolução da produção mundial de óleos (mil toneladas) ^[10]

	1974/ 75	1984/ 85	1994/ 95	2000/ 01	2004/ 05	2005/ 06	2006/0 7
Palma	2.891	6.754	14.888	24.295	33.875	35.956	37.672
Soja	6.476	10.203	19.849	26.276	32.511	34.522	35,868
Canola	2.443	5.552	10.013	13.318	15.76	17.165	18.243
Girassol	3.868	6.125	8.26	8.385	9.038	10.389	10,733
Amendoim	2.743	2.875	4.118	4.535	5.069	5.172	4.975
Algodão	2.930	3.762	3.594	3.529	4.709	4.568	4.726
Palmiste	415	902	1.91	3.061	4.134	4.360	4.573
Coco	2.554	2.537	3.401	3.596	3.439	3.458	3.295
Oliva	1.379	1.579	1.760	2.490	2.968	2.593	2.990
Soma	25.699	40.289	57.623	89.971	95.743	118.183	123.075

Esse acréscimo de produção deve-se principalmente ao aumento do consumo desses óleos tanto para fins alimentícios quanto industriais.

No ramo alimentício, o seu uso pode ser justificado pela tendência de consumo de óleos e gorduras não saturadas, uma vez que o consumo excessivo de óleos e gorduras, principalmente aqueles que contém em sua composição cadeias de ácidos graxos saturados é maléfico, acarretando problemas à saúde, como por exemplo, o aumento do risco de doenças cardiovasculares. No contexto industrial, os óleos vegetais (triglicerídeos), *in natura* ou modificados, têm tido um papel importante em diversos segmentos, como materiais poliméricos, lubrificantes, biocombustíveis, revestimentos, entre outros ^[11-13].

Particularmente, o esmagamento do coco de babaçu produz dois tipos de óleos: um para fins comestíveis e outro para fins industriais (ácido láurico). A utilização do óleo de babaçu para fins comestíveis tem sofrido declínio constante, em virtude de duas razões: a substituição por óleos mais acessíveis e a tendência dos consumidores a optarem por óleos e gorduras não saturadas. O óleo de soja é o principal concorrente do óleo de babaçu no mercado comestível. O mercado formal brasileiro para o óleo de babaçu comestível é estimado em 5,5 mil toneladas por ano ^[14]. Além deste existe um mercado informal caracterizado pelo autoconsumo das famílias de baixa renda localizadas nas regiões de ocorrência da palmeira.

O mercado brasileiro de óleos láuricos constitui-se atualmente no principal mercado para o óleo de babaçu. As indústrias dos segmentos de higiene, limpeza e cosméticos absorvem cerca de 35 mil toneladas do óleo de babaçu bruto.

Além do mercado dos láuricos, o babaçu começou a adquirir importância para algumas empresas do ramo siderúrgico, interessadas na possibilidade de utilização do coco carbonizado como carvão vegetal, em substituição aos carvões vegetais oriundos de matas nativas. Ainda incipiente esse mercado tem um potencial para revitalizar a economia babaçueira.

A maioria dos ácidos graxos de óleos *in natura* possuem cadeias carbônicas de 16 a 22 carbonos, tais como, os óleos de soja, mamona, algodão, milho, etc. Embora algumas exceções, como o óleo de coco e o óleo de babaçu, contém um alto grau de ácido láurico com 12 átomos de carbono na sua constituição ^[15]. Eles apresentam em sua estrutura molecular ligações carbono-carbono tanto insaturada quanto saturada. Exibindo uma grande versatilidade reacional devido as diferentes funcionalidades presentes em sua estrutura química ^[16].

A tabela 2 ilustra a composição de ácidos graxos de alguns desses óleos

Tabela 2 – Composição de ácidos graxos de alguns óleos vegetais ^[11].

Óleo	Composição de ácido graxo								
Vegetal	16:0	18:0	20:0	22:0	24:0	18:1	22:1	18:2	18:3
Milho	11.67	1.85	0.24	0.0	0.0	25.16	0.0	60.60	0.48
Algodão	28.33	0.89	0.0	0.0	0.0	13.27	0.0	57.51	0.0
Mamona	3.49	0.85	0.0	0.0	0.0	64.40	0.0	22.30	8.23
Soja	11.75	3.15	0.0	0.0	0.0	23.26	0.0	55.53	6.31
Girassol	6.08	3.26	0.0	0.0	0.0	16.93	0.0	73.73	0.0

A presença de insaturações e grupos funcionais permitem que esses substratos possam ser matéria-prima para a produção de compostos de maior valor agregado. A figura 2 ilustra alguns desses compostos.

Figura 2: Estrutura dos principais ácidos graxos presentes no óleo de canola (oleico e linoleico) e no óleo de babaçu (láurico e mirístico) .

1.3 Alguns aspectos sobre complexos de metais de transição estruturalmente organizados como metalo-monômeros ou metalo-polímeros.

Devido ao aumento no consumo de energia proveniente do petróleo, pela sociedade moderna, um combustível esgotável, tornou-se necessária a procura de fontes alternativas, de preferência renováveis e não poluentes que possam vir a substituí-lo ^[17].

Um exemplo muito interessante na natureza é a clorofila que usa a energia solar e a transforma em energia química. Em seu estado de baixa-energia, ou basal, a molécula absorve a energia luminosa (fótons) e faz uma transição para um estado de alta-energia ou estado excitado. No estado excitado, podem ocorrer reações de transferência de elétrons. Como consequência do processo de desativação do elétron, a clorofila passa para um estágio mais baixo de excitação onde pode ser estável na ordem de nano segundo. A clorofila excitada tem vários caminhos possíveis para retornar ao estado fundamental: pode reemitir o fóton (processo da fluorescência), dissipar parte da energia na forma de calor, transferir sua energia a outra molécula, ou ainda promover processos fotoquímicos, ou seja, a energia do estado excitado propiciando a ocorrência de reações químicas. Assim, se faz conversão da energia solar em energia química ^[18].

Para construir um sistema artificial, com propriedades semelhantes às da clorofila, este fotossensibilizador molecular, deve ser estável, capaz de absorver a luz visível e ter um tempo de vida do estado excitado o suficiente para ocorrer troca de cargas no estado excitado antes de voltar para o estado fundamental.

O íon complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ apresenta muitas propriedades que satisfazem a maioria das exigências necessárias para ser utilizados como um fotossensibilizador molecular artificial e tem sido amplamente utilizado ^[19,20].

Nesta direção, complexos de rutênio polipiridínicos tem sido alvo de estudos nas últimas décadas ^[19-21]. Os íons complexos do tipo $[\text{Ru}(\alpha\text{-di-iminos})_3]^{2+}$ (α -di-iminos pode ser 2,2'-bipiridina ou 1,10-fenantrolina) tem atraído a atenção de muitos pesquisadores por causa da combinação de fatores, tais como estabilidade química, potencial redox, absorção de luz, luminescência e tempo de vida no estado excitado.

O interesse é criar complexos que quando absorverem luz em determinados comprimentos de onda na região do visível, possam ser usados para o transporte de elétrons em reações fotoquímicas, dispositivos eletrônicos, células fotovoltaicas (semicondutores) e sensores (dispositivo que responde a um estímulo físico/químico), etc ^[22].

Para tanto, busca-se a construção de sistemas que possam agregar características de compostos orgânicos com as propriedades dos metais.

Tendo como base as características do íon complexo *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$ ^[20,29], nosso grupo de pesquisa obteve recentemente o metalo-monômero *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2((3\text{amdp})_2\text{oxaNBE})](\text{PF}_6)_2$ (figura 3) o qual apresentou propriedades similares, tais como absorção e emissão na região do visível, longo tempo de vida de estado excitado (650 ns), e foi capaz de reduzir os íons metilviologênio ²⁺ e $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ ^[30].

Figura 3: Ilustração da formação de um metalo-monômero^[31]

Em estudo de comparação, foi observado que os íons complexos *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2((3\text{amdpy})_2\text{oxaNBE})]^{2+}$ e *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amnpy})_2]^{2+}$, onde 3amnpy é 3-aminopiridina, levam a diferentes fotoprocessos primários sob irradiação dentro da banda de absorção de baixa energia. A figura 4 ilustra os espectros eletrônicos dessas espécies.

Figura 4: Espectros eletrônicos das espécies $[\text{Ru}(\alpha\text{-di-iminos})(\text{L})]^{2+}$ substituídos.^[31]

O íon complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amnpy})_2]^{2+}$ perde o ligante 3amnpy mediante irradiação em 420 nm, enquanto que o íon complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2((3\text{amdp})_2\text{oxaNBE})]^{2+}$ mostra luminescência similar à do íon $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Isso evidencia a importância da substituição nas posições 3 dos anéis piridínicos pelos grupos amidas conectados ao biciclo oxanBE [31,32].

O cruzamento intersistema pode rapidamente decair para um estado $^3\text{MLCT}$ (transferência de carga metal ligante) que é fracamente emissivo e pode preferencialmente ir para o estado ^3MC (centradas no metal), provocando reações de fotossubstituição. As bandas de transições MC são originadas pelo desdobramento das energias dos orbitais d (transição $d_\pi \rightarrow d_\sigma$), que num campo hexacoordenado podem ser designadas por orbitais moleculares não ligantes (d_{xy} ; d_{xz} ; d_{yz}) e antiligantes ($d_{x^2-y^2}$; d_z^2), os quais apresentam simetrias de π -doador e de σ -receptor, respectivamente [31].

Ao contrário, a presença do oxa-NBE gera um conjunto de orbitais moleculares diferentes, onde os orbitais LUMO com características d são de alta energia, o que inviabiliza fotoreação em regiões de baixa energia de excitação eletrônica.

As interpretações dos diferentes fotoprocessos nos dois complexos foram feitas com base no caráter dos orbitais envolvidos nas transições eletrônicas e a natureza do estado excitado de menor energia. Essa discussão deu suporte ao fato de que a fotofísica do complexo *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2((3\text{amdp})_2\text{oxaNBE})]^{2+}$ é proveniente do estado MLCT, enquanto a fotoquímica do complexo e *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amnpy})_2]^{2+}$ é proveniente do estado MC [31-33].

Com isso, nosso grupo de pesquisa, vem desenvolvendo ligantes que possam ser coordenados a centros de Ru^{II} . Assim planejou-se aqui a síntese de ligantes derivado de ácidos graxos com uma unidade piridínica para que propicie a coordenação ao centro de Ru^{II} . Deve ser observado que o complexo pode apresentar uma parte hidrofílica (íons Ru^{II}) e

outra parte hidrofóbica (cadeia R de ácido graxo). Ainda, esse mesmo tipo de cromóforo híbrido pode ser empregado como ligantes em meios diversificados.

Compostos de Ru^{II} , são de particular interesse, devido suas características de configuração eletrônicas d^6 de spin baixo. Isso propicia a afinidade por ligantes insaturados eletronicamente, com resistência a oxidação e baixa oxifilicidade.

1.4 Metátese em óleos vegetais

Desde a descoberta do petróleo no século XIX. Seus compostos derivados tornaram-se fundamentais na sociedade. Porém, por ser proveniente de fonte não renovável, há uma tendência em diminuir a sua produção e de seus derivados. Recentemente, ocorreu um aumento da pesquisa por novas matérias primas a partir de fontes renováveis para desenvolvimento de produtos bioderivados, ou seja, produtos obtidos a partir de matérias primas vegetais ^[34].

Dentro da química de óleos vegetais, vem se desenvolvendo de maneira expressiva, reações explorando os principais grupos presentes com ácidos graxos. A presença de insaturações nesses ácidos é de interesse dentro da química de metátese de olefinas. Destaca-se o fato de que este tipo de reação acontece em uma única etapa e apresenta pouco ou nenhum subproduto.

O esquema 1 reapresenta uma reação de metátese que catalisada por complexos de metais de transição ^[35-43], o qual mimetiza uma olefina, havendo a troca dos carbonos insaturados destas moléculas, obtendo-se duas novas olefinas.

Esquema 1: Ilustração do mecanismo para típica reação de metátese de olefinas.

Neste contexto, a produção de polímeros a partir de óleos surge como ascendente pesquisa porque busca novos materiais com propriedades desejadas. Pode-se, por exemplo, introduzir moléculas de olefinas cíclicas para que proporcione metátese de ROMP.

Na literatura, novos materiais são obtidos a partir da funcionalização nas ligações duplas carbono-carbono presentes na cadeia de ácido graxo, através da formação de um álcool ou epóxido nessas ligações ^[44]. Larock e colaboradores obtiveram sucesso na síntese de polímeros e copolímeros termorígidos derivados de óleos vegetais a partir da ROMP ^[45,46]. Quatro monômeros diferentes a base de óleos vegetais foram sintetizados a partir do óleo de soja, Dilulin®, ML-189 e óleo de rícino, respectivamente. Os triglicerídeos foram esterificados e reduzidos para álcool. Em seguida adicionou-se anidrido bicíclico para funcionalização do álcool e fez-se uma polimerização utilizando catalisador de Grubbs de 2ª geração ^[45].

Triacilgliceróis oriundos de óleos vegetais podem apresentar moléculas funcionalizadas e serem utilizadas na síntese de polímeros com ligações cruzadas ^[47]. Um exemplo é a funcionalização do *exo*, *endo*-5-norborneno-2-metanol com diferentes

comprimentos de cadeia de ácidos graxos de 6 a 8 carbonos. A polimerização desses novos monômeros ocorreu via reação de ROMP com catalisador de Grubbs de 3ª geração ^[48]. Os polímeros isolados obtiveram rendimentos na maioria de 90% e com controle na massa molecular e polidispersividade ($M_n \sim 10^3$ e IPD $\sim 1,2$) ^[48].

O óleo de canola e babaçu apresentam potencial para serem aplicados nesta química, pois contêm em suas composições várias moléculas de triglicerídeos com cadeias carbônicas longas, tanto saturadas como insaturadas. São interessantes materiais de partida para formação de novos polímeros, obtidos por funcionalização com outras moléculas, ou por metátese em suas próprias estruturas.

2 PROPOSTA DE TRABALHO E JUSTIFICATIVA

O principal objetivo deste projeto é buscar uma forma de agregar valores às cadeias de ácidos graxos dos óleos vegetais de babaçu e de canola. Como já dito anteriormente, os ácidos graxos exibem uma grande versatilidade reacional ^[16] devido às diferentes funcionalidades presentes em sua estrutura química. Assim, é apresentado o desenvolvimento de novas estratégias de sínteses para se obter monômeros-ligantes com grupos N-piridínicos capazes de se coordenarem a metais de transição, como o ligante 3-amnpy ^[31]. Tem-se como objetivo desenvolver novos monômero-ligantes oriundos de moléculas de óleos vegetais e coordená-los a complexos de metais de transição.

Numa segunda etapa, tem-se como objetivo inserir monômeros de olefinas cíclicas nas porções olefínicas das cadeias dos óleos vegetais. E por fim, realizar reações de ROMP para então gerar polímeros, utilizando catalisadores desenvolvidos no Grupo ou comerciais.

Nosso Grupo de pesquisa tem estudado vários aspectos das reações térmicas, fotoquímica, eletroquímicas e catalítica de complexos de Ru^{II} e Mn^{I} [49-51], acumulando um conjunto de conhecimento.

Muitos esforços têm sido direcionados para o desenvolvimento de catalisadores para reações de metátese de olefinas, em particular para ROMP [49-51], e então aplicá-los em sínteses de novos polímeros.

As reações de ROMP apresentam uma série de vantagens na modelagem de polímeros insaturados funcionais em um arranjo bem definido [52-58], proporcionando a síntese de polímeros contendo substituintes com metais de transição que podem ser ativos fotoquimicamente. Assim, pretende-se desenvolver moléculas que apresentem grupos cromóforos que possam ser direcionados para construção de uma única rede molecular.

Os grupos pendentes que advêm dos óleos vegetais proporcionarão interessantes características aos materiais, por afastar os centros de rutênio das cadeias dos polímeros. Dessa forma, espera-se que os centros luminescentes não sejam ocluídos pelos polímeros.

Em particular, combinando a fotoquímica inorgânica com polímeros condutores, é possível criar “fios moleculares que façam a conexão de cromóforos e supressores dentro de uma única rede molecular” [23,24].

Os fios moleculares possuem cadeias moleculares grandes e conjugadas, na qual uma rede de orbitais com simetria π fornece o caminho para o movimento dos elétrons [25]. A preparação de estruturas orgânicas com essa conjugação pode apresentar centenas de unidades monoméricas, tais como as obtidas com tiofenos, pirróis ou acetilenos [26].

Uma estratégia é desenvolver monômeros ligantes bifuncionais, os quais apresentem em sua estrutura grupos capazes de se coordenarem a Ru^{II} , e por outro lado, uma olefina cíclica que possa sofrer reações de polimerizações via abertura do anel (ROMP) [27,28].

3 OBJETIVOS

- Obter compostos contendo aminas piridínicas a partir de óleos *in natura*, aqui denominados de "graxo-amida" (GA);
- Obter complexos de rutênio-polipiridínicos de GA, caracterizar e estudar suas características eletrônicas e voltamétricas;
- Obter compostos contendo monômeros de olefinas cíclicas (Ác-NBE) a partir de ésteres de ácido graxo, aqui denominados de "éster-NBE";
- Realizar reações de ROMP dos monômeros de éster-NBE,

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes e Equipamentos

4.1.1 Reagentes Utilizados

Todos os reagentes utilizados nas sínteses estão listados na tabela 3, onde se encontra a nomenclatura, abreviatura, estrutura, fórmula química, peso molecular e a sua procedência:

Tabela 3 - Reagentes utilizados nas sínteses.

	Nomenclatura	Abreviatura	Estrutura	FQ/ PM (g mol ⁻¹)	Procedência
Reagentes	3-amino-piridina	3-amnpy		C ₅ H ₅ N ₂ / 94,05	Aldrich
	Exo/endo-5-norbornene-2-carboxylic acid	Ác-NBE		C ₈ H ₁₀ O ₂ / 138,07	Aldrich
	2,2-bipiridina	bpy		C ₁₀ H ₈ N ₂ / 156,08	Acros
	Tricloreto de Rutênio (III)	RuCl ₃		RuCl ₃ / 207,43	Aldrich
	Trietilamina	Et ₃ N		C ₆ H ₁₅ N / 101,1	Aldrich
	Peroxido de Hidrogênio	H ₂ O ₂		H ₂ O ₂ / 34,01	Merck

Sais	Cloreto de lítio	LiCl	Li-Cl	LiCl / 41,98	Acros/ Aldrich
	Hexafluorofosfato de tetrabutilamônia	TBAPF ₆		C ₁₆ H ₃₆ F ₆ NP/ 387,25	Aldrich
	Hexafluorofosfato de amônia	NH ₄ PF ₆		F ₆ H ₄ NP/ 163,00	Aldrich
	Brometo de Potássio	KBr	K—Br	KBr / 119.002	Aldrich
	Iodeto de Césio	CsI	I—Cs	CsI / 259.81	Aldrich
	Cloreto de Sódio	NaCl	Na—Cl	NaCl/ 58,44	Synth
Solventes	Cloreto de Tionila	SOCl ₂		SOCl ₂ / 118,19	---
	Acetona	Acetona		CH ₃ COCH ₃ / 8,08	Panreac
	Hexano	Hexano		C ₆ H ₁₄ / 86.18	Mallinckrodt / Tedia
	Tolueno	Tolueno		C ₇ H ₈ / 92,14	Mallinckrodt / Tedia
	Tetrahidrofurano	THF		C ₄ H ₈ O / 72.11	Tedia / Aldrich

Solventes	Metanol	MeOH		CH ₄ O / 32.04	Tedia / Aldrich
	Etanol	EtOH		C ₂ H ₆ O / 46.06	J.T.Baker
	Clorofórmio	CHCl ₃		CHCl ₃ / 119,38	Chemis
	Dimetilacetamida	DMA		C ₄ H ₉ NO / 87.11	J.T.Baker
	Acetato de Etila	Acetato de etila		C ₄ H ₈ O ₂ / 88.105	Mallinckrodt
	Diclorometano	DCM		CH ₂ Cl ₂ / 84.93	Tedia
	Acetonitrila	Acetonitrila-		C ₂ H ₃ N / 41.05	Tedia
	Éter etílico	Éter etílico		C ₄ H ₁₀ O / 74.12	Synth
Ácidos	Ácido Clorídrico	HCl		HCl / 36.46	Synth
	Ácido Fórmico	Ácido Fórmico		CH ₂ O ₂ / 46.01	Synth

4.1.2 Instrumentação

Os espectros eletrônicos foram obtidos na região do UV-Vis utilizando-se um espectrofotômetro de feixe simples UV-Vis-HP KAIK XA (HP Hewlett Packard 8453). Utilizaram-se celas de quartzo com 1,00 cm de caminho ótico. Todas as medidas foram feitas, usando como referência, o solvente (branco), não contendo a espécie analisada.

Os espectros medidos na região do infravermelho (IV) foram obtidos em pastilhas de KBr (amostras solidas) ou pastilhas de silício(amostras líquidas), em um espectrômetro Bomem-Michelson 102 na região de 4000-250 cm^{-1} .

Espectros de RMN ^1H e ^{13}C foram medidos em solução de D_2O ou CDCl_3 a 25° C usando-se o equipamento BRUKER AC-200 ou o equipamento BRUKER DRX-400 (DQ-UFSCar). Todos os deslocamentos químicos são dados em unidades de ppm usando-se como referência para o sinal de hidrogênio o grupo metílico do (TMS).

Análises elementares foram realizadas para CHN no instrumento para microanálises EA 1110 CHNSO Carlo Erba.

Os voltamogramas cíclicos e de pulso diferencial dos complexos foram obtidos em um Potenciostato PAR (Princeton Applied Research), modelo 264 A. Utilizou-se uma cela eletroquímica de 10 mL de capacidade equipada com um conjunto de três eletrodos. Eletrodo de trabalho (disco de platina); um eletrodo de referência Ag/AgCl em solução 0,1 mol.L^{-1} de hexafluorofosfato de tetrabutilamônia (TBAPF_6) no solvente adequado mantido no interior de um capilar de Luggin-Haber. Os voltamogramas foram obtidos à temperatura ambiente em solução contendo o solvente de interesse e usou-se como eletrólito suporte TBAPF_6 , (1 mmol).

4.2 Sínteses dos ligantes Graxo Amida (GA) e dos metalo-complexos.

As reações foram feitas em atmosfera de argônio (procedência White Martins) quando necessário. Possíveis traços de oxigênio do argônio de grau comercial foram eliminados conduzindo-o através de frascos lavadores contendo íons Cr^{2+} , resultado da redução de Cr^{3+} em solução ácida com amálgama de zinco. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

4.2.1 Sínteses dos monômeros ligantes: Graxo-Amida Canola (GA-C) e Graxo-Amida Babaçu (GA-C).

Os óleos vegetais *in natura* utilizados nesse trabalho para a síntese dos novos monômeros ligantes foram o óleo de canola e o óleo de babaçu (origem comercial). As especificações técnicas desses óleos são mostradas nas tabelas 4 e 5 ^[59].

Tabela 4: Especificações técnicas do óleo de babaçu.

Características Físico-Químicas		
Índices	Unidades	Valores de Referência
Peso específico (15°)	g/cm^3	0,903-0,924
Índice de refração (400°c)	-	1,448-1450
Índice de Iodo	$\text{g I}^2/100\text{g}$	14-23
Índice de saponificação	Mg KOH/g	247-255
Matéria Insaponificável	%	<1,0
Acidez, óleo refinado	$\text{g ácido oleico/ 100g}$	<0,3
Índice de peróxido	Meq/ Kg	<10,0

Continua.

Continuação Tabela 4: Especificações técnicas do óleo de babaçu.

Composição de Ácidos Graxos		
Ácidos Graxos	Estrutura	Valores de Referência (%)
Ácido Caprílico	C 8:0	2,6-7,3
Ácido Cáprico	C 10:0	1,2-7,6
Ácido Láurico	C 12:0	40,0-55,0
Ácido Mirístico	C 14:0	11,0-27,0
Ácido Palmítico	C 16:0	5,2-11,0
Ácido Esteárico	C 18:0	1,8-7,4
Ácido Oleico (Ômega 9)	C 18:1	9,0-20,0
Ácido Linoleico (Ômega 6)	C 18:2	1,4-6,6

Tabela 5 - Especificações técnicas do óleo de canola.

Características Físico-Químicas		
Índices	Unidades	Valores de Referência
Peso específico (15°)	g/cm ³	0,914-0,920
Índice de refração (400°c)	-	1,465-1467
Índice de Iodo	g I ² /100g	110-126
Índice de saponificação	Mg KOH/g	182-193
Matéria Insaponificável	%	<2,0
Acidez, óleo refinado	g ácido oleico/ 100g	<0,3
Índice de peróxido	Meq/ Kg	<10,0

Continua.

Continuação Tabela 5: Especificações técnicas do óleo de canola.

Composição de Ácidos Graxos		
Ácidos Graxos	Estrutura	Valores de Referência (%)
Ácido Mirístico	C 14:0	<0,2
Ácido Palmítico	C 16:0	2,5-6,5
Ácido Palmitoleico	C 16:1	<0,6
Ácido Esteárico	C 18:0	0,8-3,0
Ácido Oleico (Ômega 9)	C 18:1	53,0-70,0
Ácido Linoleico (Ômega 6)	C 18:2	15,0-30,0
Ácido Linolênico (Ômega 6)	C 18:3	5,0-13,0
Ácido Araquídico	C 20:0	0,1-1,2
Ácido Eicosenoico	C 20:1	0,1-4,3
Ácido Behênico	C 22:0	<0,6
Ácido Erúcico	C 22:1	<2,0
Ácido Lignocérico	C 24:0	<0,2
Ácido tetracosenoico	C 24:1	<0,2

4.2.1.1 Transesterificação do óleo de canola e babaçu

Preparou-se uma solução de KOH/metanol a partir da razão metanol/óleo (1:5 m/m) e KOH/óleo 1% de KOH em massa. Deixou-se a solução em agitação magnética por 45 minutos. Adicionou-se a solução no respectivo óleo, previamente seco, e deixou-se em agitação magnética por 80 minutos e após, colocou-se a solução em um funil de separação. Após 12 horas, duas fases distintas foram formadas, e a glicerina, (a fase mais densa) foi

retirada. Rota evaporou-se a outra fase para obter o éster metílico de canola/babaçu (EM – C/B).

4.2.1.2 Hidrólise do éster metílico(EM).

10g do EM-C/B foi hidrolisado através do sistema Dean Stark com 50 mL de solução de hidróxido de sódio (6M) com a temperatura controlada entre 65°C (T_b. MeOH) e 100°C (T_b. Água) durante cinco horas. Os flocos amarelados (sal) obtidos filtrados a vácuo, lavado com água gelada e secado a vácuo. Massa obtida: (15,8 g)

4.2.1.3 Obtenção dos ácidos graxos derivatizados dos óleos *in natura*.

Solubilizou-se em água, 12,5g do sal obtido através da hidrólise do EM. A solução foi acidificada com ácido clorídrico (1M), acompanhou-se a variação de pH com papel indicador universal. O ácido formado foi separado por um funil. Massa obtida 8,05g.

4.2.1.4 Síntese do ligante GA-C e GA-B

Solubilizou-se o 6,4g ($\cong$ 0,022 mol) ácido obtido em 7 mL de diclorometano previamente degaseada, adicionou-se 1,76 mL (0,023 mol, 2,82g) de cloreto de tionila e deixou-se em refluxo por 4 horas. Em seguida adicionou-se 2,25g (0,022 mol) de 3-amnpy, e manteve-se o sistema em refluxo por mais 5 horas. Lavou-se a solução com água destilada, observou-se a formação de duas fases distintas, que foram extraídas em um funil de separação, as fases foram rotaevaporadas, obtendo o ligante na fase mais densa (diclorometano).

4.2.2 Síntese do complexo *cis*-[RuCl₂(bpy)₂].2H₂O

Em um balão de fundo redondo de capacidade de 25 mL contendo aproximadamente 15 mL de dimetilformamida degaseada foram dissolvidos 300 mg (1,15 mmol) de RuCl₃.xH₂O a esta solução adicionaram-se um excesso de 360 mg (2,3 mmol) de 2,2-bpy e 322 mg (7,6 mmol) de cloreto de lítio (LiCl), a mistura reacional de coloração roxa foi deixada sob agitação constante em refluxo por 8 horas em atmosfera de argônio. Depois de resfriar a solução à temperatura ambiente, sob atmosfera de argônio adicionaram-se 150 mL de acetona gelada, e a solução foi mantida a 0° C por 12 horas. O precipitado violeta escuro foi filtrado a vácuo, lavado com água destilada gelada e éter etílico gelado e secado a vácuo.

4.2.3 Síntese do complexo *cis*-[Ru(2,2-bpy)₂(GA)₂](PF₆)₂

200 mg (0,38 mmol) de *cis*-[Ru Cl₂(bpy)₂] foi dissolvido em uma mistura 1:1 de EtOH/H₂O (10 mL) e uma massa estequiométrica do monômero-ligante GA (0,25 g ; 0,25 mL) foi adicionada. A solução foi mantida em refluxo, sob atmosfera de argônio, por 8 horas sob agitação constante. Após atingir a temperatura ambiente, uma solução aquosa contendo uma massa estequiométrica de NH₄PF₆ foi adicionada para precipitar o complexo.

4.3 Síntese do éster metílico funcionalizado com o monômero de olefina cíclica “éster-NBE” para polimerização via ROMP.

O EM-C sintetizado na etapa 4.2.1.1 funcionalizado com monômeros de olefina cíclicas (Ac-NBE) foi utilizado como monômero de partida para as reações de polimerização. As reações de polimerização foram feitas via ROMP, utilizou-se pré-catalisadores desenvolvidos pelo grupo de pesquisa.

4.3.1 Reação de epoxidação do EM-C.

30 g de EM-C, 100 mL de tolueno e 6,5 mL de ácido fórmico foram adicionados a um balão de 500 mL equipado com sistema de refluxo e agitação, em temperatura ambiente. Adicionalmente em banho de gelo 148,70 mL de peróxido de hidrogênio (30%) foi adicionado gota a gota à solução. A temperatura foi elevada a 80°C e a solução mantida em refluxo por 24 horas. Após esse tempo a fase orgânica (contém o epóxido) foi lavada com água para remover resíduos de peróxido de hidrogênio. Sulfato de magnésio foi utilizado para retirar traços de água e o epóxido (EMO) foi concentrado no rota-evaporador.

4.3.2. Síntese do éster-NBE.

20g (0,06 mol) do EMO foi reagido com 8,47g (0,06 mol) de 5-norborneno-2 ácido carboxílico (ác-NBE). 0,142 mL (0,001 mol; 0,103g) de trietilamina foi adicionada na reação. A reação foi feita em um sistema de refluxo, agitada e aquecida a 160°C por 48.

4.3.3 Polimerização via ROMP utilizando precursores catalíticos desenvolvidos pelo grupo.

Todas as polimerizações foram feitas sem atmosfera inerte. O éster-NBE foi dissolvido em 1 mL de CHCl_3 , adicionou-se o precursor catalítico, logo em seguida, adicionou-se 5 μL de etildiazoacetato (EDA). A solução é mantida a 60°C em banho termostatizado por 1 hora, e em 150 °C por 3 horas. A razão molar $[\text{mon}]/[\text{Ru}]$ foi variada de 2000 ou 5000. Os precursores catalíticos utilizados foram do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{L})]$, sendo L= piperidina (1), pirrolidina (2).

5 RESULTADOS

5.1 Sínteses dos novos ligantes GA a partir dos óleos *in natura* de canola e babaçu.

A sequência geral das reações utilizadas para a obtenção dos ligantes GA é ilustrada no esquema 2.

Esquema 2: Etapas de reações para a obtenção dos ligantes GA. Os R's representam cadeias alifáticas saturadas ou insaturadas, sendo que R_1 , R_2 e R_3 podem representar cadeias diferentes.

A primeira etapa de síntese (A) consiste da transesterificação do óleo vegetal *in natura*, que na presença de mono-álcoois de cadeia curta e de um catalisador, dá origem a mono-ésteres de ácidos graxos ^[11,60-62]. Dentre os vários catalisadores utilizados para a reação de transesterificação, os mais tradicionais são as bases e ácidos de *Bronsted*. Os mais

utilizados hidróxidos e alcóxidos de metais alcalinos ^[63]. A etapa indica a rota metflica, com o uso de metanol e KOH.

A figura 5 apresenta o mecanismo aceito para a transesterificação de triglicerídeos com mono-álcoois em meio alcalino ^[64]. A espécie ativa é um alcóxido, que é formado pela reação do mono-álcool com a base, conforme a reação (i). Então, uma carbonila do triglicerídeo sofre um ataque nucleofílico do alcóxido, conforme a reação (ii), formando um intermediário tetraédrico. A partir de um rearranjo deste intermediário, formam-se o éster de mono-álcool e o ânion, o qual, após a desprotonação do ácido conjugado da base formado na reação (i), regenera a base de partida e produz, neste caso, um diglicerídeo. Reações similares irão ocorrer com os diglicerídeos formados, produzindo mono-glicerídeos, os quais, em processos similares, formarão finalmente a glicerina. A glicerina e os mono-ésteres de ácidos graxos formam duas fases distintas e completamente imiscíveis que são facilmente separados por um funil de separação.

Figura 5: Mecanismo de transesterificação de óleos vegetais em meio básico (etapa A), onde G representa a cadeia glicérica.

Na etapa **(B)** é feita a hidrólise em meio básico do éster de ácido graxo obtido em **(A)**. A hidroxila (-OH) atua como um nucleófilo e ataca a carbonila, formando um intermediário tetraédrico, seguido pela eliminação de álcool e formação do carboxilato correspondente (figura 6). Observa-se a formação de um álcool e um sal de ácido graxo (flocos amarelados). O sal obtido foi filtrado e secado á vácuo.

Figura 6: Mecanismo sugerido de hidrólise do mono-éster de ácido graxo (etapa B).

A fim de obter os ácidos graxos livres, numa etapa posterior **(C)** o sal de ácido graxo obtido foi solubilizado em água e acidificado com solução aquosa concentrada de HCl (figura 7). Observou-se a formação de duas fases imiscíveis, as quais foram facilmente separadas por um funil de separação.

Figura 7: Reação de acidificação do sal de ácido graxo (etapa C).

A última etapa **(D)** para a formação do ligante GA envolve duas etapas. Na primeira, foi feita uma reação de acilação. Onde um ácido carboxílico é transformado em cloreto de acila por sua reação com o cloreto de tionila ^[65-68] (figura 8). Primeiro ocorre um ataque nucleofílico do oxigênio do ácido ao enxofre, formando um intermediário instável. Em seguida há a liberação da espécie básica Cl⁻ que irá atacar a carbonila formando o haleto de acila correspondente e liberando como subprodutos HCl e SO₂.

Figura 8: Mecanismo sugerido de acilação de ácido carboxílico (etapa D₁).

Haleto de acila são compostos altamente instáveis e reativos ^[69]. Eles reagem rapidamente com aminas primárias ou secundárias formando amidas. Assim utilizou-se a 3-amnpy para obter-se o ligante GA desejado. O composto piridínico substituído na posição 3 foi escolhido com o intuito de se obter melhor orientação espacial para a ligação dos átomos N-piridínicos ao centro metálico.

Dois equivalentes molares de amina são requeridos na reação: uma molécula de amina atua como uma base de *Bronsted* e a outra como um nucleófilo. A reação procede pela adição nucleofílica ao grupo carbonila seguido da dissociação do intermediário tetraédrico formado. Como ilustrado na figura 9.

Figura 9: Mecanismo sugerido de formação de amida, através da reação de um cloreto de ácido com uma amina (etapa D₂).

O composto final isolado após a filtração é viscoso e apresenta coloração marrom. Os óleos *in natura* estudados foram: o óleo de canola e o óleo de babaçu.

5.1.1 Caracterização dos ligantes GA e seus precursores por espectroscopia na região de infravermelho.

Os espectros de IV dos compostos GA-C e GA-B e seus precursores obtidos em janelas de silício são apresentados nas figuras 10 e 11. Como os espectros apresentam similaridades, as bandas principais que caracterizam os GA serão discutidas em conjunto, indicando possíveis diferenças quando necessário.

Figura 10: Espectros de IV dos compostos obtidos nas etapas de síntese do ligante GA-C.

Figura 11: Espectros de IV dos compostos obtidos nas etapas de síntese do ligante GA-B.

São observadas bandas em 1747 cm^{-1} nos espectros dos óleos de canola e babaçu *in natura* referente ao estiramento C=O de triglicerídeos. Quando foi feito a transesterificação, observa-se o deslocamento dessas bandas para uma região de menor energia (1742 cm^{-1}) devido à substituição pelo grupo metila. Na etapa posterior quando ocorrem à formação dos sais de ácido carboxílico, as bandas referentes aos estiramentos C=O são vista em 1561 cm^{-1} . Esses deslocamentos para regiões de menor energia deve-se ao fato dos íons carboxilato possuírem um par de elétrons localizado no átomo de oxigênio que tende a aumentar o efeito de ressonância.

A presença do grupo -OH após formação dos ácidos desloca os estiramentos C=O para 1711 cm^{-1} , uma região de maior energia em comparação aos sais, porém de menor energia quando comparada aos ésteres. O grau de covalência dos ésteres é maior que os dos ácidos, o que dificulta a delocalização eletrônica sobre os átomos de oxigênio. As bandas

referentes aos estiramentos C=O de amidas são observadas em 1703 cm^{-1} para o GA-C e em 1690 cm^{-1} para o GA-B. Os deslocamentos para uma região de menor energia em relação aos estiramentos observados para os ácidos são atribuídos às presenças de um par de elétrons livres nos nitrogênios das amidas que contribuem efetivamente para a estrutura de ressonância do ligante GA. Como representado na figura 12.

A diferença observada entre os deslocamentos da carbonila dos ligantes GA na última etapa pode ser associada à presença de mais cadeias saturadas em GA-B, o que reduz a carbonila com mais facilidade.

Figura 12: Estruturas de ressonância sugerida para os ligantes GA.

Outras bandas presentes nos espectros ajudam a evidenciar a funcionalização em cada etapa. Nos espectros dos ésteres é observada a presença de três bandas de média intensidade em 1171 cm^{-1} , 1197 cm^{-1} e em 1245 cm^{-1} as quais são bandas características de metil éster de cadeia longa. Bandas de média intensidade de três picos entre $1440\text{--}1335\text{ cm}^{-1}$ característicos de sais de ácido graxo também são vistas nos espectros de formação do composto salino. Nos espectros dos ácidos na região de 938 cm^{-1} são observadas as bandas de deformação angular fora do plano dos grupos hidroxila. E na etapa final onde os ligantes GA são obtidos, observa-se nos espectros as presenças de bandas em 3197 cm^{-1} , 1551 cm^{-1} e em 803 cm^{-1} referentes aos estiramentos N-H e C-N, e deformação N-H fora do plano, respectivamente.

Em todas as etapas foram observados as bandas referentes à deformação axial assimétrica e simétrica CH_2 em 2926 cm^{-1} e 2853 cm^{-1} , respectivamente, os estiramentos

=C-H em 3000 cm^{-1} e as bandas em 720 cm^{-1} referentes aos estiramentos $-\text{CH}_2$ de cadeias longas. Em comparação aos espectros de IV do óleo de canola nota-se a ausência do estiramento =C-H em 3000 cm^{-1} , devido ao fato do óleo de babaçu ser composto principalmente por cadeias de ácido-graxo saturadas.

Observa-se uma banda bem definida em 3328 cm^{-1} , ainda, não devidamente interpretada.

A tabela 6 apresenta as principais bandas e atribuições para os compostos obtidos em cada etapa da síntese dos ligantes GA

Tabela 6: Bandas e atribuições para os compostos obtidos em cada etapa da síntese dos ligantes GA.

Atribuição	Óleo	Éster	Sal	Ácido	Amida
$\nu(-\text{C}=\text{O})$	1747	1742	1561	1711	1703
$\nu(=\text{C}-\text{H})\text{ } sp^2$ (GA-C)	3009	3009	3009	3009	3009
$\nu(\text{C}-\text{H})\text{ } sp^3$	2925,2849	2925,2849	2925,2849	2925,2849	2925,2849
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1462	1462	1462	1462	1462
$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$	1163	1245, 1197,1171	-	-	-
$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{O})$	-	-	1458, 1437,1421	1428	-
$\delta(\text{O}-\text{H})$	-	-	-	938	-
$\nu_{\text{as}}(\text{N}-\text{H})$					3328
$\nu_{\text{s}}(\text{N}-\text{H})$	-	-	-	-	3197
$\square(\text{C}-\text{N})$	-	-	-	-	1551
$\delta(\text{N}-\text{H})$	-	-	-	-	803
$\delta(\text{C}-\text{H})$	720	720	720	720	720

5.1.2 Caracterização dos-ligantes GA e seus precursores por espectroscopia de RMN ^{13}C .

Assim como nos espectros de IV, as discussões dos espectros de RMN de ^{13}C e ^1H serão apresentadas em conjunto, dadas as similaridades entre eles.

A figura 13 representa uma cadeia alifática qualquer derivada de um triglicerídeo, onde os carbonos foram nomeados por α , β e γ , para facilitar as atribuições dos seus respectivos sinais nos espectros de RMN. Onde os subscritos t, l e co, referem-se à metila terminal, a dupla ligação e a carbonila, respectivamente.

Figura 13: Representação de uma cadeia alifática qualquer derivada de um óleo vegetal.

As figuras 14 e 15 correlacionam os espectros de RMN ^{13}C dos compostos obtidos em cada etapa de síntese dos ligantes GA-C e GA-B, respectivamente. Devido a insolubilidade, os espectros das etapas onde houve a formação das espécies salinas foram obtidos em D_2O , distinto das outras etapas em que os espectros foram obtidos em CDCl_3 . Com isso, a análise para as atribuições dos sinais foram feitas tendo como referência o TMS. As regiões entre 75-110 ppm foi omitida nos espectros de ^{13}C por apresentar somente os sinais do solvente [triplete em 77,38; 77,05 e 76,85 ppm]^[70], proporcionando uma melhor visualização dos outros sinais. Em cada figura os espectros são bastante similares e apresentam sinais correspondentes que aqui serão atribuídos por regiões.

Figura 14: Espectros de RMN ^{13}C dos compostos obtidos nas etapas de síntese do ligante GA-C.

Figura 15: Espectros de RMN ^{13}C dos compostos obtidos nas etapas de síntese do ligante GA-B.

Nas regiões **A** observam-se sinais em 14 ppm referentes aos carbonos α_t das metilas terminais das cadeias alifáticas. Em **B** são vistos os sinais associados aos carbonos das cadeias longas dos ácidos graxos. Os sinais mais alargados em 29 ppm são atribuídos aos carbonos dos grupos metilenos. Os sinais entre 21-23 ppm referem-se aos carbonos β_t adjacentes as metilas terminais. Entre 24-26 ppm encontram-se os sinais dos carbonos γ_{co} adjacente as carbonilas, os sinais entre 31-32 ppm podem ser associados aos carbonos γ_t adjacentes as metilas terminais e aos carbonos β_l das duplas ligações. Entre 34-38 ppm são observados os sinais dos carbonos β_{co} adjacentes as carbonilas.

Os vários sinais observados entre 125-130 ppm são referentes aos carbonos olefínicos. Na última etapa onde ocorre a funcionalização com a 3-apy e a formação das amidas, são observados nos espectros mais sinais nas regiões **C** que podem ser associados às insaturações do anel piridínico.

O óleo de babaçu apresenta em sua composição apenas uma pequena porcentagem de ácidos graxos de cadeia insaturada (1,4 a 19 % de insaturação). É importante destacar que, quando se compara os espectros de funcionalização do óleo de babaçu com os de canola (com aproximadamente 100% de insaturação), observa-se uma menor quantidade de sinais na região **C**, entre 125-130 ppm, onde podem ser visto os sinais de carbonos olefínicos

Nas regiões **D** são vistos os singletos referentes às carbonilas. No espectro do óleo *in natura* observam-se dois sinais entre 173 -172 ppm referentes as três carbonilas presentes nas estruturas dos triglicerídeos, sendo que a presença de dois sinais é condizente com o fato de duas dessas carbonilas serem equivalentes. Os desaparecimentos dos sinais em 68 e 62 ppm (regiões **E**) referentes aos carbonos do glicerol das moléculas de triglicerídeos, e os aparecimentos dos sinais em 51 ppm (regiões **F**) devido a associação de metilas nas moléculas, assim como o deslocamento dos sinais das carbonilas para 174 ppm, confirmam a formação dos ésteres metílicos.

Quando ocorre a formação das espécies carboxilatos observam-se o deslocamento dos sinais referente à carbonila (região **D**) para 183 ppm. Isso é devido ao aumento do efeito retirador dos átomos de oxigênio quando se tem os compostos na sua forma iônica. Nos espectros associados às espécies na forma de ácido carboxílico, os sinais referentes às carbonilas são vistos em 180,4 ppm, onde a formação das ligações covalentes proporcionam que as carbonilas estejam mais blindadas, devido o efeito doador dos hidrogênios.

Na última etapa de formação dos ligantes GA, ressalta nas regiões **D** as presenças de dois sinais em 179,4 e 173,8 ppm para GA-C e em 178,2 e 172,5 ppm para o GA-B. Estudos bibliográficos retratam o fato de que grupos amida podem existir teoricamente em três formas tautoméricas, e que cada uma delas podem ter quatro formas rotaméricas.^[71] A formação dos tautômeros pode ser justificada devido a traços de ácido no meio em que as sínteses foram realizadas, como também pode ser influência das características ácidas do solvente CDCl_3 ^[70].

A presença de duas formas tautoméricas mostradas na figura 16 justifica a presença de dois sinais nos espectros de RMN ^{13}C e as diferenças entre os deslocamentos dos núcleos de carbono ($\text{C}=\text{O}$).

Figura 16: Equilíbrio tautomérico esperado para o composto amida.

As atribuições dos sinais de RMN de ^{13}C (figuras 14 e 15) são apresentadas na tabela

7.

Tabela 7: Atribuições dos sinais de RMN de ^{13}C para os ligantes G.A

Deslocamento Químico (ppm)	Atribuição
13,9-14,9	-CH ₃ Grupos metila
28-30	(-CH ₂) _n Grupos acil
24-26	-OCO-CH ₂ -CH ₂ - Grupos acil
32-33	-CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -(CH ₂)
33-34	-CH ₂ -CH=CH Grupos acil
34-38	-OCO-CH ₂ Grupos acil
51-52	CH ₃ -OCO-(CH ₂) _n Éster
62-68	-CH ₂ OCOR Glicerol
126-133	-CH=CH- Grupos acil
126-141	OCO-NH-C ₅ H ₅ N Amida
173-183	OCO
179 / 173-GA-C 178 / 172-GA-B	O=C-NH / OH-C=N

5.1.3 Caracterização dos-ligantes GA e seus precursores por espectroscopia de RMN ^1H .

As figuras 17 e 18 correlacionam os espectros de RMN ^1H de todos os compostos obtidos nas etapas de sínteses dos ligantes GA-C e GA-B, respectivamente. As análises para as atribuições dos sinais foram feitas tendo como referência o TMS. Os asteriscos (*) nos espectros representam os deslocamentos químicos e multiplicidade de hidrogênios residuais dos solventes ^[72].

Figura 17: Espectros de RMN ^1H dos compostos obtidos nas etapas de obtenção do ligante GA-C.

Figura 18: Espectros de RMN ^1H dos compostos obtidos nas etapas de síntese do ligante GA-B.

Os espectros são bastante similares e apresentam sinais correspondentes que aqui serão atribuídos por regiões.

Nas regiões **A** são vistos os sinais associados às cadeias longas do ácido graxo. Os sinais em 0,9 ppm são referentes aos hidrogênios dos grupos metilas e os sinais mais alargados entre 1,2 e 1,4 ppm são atribuídos aos hidrogênios dos grupos metilenos das cadeias alifáticas. Os sinais entre 1,5 e 1,7 ppm são associados aos hidrogênios dos carbonos γ_{co} adjacentes as carbonilas, os sinais entre 1,9 e 2,1 são atribuídos aos hidrogênios ligados aos carbonos β_1 das duplas ligações entre carbonos. Entre 2,2 e 2,3 ppm são observados os sinais dos hidrogênios ligados aos carbonos β_{co} adjacentes as carbonilas. Na figura 16 (GA-C) em 2,7 ppm é visto um multipeto que pode ser atribuídos a hidrogênios ligados a carbonos entre duplas ligações.

Nas regiões **B** são observados multipletos em 5,3 ppm, referente aos hidrogênios ligados a carbonos olefínicos. Os sinais vistos em **C** entre 4,3 e 4,1 ppm podem ser associados aos hidrogênios ligados aos carbonos do glicerol. A ausência desses sinais no espectro posterior e o aparecimento de um sinal em 3,6 ppm (região **D**) referente aos hidrogênios metilenos, confirmam a formação dos ésteres metílicos nesta etapa.

Nos últimos espectros onde ocorre a formação das amidas observa-se nas regiões entre 7-10 ppm o surgimento de sinais referentes aos hidrogênios da amida e do anel piridínico (região **E**).

Os sinais mais alargados observados em 7 ppm (GA-C) e em 6 ppm (GA-B) nos últimos espectros, podem ser associados aos hidrogênios das hidroxilas formadas devido ao efeito tautomérico dos ligantes na forma amida. Um aspecto interessante desses hidrogênios, é que eles são suficientemente ácidos para que ocorra a troca rápida com D_2O ^[73]. Sabendo-se dessa característica, realizaram-se experimentos onde foram adicionadas duas gotas de

D₂O a cada tubo de RMN que já continha os ligantes em solução de CDCl₃, os tubos foram agitados, e novos espectros foram feitos figura 19 .

Figura 19: Espectros de RMN ¹H dos ligantes GA-C (1) e GA-B obtidos em CDCl₃ com adição de uma gota de D₂O.

Observou-se os desaparecimentos dos sinais alargados em 7 e 6 ppm, confirmando que estes sinais correspondiam realmente aos hidrogênios alcoólicos(espécies tautoméricas), ou seja, as espécies alcoólicas se transformaram em R-OD.

O efeito tautomérico é sentido em até duas ou três ligações após o grupo (O/N)H. Quando comparado aos espectros dos compostos de partida, neste caso, o espectro do ácido carboxílico, são observados que os sinais referentes aos hidrogênios ligados aos carbonos β_{co} (2,2-2,4 ppm) e γ_{co} (1,6 -1,7 ppm) adjacentes as carbonilas são duplicados. Como pode ser visto na figura 20.

Figura 20: Ampliação dos espectros dos ácidos derivatizados dos óleos de canola e de babaçu e dos ligantes GA.

As atribuições dos sinais de RMN de ^1H (figura 17 e 18) estão apresentadas na tabela

Tabela 8: Atribuições dos sinais de RMN de ^1H para o ligante GA-C

Deslocamento Químico(ppm)	Atribuição
0,8-0,9	-CH ₃ Grupos metila
1,15-1,4	(-CH ₂) _n Grupos acil
1,5-1,7	-OCO-CH ₂ -CH ₂ - Grupos acil
1,9-2,1	-CH ₂ -CH=CH Grupos acil
2,2-2,4	-OCO-CH ₂ Grupos acil
2,7-2,8 (GA-C)	=HC- CH ₂ -CH=
3,4-3,6	CH ₃ -OCO-(CH ₂) _n Éster
4,1-4,32	-CH ₂ OCOR Glicerol
5,2-5,26	➤ CHOCOR
5,26-5,4	-CH=CH- Grupos acil
7,5-10,5	OCO-NH-C ₅ H ₅ N Amida

5.2 Síntese do novo complexo $[\text{Ru}(\text{2,2-bpy})_2(\text{GA})_2](\text{PF}_6)_2$ - canola/babaçu.

A sequência de reação ilustrada no esquema 3 entre o composto bpy e o $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em DMF na presença LiCl, leva à formação do complexo precursor $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2]$ de coloração roxa, isolado com 60% de rendimento. Esse complexo em refluxo por quatro horas em meio etanólico forma *in situ* o íon complexo $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{+2}$, nota-se a mudança da coloração de roxa para vermelho. As subseqüentes adições dos ligantes GA e refluxo por 6 horas resultam na formação dos íons complexos $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{GA})_2]^{+2}$ com uma nova mudança de coloração para marrom. Os complexos foram precipitados com adições equimolares de NH_4PF_6 , filtrados com cânula e secos a vácuo.

Esquema 3: Esquema de síntese do íon complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{GA})_2]^{2+}$.

5.2.1 Análise elementar dos complexos

As análises elementares dos complexos (tabela 9), foram determinadas com a perspectiva de se verificar a correlação entre as razões percentuais C/H C/N. Entretanto, observou-se variações entre os valores calculados e experimentais. Devido ao fato de que os

ligantes foram sintetizados a partir de óleos vegetais *in natura* os quais apresentam variações em sua composição de ácidos graxos. Os cálculos teóricos foram realizados utilizando como base a cadeia de ácido graxo com maior proporção na composição de cada óleo.

Nos cálculos teóricos para o complexo sintetizado com o óleo de canola considerou-se como cadeia de ácido graxo principal o ácido oleico (C18:2) e para o complexo com o óleo de babaçu o ácido láurico(C12:0).

Tabela 9: Valores obtidos para as análises elementares CHN.

RuGA	% Carbono	%Hidrogênio	%Nitrogênio
Calculado	55,96	6,26	7,91
GA-C			
Experimental	56,77	7,38	6,45
Calculado	52,43	6,31	8,15
GA-B			
Experimental	57,23	7,81	7,24

Embora exista uma incerteza para essa verificação, pode-se afirmar que em cada complexo foi coordenado duas unidades de GA. Resultados para o complexo com uma única unidade apresentariam uma diferença muito acentuada.

5.2.2 Caracterização dos complexos por espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros para os complexos obtidos com os ligantes GA-C e GA-B são apresentados na figura 21.

Figura 21: Espectros de infravermelho comparando: 1-Ligante GA-B; 2-Complexo GA-B; 3-Complexo precursor; 4-Complexo GA-C; 5-Ligante GA-C.

As atribuições foram feitas em comparação com os espectros dos ligantes livres e também em comparação com o espectro do complexo precursor *cis*-[RuCl₂(bpy)₂].

Os complexos sintetizados são caracterizados pelo surgimento das bandas em 1711 cm⁻¹ associada ao estiramento -C=O dos ligantes GA-(C/B), e das bandas referentes à deformações axiais assimétrica e simétrica -CH₂ em 2926 cm⁻¹ e 2853 cm⁻¹ respectivamente, que são bandas fortes e características dos ligantes. Essas bandas não são presentes no espectro do complexo precursor.

As bandas entre o intervalo de 1600-1400 cm⁻¹ são atribuídas aos estiramentos C=C e C=N dos anéis aromáticos da bpy e da 3-amnpy presentes tanto nos espectros dos complexos obtidos, quanto no complexo precursor (bpy) e nos monômeros ligantes livres (3-amnpy).

Em cada caso o desaparecimento da banda em 329 cm^{-1} atribuída ao estiramento Ru-Cl do complexo precursor, e o aparecimento de uma banda entre 1550 cm^{-1} e 1510 cm^{-1} que surge devido a uma interação entre a deformação angular N-H e a deformação axial C-N de amidas secundárias, e que pode ser notada nos espectros dos complexos e nos espectros dos ligantes livre, ajuda a elucidar a formação dos complexos.

A banda forte que aparece em 838 cm^{-1} e a banda em 558 cm^{-1} são atribuídas às absorções P-F e da ligação Ru-N respectivamente ^[74].

A tabela 10 apresenta as principais bandas e atribuições para os ligantes GA os complexos obtidos com esses ligantes e do complexo precursor.

Tabela 10: Bandas e atribuições para os compostos: 1-Ligante GA-B; 2-Complexo GA-B; 3-Complexo precursor; 4-Complexo GA-C; 5-Ligante GA-C.

Atribuição	1	2	3	4	5
$\nu(\text{-C=O})$	1697	1700	-	1703	1706
$\nu(\text{=C-H})\ sp^2$	-	-	-	-	3015
$\nu(\text{C-H})\ sp^3$	2927,2857	2927,2857	3068	2927,2857	2927,2857
$\nu(\text{C=C})$	1469	1469	1459	1464	1464
$\nu(\text{C=N})$	1414	1419	1419	1419	-
$\nu(\text{N-H})$	3325	3369	3485	-	3190
$\nu(\text{C-N})$	1539	1539	-	1544	1549
$\delta(\text{N-H})$	807	763	763	763	804
$\delta(\text{C-H})$	720	720	-	720	720
$\delta(\text{P-F})$	-	803	-	803	-
$\delta(\text{Ru-N})$	-	563	-	563	-
$\delta(\text{Ru-Cl})$	-	-	324	-	-

5.2.3 Caracterização eletroquímica dos complexos por voltametria cíclica.

Os voltamogramas dos complexos com os ligantes GA-B e GA-C e do complexo precursor são apresentados na figura 22. Foram obtidos em acetona, utilizando-se Ag/AgCl como eletrodo de referencia, fio de platina como contra elétrico e disco de platina como eletrodo de trabalho. Como eletrólito de suporte foi utilizado solução 1mmol de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio.

Figura 22: Voltamograma comparando os íons complexos de Ru^{II} com os ligantes GA-C, GA-B e o complexo precursor.

Em comparação com o complexo precursor, observa-se o deslocamento dos potenciais de pico anódico de 0,38 V para 0,81 V ($\Delta E_p = 0,43$ V) e 0,88 V ($\Delta E_p = 0,57$ V) nos complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{GA-B})_2]$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{GA-C})_2]$, respectivamente. Os picos catódicos mudaram de 0,24 V para 0,73 V ($\Delta E_p = 0,49$ V) e 0,81 V ($\Delta E_p = 0,57$ V). Entretanto,

observa-se o deslocamento de mais de 200 mV nos potenciais anódicos e catódicos, que justifica a formação de um novo complexo com um único par redox, em ambos os casos.

Esta mudança de potencial é afetada pela natureza do ligante. Quando há a substituição dos ligantes π doadores Cl^- no complexo precursor ($E_{1/2} = 0,31$) para ligantes π receptores como a 3-amnpy, observa-se potenciais de oxidações maiores devido à diminuição de densidade eletrônica no centro metálico.

Acredita-se que a esfera de coordenação desses complexos não muda, e que o processo é redox $\text{Ru}^{\text{II}}-\text{Ru}^{\text{III}}$. Ou seja, quando aplicado um potencial, o íon $\text{Ru}^{\text{II}} d^6$ muda para $\text{Ru}^{\text{III}} d^5$ onde a esfera de coordenação é mantida. O potencial formal de meia onda ($E_{1/2}$) para os complexos de babaçu e canola foram 0,77 V e 0,84 V, respectivamente.

O íon complexo $\text{cis}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{-apy})_2]^{2+}$ em estudos literários^[30], apresentou um potencial de oxidação 1,16 V e um potencial de redução de 1,06 V ($E_{1/2} = 1,11$ V). Quando comparado aos potenciais dos complexos GA-B e GA-C observa-se que um potencial de oxidação maior é necessário para oxidar a espécie que contém somente os ligantes 3-apy. A presença da cadeia alifática nos complexos GA deixa a amida mais ácida e a retrodoação metal ligante menos efetiva, aumentando a densidade eletrônica sobre o metal.

Com isso, acredita-se que a diferença de potencial observada entre os complexos esteja então relacionada com a diferença entre as cadeias alifáticas dos óleos utilizados. A presença das ligações duplas conjugadas na cadeia alifática do óleo de canola delocaliza a densidade eletrônica sobre o rutênio, fazendo com que um potencial de oxidação maior seja necessário para oxidar a espécie metálica no complexo GA-C, quando comparado ao potencial aplicado sobre o complexo GA-B.

5.2.4 Caracterização dos complexos por espectrofotometria de UV-Vis.

Os espectros eletrônicos de absorção (figura 23) são caracterizados pelas bandas de transferência de carga MLCT na região do visível, entre 400 e 550 nm, para os dois complexos com os ligantes GA-C e GA-B.

Figura 23: Espectros de UV-vís dos íons complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{GA-C})_2]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{GA-B})_2]^{2+}$ e do complexo precursor $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{bpy})_2]$.

As atribuições de bandas dos espectros de UV-Vis para os complexos com os ligantes GA foram feitas em comparação com o complexo precursor. E posterior comparação com os dados literários dos complexos polipiridínicos $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{-amnpy})_2](\text{PF}_6)_2$.

É observado que o complexo precursor mostra absorção em maior comprimento de onda em relação aos complexos sintetizados. Isto é observado porque os íons cloretos são

doadores π , enquanto os ligantes piridínicos são receptores π . Quando há a troca dos íons cloreto por moléculas de 3-apy, observa-se o deslocamento das absorções para comprimentos de onda de menor energia. Esse deslocamento elucida a formação dos novos complexos.

O comportamento dos complexos em função do tempo à temperatura ambiente foi monitorado por 2 horas na ausência de luz ambiente (figura 24).

Figura 24: Espectros de UV-vís dos íons complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{GA-B})_2]^{2+}$ (1) e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{GA-C})_2]^{2+}$ (2). Acompanhados a 25°C por 2 horas na ausência de luz.

Observou-se que as bandas nos espectros eletrônicos nesse período de tempo não sofreram alterações nesse período de tempo, podendo ser indicativo de que as esferas de coordenação não mudam, ou seja, os complexos são estáveis.

Quando essas soluções foram expostas a irradiação em 480 nm por duas (ciclos de 20 minutos), pode-se observar que os comprimentos de onda máximos não são deslocados (figura 25). Esse fato indica também que não ocorre fotosubstituição, semelhante ao íon complexo- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2((3\text{amdpy})_2\text{oxaNBE})]^{2+}$ [31].

Figura 25: Espectros de UV-vís dos íons complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{GA-B})_2]^{2+}$ (1) e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{GA-C})_2]^{2+}$ (2) acompanhados por 120 minutos a 25°C , com ciclos 20 min.

No entanto observa-se que os máximos de absorção são afetados. Considerando que o solvente utilizado foi acetona, pode ser que ocorreram interações do solvente com os estados eletrônicos de valência (HOMO e LUMO). Isso seria devido à perturbação nas demais esferas de coordenação (2° , 3°) dada à diferença de polaridade entre os centros metálicos e o solvente.

Deve ser lembrado ainda, que o complexo apresenta ligantes com cadeias alifáticas apolares. Comparando com o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{-amnpy})_2](\text{PF}_6)_2$, o qual sofre fotoquímica, pode-se dizer que, mesmo o sistema não sendo totalmente quelado, as cadeias alifáticas R inibiram a fotoreação.

Medidas dos espectros de absorção em diferentes solventes não apresentam delocalização dos máximos de comprimento de onda (figura 26). Sugerindo a ausência de solvatocromismo. Em geral, bandas de MLCT são sensíveis ao meio. Logo pode-se pensar que a presença das cadeias alifáticas apolares, inibem esse comportamento.

Figura 26: Espectros de UV-vís dos íons complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{GA-B})_2]^{2+}$ (1) e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{GA-C})_2]^{2+}$ (2) em diferentes solventes.

É interessante observar que os complexos com os ligantes GA apresentaram luminescência (figura 27) em comprimentos de onda de baixa energia (~ 700 nm). Indicando que os estados LUMO de baixa energia são tipicamente dos ligantes piridínicos, ou seja, esses orbitais não apresentam características do metal.

Figura 27: Espectros de emissão de fluorescência do íons complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{GA-B})_2]^{2+}$ (1) e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{GA-C})_2]^{2+}$ (2), em acetona a ± 23 °C, $\lambda_{\text{exc}} = 503$

5.2.5 Correlação entre os dados espectroscópicos e eletroquímicos

O gráfico da energia dos máximos de absorção MLCT (E_{abs}) em função dos valores de $E_{1/2}$ ($(E_{\text{red}}+E_{\text{ox}})/2$) dos íons complexos $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2]^{2+}$, $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amdp}_2\text{oxaNBE})]^{2+}$, $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amdp}_2\text{NBE})]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{GA-B})_2]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{GA-C})_2]^{2+}$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, apresentou uma correlação linear, como é mostrado na figura 28, obtendo-se coeficiente de correlação de 0,98. Tem sido observado que a energia da banda de absorção em vários complexos polipiridínicos de rutênio aumenta linearmente com o aumento do valor de $E_{1/2}$.

Figura 28: Correlação entre a energia redox ($E_{1/2}$) e a energia da absorção máxima de MLCT dos complexos em estudo.

A observação dessa linearidade suporta a atribuição das transições como sendo MLCT^[75]. Isso indica que as propriedades eletroquímicas e de absorção dos complexos podem ser correlacionadas. Nos complexos polipiridínicos de Ru^{II} , o orbital LUMO envolvido no

primeiro processo de redução é o mesmo que está envolvido nos processos de absorção e emissão. Em adição, a correlação com os demais complexos obtidos com ligantes 3-amnpy substituídos, indica que o grupo substituinte apresenta influencia sobre a coordenação ao centro de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$.

5.2.6 Caracterização do complexo *cis*- $[\text{Ru}(2,2\text{-bpy})_2(\text{GA})_2](\text{PF}_6)_2$ por espectroscopia de RMN ^1H .

Os espectros de RMN ^1H dos complexos sintetizados com os ligantes GA-C e GA-B Babaçu são apresentados na figura 29.

Figura 29: Espectros de RMN ^1H dos íon complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{GA-C})_2]^{2+}$ e do íon complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{GA-B})_2]^{2+}$.

Os espectros foram obtidos em CHCl_3 , e os sinais marcados com um asterisco (*) representam os deslocamentos químicos e multiplicidade de hidrogênios residuais dos solventes^[72].

Na região **A** são vistos os sinais associados à cadeia longa do ácido graxo. O sinal em 0,9 ppm é referente aos hidrogênios da metila e o sinal mais alargado entre 1,2 e 1,4 ppm é atribuído aos hidrogênios dos grupos metilenos da cadeia alifática. O sinal entre 1,5 e 1,7 ppm são associados aos hidrogênios do carbono γ adjacente a carbonila, o sinal entre 1,9 e 2,1 é atribuído aos hidrogênios ligados ao carbono β da dupla ligação. Entre 2,2 e 2,3 ppm é observado o sinal dos hidrogênios ligados ao carbono β adjacente a carbonila.

No espectro do complexo sintetizado com o ligante GA-C em 2,7 ppm é visto um multiplete que pode ser atribuídos a hidrogênios ligados a carbonos entre duplas ligações

Na região **B** é observado um multiplete em 5,3 ppm, referente aos hidrogênios ligados a carbonos olefínicos. No complexo GA-C esse sinal é visto com uma maior intensidade, pois ligante GA-C é composto principalmente por cadeias de ácidos graxos insaturadas.

Os multiplete vistos em **C** entre 7-9 ppm são associados aos hidrogênios dos anéis piridínicos. O sinal mais desblindado que em 10,16 ppm é atribuído aos átomos de H^* do anel da unidade piridina do monômero-ligante coordenado como mostrado na figura 30.

O efeito de corrente de anéis aromáticos em espectros de RMN pode ser usado para definir a posição espacial do próton ou a estrutura da molécula que contem o próton, através da mudança observada no sinal do próton no espectro de RMN^[76].

Figura 30: Possível estrutura dos íons complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{GA})_2]^{2+}$.

Hidrogênios ligados a carbonos que formam ligações π exibem deslocamentos químicos “incomuns”. Isto é devido ao efeito da anisotropia magnética. A anisotropia magnética descreve um ambiente no qual campos magnéticos diferentes são encontrados em diferentes pontos no espaço. Quando um campo magnético é aplicado, uma substância com elétrons π o movimento eletrônico gera um campo magnético induzido. O modo como esse campo afeta o deslocamento químico de um próton depende da direção do campo magnético induzido na região onde o próton está localizado, em relação à direção do campo magnético aplicado.

Acredita-se que o campo magnético induzido pelos elétrons π do anel piridínico estejam localizados na mesma direção do campo magnético aplicado. Assim um campo magnético efetivo maior é sentido. Como a frequência é proporcional à força do campo magnético sentido pelos prótons, estes ressonam em frequências mais altas.

Assim, o deslocamento deste sinal para baixo campo pode ser devido ao efeito de corrente de anel gerado pelos elétrons delocalizados nos anéis do ligante bipyridina, somado com o campo B_0 e como consequência sentido na porção dos ligantes.

5.3 Síntese do Monômero funcionalizado para polimerização via ROMP

Nos catalisadores sintetizados pelo Grupo, a espécie metal-carbeno é formada *in-situ* através da fonte de carbeno etildiazoacetato. Para que haja a formação dessa espécie o catalisador deve perder um ligante formando um sítio vacante, no qual pode haver uma competição dos nitrogênios piridínicos, causando a inibição da ação do catalisador ^[76]. A inibição de catalisadores também já foi observada em diferentes sínteses. Como, por exemplo, foi verificado, em estudos anteriores, que ligantes N-doadores, como a piridina, inibem a atividade dos catalisadores de Grubbs para reações de ROMP ^[77].

Dessa forma, para os estudos iniciais de reações de polimerização foram realizadas com os monômeros funcionalizados a partir do éster metílico de canola, evitando assim a desativação do catalisador pelo grupo piridínico do ligante GA. O óleo de canola foi selecionado por apresentar em sua composição uma maior porcentagem de insaturações facilitando a inserção do monômero de olefina cíclica (ác-NBE) na cadeia, com formação do éster-NBE. Como ilustrado na figura 31.

Figura 31: Esquema de funcionalizações para obtenção do Éster-NBE

5.3.1 Caracterização do éster metílico epoxidado por espectroscopia na região do infravermelho.

A figura 32 correlaciona os espectros de IV do EM e o espectro do EMO formado.

Figura 32: Comparação entre os espectros de infravermelho do EM e o espectro do EMO formado.

No espectro do EM a absorção em 3009 cm^{-1} , refere à vibração de deformação axial C-H de carbonos sp^2 . O desaparecimento dessa banda no espectro do EMO indica a total conversão das duplas ligações em anéis oxiranos. O aparecimento de uma banda larga, de media intensidade entre $827\text{-}843\text{ cm}^{-1}$ característica de vibrações de anéis de epóxido confirmam o resultado previsto.

A banda intensa em 1747 cm^{-1} é característica do estiramento C=O de éster alifático. Ainda no espectro do éster pode-se observar que a região entre $3000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ apresenta três bandas (1247 , 1203 e 1173 cm^{-1}) características de éster metílico derivado de ácidos graxos de cadeia longa. O espectro do epóxido formando também apresenta esse grupo de banda indicando que a reação aconteceu nas duplas ligações e não no extremo da cadeia.

A tabela 11 apresenta as principais bandas atribuições para os compostos EM e EMO.

Tabela 11: Principais bandas atribuições para os compostos EM e EMO.

Atribuições	EM	EMO
$\nu(\text{=C-H})\ sp^2$	3009	-
$\nu\ (\text{-C=O})$	1747	1742
$\nu(\text{C-H})\ sp^3$	2925,2849	2928,2856
$\nu(\text{C-C})_{(as/s)}$	1463,1371	1455,1372
$\nu\ (\text{C-O})$	1016	1008
$\nu\ (\text{C-O-C})$	1245,1197,1171	1244,1252,1166
$\nu\ (\text{C-C/C-O})$	-	843,827
$\delta(\text{C-H})$	720	725

5.3.2 Caracterização do éster metílico epoxidado por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio.

A figura 33 correlaciona os espectros RMN ^1H do EM e do EMO formados.

Figura 33: Comparação entre os espectros de RMN ^1H do EM e do EMO.

É possível observar o desaparecimento do sinal **A** e **C** em 5,3 ppm e 2,0 ppm referentes aos hidrogênios ligados aos carbonos insaturados, e aos hidrogênios ligados ao carbono β adjacente as insaturações, respectivamente, e o deslocamento do sinal em 2,7 ppm (**B**) para 1,7 ppm (**F**) referente aos carbonos entre duplas ligações.

Estas mudanças e o surgimento dos sinais em 2,9-3,1 ppm (**E**) e em 1,5 ppm (**D**), referentes aos hidrogênios ligados aos carbonos do epóxido e aos hidrogênios ligados ao carbono β adjacente a eles, respectivamente, confirmam a conversão do éster metílico na espécie epoxidada.

Os sinais que não sofrem alterações em 0,8 ppm; o mais alargado entre 1,2-1,4 ppm e o mais intenso em 3,6 ppm, referem-se respectivamente, aos hidrogênios ligados a metila terminal, aos hidrogênios metilênicos da cadeia alifática e aos hidrogênios da metila do éster. O que indica que a reação aconteceu nas duplas ligações e não no extremo da cadeia.

5.3.3 Caracterização do Éster-NBE por espectroscopia na região de infravermelho

A figura 34 correlaciona os espectros de IV do EMO, o espectro do ác-NBE, e o espectro do éster-NBE.

Figura 34: Espectros de infravermelho comparando os compostos: EMO; éster-NBE e ác-NBE.

No espectro do monômero de olefina cíclica livre, observou-se uma banda larga centrada em torno de 3000 cm^{-1} . Isso porque as bandas de $\nu(\text{C-H})$ geralmente se superpõem à banda alargada de O-H. A frequência de estiramento $\nu(\text{O-H})$ de ácidos carboxílicos é muito intensa e muito larga devido à formação de ligações de hidrogênio forte. O desaparecimento dessa banda elucida a funcionalização do monômero de olefina cíclica à cadeia de ácido graxo, por formação de um éster.

Pode ser observado no espectro do éster-NBE, as frequências de estiramento $\nu(\text{C-H})$ típicas de carbono sp^3 em $3000\text{-}2840\text{ cm}^{-1}$ atribuídas aos grupos C-H da cadeia alifática, e a absorção em 3009 cm^{-1} , referente à vibração de deformação axial C-H de carbonos sp^2 do anel biclico, foram observadas no espectro do monômero funcionalizado com a olefina cíclica.

A formação do éster também foi comprovada observando-se as bandas na região de $\nu(\text{C}=\text{O})$, de 1850-1550 cm^{-1} . No espectro do éster metílico epoxidado há uma banda referente ao $\nu(\text{C}=\text{O})$ de ácido carboxílico em 1747 cm^{-1} . No ácido ác-NBE, também se observa apenas uma única banda nesta região, referente à carbonila do ácido em 1705 cm^{-1} . Já no produto, são observadas duas frequências de estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$, sendo uma delas atribuída à formação do éster-NBE e a outra, ao éster já existente na molécula.

As bandas características dos outros modos vibracionais e de grupos funcionais como C-N, C-O e C-H também podem ser vistas na região entre 1400-1220 cm^{-1} .

A tabela 12 apresenta as principais bandas e atribuições para os compostos EMO, éster-NBE e ác-NBE.

Tabela 12: Principais bandas e atribuições para os compostos EMO, éster-NBE e ác-NBE.

Atribuições	EMO	Éster-NBE	Ác-NBE
$\nu(\text{O-H})$	-	—	3000 br; —
$\nu(\text{C-H})$ em $\text{C } sp^2$	—	3009	3054
$\nu(\text{C-H})$ em $\text{C } sp^3$	2928,2856	2922,2851	2973,2942,2873
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1740	1740(EMO),1705	1690
$\delta_s(\text{C-H})$	1372	1380	1333
$\delta_a(\text{C-H})$	1455	1459	1417
$\delta(\text{C-O})$	1047	1030	1019, 1275
$\nu(\text{C-O-C})$	1244,1252,1166	1276,1238,1177	-
$\nu(\text{C-C/C-O})$	827,843	-	-
$\delta(\text{O-H})$	—	—	939
$\delta(\text{C-H})$	725	719	719

5.3.4 Caracterização do éster-NBE por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio.

Sabe-se que o monômero ác-NBE, é uma mistura dos isômeros endo e exo. Por isso inicialmente foi feita uma identificação prévia desse composto através da espectroscopia de RMN ^1H (figura 35), onde se observam os sinais referentes às duas espécies.

Figura 35: Espectro de RMN ^1H do monômero ác-NBE.

Observa-se que os hidrogênios H^5 e H^6 são os mais desblindados, pois estão diretamente ligados à olefina do biclico. Em seguida o H^1 como o mais desblindado por estar em um carbono diretamente ligado à olefina e a duas ligações da carbonila do ácido. Próximo a ele está o H^2 por estar em um carbono ligado diretamente à carbonila do ácido. O H^4 , embora também esteja em um carbono diretamente ligado à olefina, não possui o efeito da carbonila. E como os mais blindados estão os hidrogênios H^3 e H^7 , uma vez que se encontram mais distantes dos grupos retiradores.

A figura 36 correlaciona os espectros de RMN ^1H do EMO, o espectro ác-NBE, e o espectro do éster-NBE. Todos os espectros foram feitos em CDCl_3 .

Figura 36: Espectros de RMN ^1H comparando os compostos: EMO; éster-NBE e ác-NBE.

É interessante observar desaparecimento do sinal referente ao H do ácido carboxílico do ác-NBE em 10,9 ppm, e o aparecimento de dois multipletos entre 5,8-6,2 ppm (A) referentes aos hidrogênios ligados aos carbonos sp^2 do ác-NBE. Elucidam a formação do composto almejado.

Pode-se observar também que o composto éster-NBE apresenta conjuntos de sinais referentes aos compostos reagentes. Como os sinais dos hidrogênios ligados ao carbono da metila do éster em 3,6 ppm (B), os sinais em 2,4 ppm (C) referentes aos hidrogênios adjacente a carbonila e o sinal dos hidrogênios da metila terminal em 0,8 ppm (E). A permanência desses sinais indica que a funcionalização não ocorreu nas extremidades da cadeia como era esperado.

Os hidrogênios da cadeia alifática são vistos na região **(D)** entre 1,2-1,7 ppm, onde também encontram-se os sinais dos hidrogênios 3 e 7 do anel biciclo. Os sinais dos hidrogênios 4,7 do ác-NBE em 1,9 ppm **(F)** pode ser observado também no espectro do éster formado

O pequeno sinal alargado em 3,8 ppm **(G)** que surge no espectro do éster-NBE formado, é associado ao hidrogênio ligado ao carbono da cadeia alifática, onde ocorre a funcionalização do monômero ác-NBE.

5.3.5 Caracterização dos polímeros por espectroscopia na região do infravermelho.

O monômero de partida para a polimerização éster-NBE é um líquido viscoso de coloração marrom. O clorofórmio foi adicionado previamente, a fim de diminuir a viscosidade do monômero facilitando a solubilização do catalisador. As polimerizações foram feitas utilizando catalisadores desenvolvidos pelo grupo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)\text{pop}]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)\text{pip}]$. As razões monômero catalisador usadas foi 5000 e 2000 ^[75]. Após as 4 horas de reação, as soluções apresentaram-se extremamente viscosas e de coloração marrom bem mais escura do que a inicial.

A figura 37 correlaciona o espectro do éster-NBE com os espectros dos líquidos viscosos obtidos, através da ROMP, nas razões $[\text{monômero}]/[\text{Ru}]$ de 5000 (1) e 2000 (2), respectivamente. Utilizando os pré-catalisadores $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)\text{pop}]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)\text{pip}]$.

Figura 37: Espectro de infravermelho dos líquidos viscosos obtidos com os catalisadores $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)\text{pop}]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)\text{pip}]$ com a razão monômero catalisador 5000 (1) e 2000 (2) e do monômero éster-NBE.

Os espectros de infravermelho em janelas de silício são similares indicando que os ambos os catalisadores foram eficientes para a reação de ROMP.

Os espectros mostram bandas fortes em 1735 cm^{-1} que são características do estiramento $\text{C}=\text{O}$ dos grupos éster, são vistas também as bandas em 3400 cm^{-1} dos estiramentos OH . As bandas observadas entre $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ referentes aos carbonos sp^3 das cadeias alifáticas não sofrem alterações durante a polimerização.

Nota-se um alargamento na região de maior energia dos espectros, onde são observadas as bandas de absorção $\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}=\text{C}$ conjugadas. Esse alargamento é observado devido ao aumento desse tipo de ligação, que ocasiona a sobreposição dessas bandas, o que caracterizam a formação do polímero através da ROMP.

5.3.5 Caracterização dos polímeros por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio.

A figura 38 correlaciona o espectro do éster-NBE com os espectros dos polímeros obtidos, através da ROMP, nas razões [monômero]/[Ru] de 5000 (1) e 2000 (2), respectivamente. Utilizando os pre-catalisadores $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)\text{pop}]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)\text{pip}]$.

Figura 38: Espectro de RMN ^1H dos polímeros obtidos com os catalisadores $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)\text{pop}]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)\text{pip}]$ com a razão [monômero]/[catalisador] 5000 (1) e 2000 (2) e do monômero éster-NBE.

Os espectros de RMN ^1H para os polímeros obtidos com os catalisadores $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)\text{pop}]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)\text{pip}]$ são similares, indicando que os ambos os catalisadores mostraram alguma atividade para a reação de ROMP.

O surgimento dos sinais entre 4,5-5,5 ppm, região característica de olefinas de cadeia alifática e a modificação da intensidade dos sinais entre 5,8-6,2 ppm que correspondem aos prótons da olefina cíclica nos espectros dos polímeros obtidos, mostram que os catalisadores apresentaram alguma atividade na abertura dos anéis do norborneno. O processo de propagação pode ser prejudicado devido a alta viscosidade dos monômeros, justificando a porção significativa de anéis de norborneno que restou sem reagir.

O sinal que surge em 2,2 ppm pode ser atribuído aos hidrogênios ligados ao carbonos do anel cíclico após a abertura.

6 CONCLUSÕES

Os novos compostos derivatizados dos óleos de babaçu e canola *in natura* funcionalizados com grupos N-piridínicos foram sintetizados com sucesso. Sendo denominados aqui, como graxo-amida (GA). Foram devidamente caracterizados por espectroscopia de infravermelho na região do visível e por ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono.

Esses compostos foram então coordenados a centros de rutênio. As sínteses foram realizadas por reações com íons complexos de *cis*-[Ru(bpy)₂(H₂O)]⁺², a partir do precursor *cis*-[RuCl₂(bpy)₂](PF₆)₂. Os íons complexos do tipo [Ru(bpy)₂(GA)₂]²⁺ apresentaram variações entre os valores calculados e experimentais para CHN. Este fato era esperado devido ao fato de que os ligantes GA foram sintetizados a partir de óleos vegetais *in natura* os quais apresentam variações em sua composição de ácidos graxos. Os espectros de infravermelho e de RMN ¹H corroboraram com a estrutura proposta.

Os voltamogramas cíclico em acetona mostraram que os complexos apresentam processos reversíveis (Ru^{II}-Ru^{III}), sem que houvesse alteração na esfera de coordenação dos complexos. Observou-se também uma diferença de mV entre os potenciais formais de meia onda obtidos para os complexos com os ligantes GA-B e GA-C. Esta diferença foi associada às variações entre as cadeias de ácido graxo de cada óleo, sendo que a presença ou não de insaturações na cadeia de ácido graxo parece influenciar no potencial observado de cada complexo.

Os espectros eletrônicos de absorção foram caracterizados pelas bandas de transferência de carga MLCT na região do visível, entre 400 e 550 nm, para os dois complexos com os ligantes GA-C e GA-B. O comportamento dos complexos na ausência de luz e mediante a irradiação em 480 nm, foi monitorada em função do tempo por 2 horas à

temperatura ambiente e observou-se que os espectros não sofreram alteração, indicando que estes são estáveis sob estas condições. Medidas dos espectros de absorção em diferentes solventes não apresentaram delocalização dos máximos de comprimento de onda. O que sugere a ausência de solvatocromismo. Ainda esse complexo apresentou luminescência em ~ 700 nm, quando o λ_{exc} foi de 503 nm nos solventes CH_2Cl_2 , $CHCl_3$ e Acetona.

A partir do éster metílico derivado do óleo de canola, foi sintetizado o monômero “éster-NBE”, o qual foi devidamente caracterizado por espectroscopia de infravermelho e RMN 1H . Esse monômero foi submetido a reações de polimerização via ROMP com pré-catalisadores desenvolvidos pelo Grupo. O composto final obtido apresentou-se extremamente viscoso e de coloração marrom escura. Os espectros de infravermelho e de RMN 1H apresentaram indícios de que ocorreu a polimerização, porém esta não foi totalmente efetiva, sendo possível observar ainda nos espectros sinais de resquícios de monômero.

Este estudo permite sua continuação no desenvolvimento de novos compostos derivados de ácidos graxos, coordenados a complexos metálicos, bem como realizar suas ROMP.

7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] **Revista Sapiência**. Teresina-PI, Junho de 2010, nº24, ano VI.
- [2] TEIXARA, M.A. Babassu –A new approach for ancient brazilian biomass. **Biomass and bioenergy**, v. 38, p. 857-864, 2008.
- [3] ALMEIDA, R.R.; LACERDA, L.G.; MURAKAMI, F.S.; BANNACH, G.; DEMIATE, I.M.; SOCCOL, C.R.; CARVALHO FILHO, M.A.S.; SCHNITZLER, E. Thermal analysis as a screening technique for the caracterization of babaçu flour and its solid fractions after acid and enzymatic hydrolysis. **Thermochimica Acta**, v. 519, p. 50-54, 2011.
- [4] ALMEIDA, R.R.; DEL MENEZZI, C.H.S.; TEIXEIRA, D.E. Utilization of the coconut sheel of babaçu (*orbignya.sp.*) to produce cement-bonded particle board. **Bioresource Technology**, v. 85, p. 159-163, 2002.
- [5] SOUZA, M.H.S.L.; MONTEIRO, C.A.; FIGUEREDO, P.M.S.; NASCIMENTO, F.R.F.; GUERRA, R.N.M. Ethnopharmacological use of babaçu (*Orbignyapharleratamart*) in communities of babaçu nut breakers in Maranhão, Brazil. **Journal of Ethnopharmacological**, v. 133, p. 1-5, 2011.
- [6] BARUQUE FILHO, E.A.; BARUQUE, M.G.A.; SANT'ANNA JR, G.L. Babassu coconuts tarchlique faction: na industrial scale approach to improve conversion yield. **Bioresource Technology**, v. 75, p. 49-55, 2000.
- [7] LIMA, J.R.O.; SILVA, R.B.; SILVA, C.C.M.; SANTOS, L.S.S.; SANTOS JR, J.R.; MOURA, E.M.; MOURA, C.V.R. Biodiesel de babaçu (*orbignyasp.*) obtido via etanólica. **Química Nova**, v. 30, p. 600-603, 2007.
- [8] RÊGO, J.L.; ANDRADE, M.P. História de mulheres: breve comentário sobre o território e a identidade das quebradeiras de coco babaçu no Maranhão. **Agrária**, nº 3, p. 47-57, 2006.
- [9] OSAKI, O.; BATALHA; M.O. Estrutura, Evolução e Dinâmica dos Sistemas Agroalimentares e Cadeias Agroindustriais. Produção de biodiesel e óleo vegetal no Brasil: realidade e desafio. In: **Apresentação oral no XLVI congresso da Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural - Rio Branco – Acre, 20 a 23 de julho de 2008**
- [10] DESER-Departamento de Estudos Sócio-Econômicos Rurais. **Produção de óleos vegetais**. Disponível em: < www.deser.org.br>. Acesso em: 30/11/2012.
- [11] MA, F.; HANNA, M.A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1-15, 1999.
- [12] ESPINOSA, L.M.; MEIER, M.A.R. Plant oils: The perfect renewable resource Science. **European Polymer Journal**, v.xxx, p.xxx, 2011.
- [13] SUAREZ, P.A.Z.; MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M.R.; WOLF, C.R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos

químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, v. 30, p. 667-676, 2007.

[14] ABRACAVE – Associação Brasileira de Carvão Vegetal. Dados setoriais. Belo Horizonte. Disponível em: < www.abracave.com.br > Acesso em: 30/11/2012.

[15] ZALIHA, C.L.O. CHONG, C.S. CHEOW, A.R. NORIZZAH, M.J. KELLENS. Crystallization properties of palm oil by dry fractionation. **Food Chemistry**, v. 86, p. 245–250, 2004

[16] Gustone, F.; **Inform.** **2000**, 11, 599.

[17] ROSE, M. CARLOS. A aplicação da fotoquímica inorgânica nas diversas áreas da ciência. **Química Nova**, v. 30, p. 1686-1694, 2007.

[18] STREIT, N.M.; CANTERLE, L.P.; CANTO, M.W.; HECKTHEUER, L.H.H. As Clorofilas. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 35, n.3, p. 748-755, 2005.

[19] JURIS, A.; BALZANI, V.; BARIGELLETTI, F.; CAMPAGNA, S.; BELSER, P.; VONZELEWSKY, A. Ru (II) polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, electrochemistry, and chemiluminescence. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 84, p. 85-277, 1988.

[20] KALYANASUNDARAM, K. **Photochemistry of polypyridine and porphyrin complexes**, San Diego: Academic Press, 1992.

[21] LAKOWICZ, J. R. **Principles of fluorescence spectroscopy**. 3^o Edição. 2006.

[22] FAIZ, J.; PHILIPPOPOULOS, A. I.; KONTOS, A. G.; FALARAS, P.; PIKRAMENOU, Z. Functional Supramolecular Ruthenium Cyclodextrin Dyes for Nanocrystalline Solar Cells. **Advanced Functional Materials**, v. 17, p. 54–58, 2007.

[23] WARD, M.D. Chemistry and molecular electronics: new molecules as wires, switches and logic gates. **Journal of Chemical Education**, v. 78, p. 321-328, 2001.

[24] HOFMEIER H.; PAHNKE, J.; WEIDL C. H.; SCUBERT, U. S. Combined biotinter pyridine systems: a new versatile bridge between biology, polymer science and metallo supramolecular chemistry. **Biomacromolecules**, v. 5, p. 2055-2064, 2004.

[25] BURROUGHES, J. H.; BRADLEY, D. D. C.; BROWN, A. R.; MARKS, R. N.; MACHAY, K.; FRIEND, R. H.; BURNS, P. L.; HOLMES, A. B. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. **Nature**, v. 347, p. 539-541, 1990.

[26] CHIANG, C. K.; FINCHER JR, C. R.; PARK, Y. W.; HUGER, A. J.; SHIRAKAWA, I.; LOUIS, E. J.; GAU, S. C.; MACDIARMID, A. G. Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 39, p. 1098-1101, 1977.

[27] CHEN, B. Z.; METERA, K.; SLEIMAN, H. F. Biotin-Terminated Ruthenium Bipyridine Ring-Opening Metathesis Polymerization Copolymers: Synthesis and Self-Assembly with Streptavidin. **Macromolecules**, v. 38, p. 1084-1090, 2005.

- [28] SANKARAN. N. B., Z. ANDRZEJ.; RYS, RACHEL NASSIF, MANOJ K.; NAYAK, KIMBERLY METERA, BINGZHI CHEN, HASSAN S. BAZZI,; HANADI F. SLEIMAN. Ring-Opening Metathesis Polymers for Biodetection and Signal Amplification: Synthesis and Self-Assembly. **Macromolecules**, v. 43, p. 5530–5537, 2010.
- [29] CASPAR, J. V.; MEYER, T.J. Photochemistry of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ solvent effects, **Journal of American Chemical Society**, v. 105, p. 5583-5590, 1983.
- [30] BALZANI, V.; BERGAMINI, G.; MARCHIONI, F.; CERONI, P. Ru(II)-bipyridine complexes in supramolecular systems, devices and machines. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 250, p. 1254–1266, 2006.
- [31] INGLEZ, S. D.; LIMA, F. C. A.; SILVA, A. B. F.; SIMIONI, A. R.; TEDESCO, A. C.; LIMA-NETO, B. S.; CARLOS, R. M. Photoinduced electron transfer processes based on novel tris(dipyridyl)-Ru(II) complex: synthesis and properties of the *cis*-[Ru(2,2'-bipyridine)₂(5,6-bis(3-amidopyridine)-7-oxanorbornene)](PF₆)₂ metallomonomer complex. **Inorganic Chemistry**, v. 46, p. 5744, 2007.
- [32] INGLEZ, S. D.; LIMA, F. C. A.; CAMILO, M. R.; DANIEL, J. F. S.; SANTOS, E. D. A.; LIMA NETO, B. S.; CARLOS, R. M. Electronic structures and transitions of the complexes *cis*-[Ru(2,2'-bipyridine)₂(3-aminopyridine)₂](PF₆) and *cis*-[Ru(2,2'-bipyridine)₂(5,6-bis(3-amidopyridine)-7-oxanorbornene)](PF₆)₂ variations of nonchromophoric ligands to modify photochemical reactivity. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 21, p. 1, 2009.
- [33] INGLEZ, S.D. Propriedades fotoquímicas e fotofísicas, e investigação teórica de um novomonômero-complexo de Ru (II)-Bipiridina. 2008. Tese (Doutorado em Química Analítica e Inorgânica)-Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
- [34] ALBUQUERQUE, A.G. **Obtenção Caracterização Físico-Química do Biodiesel de Canola**. Tese Doutorado. 2006. Departamento de Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.
- [35] IVIN, K. J.; MOL, J. C. **Olefin metathesis and metathesis polymerization** New York: Academic Press, 1997.
- [36] FRANCE, M. B.; UFFELMAN, E. S. Ring-opening metathesis polymerization with a well-defined ruthenium carbene complex: an experiment for the undergraduate inorganic or polymer laboratory. **Journal of Chemical Education**, v. 76, p. 661-665, 1999.
- [37] BIELAWSKI, C. W.; GRUBBS, R. H. Living ring-opening metathesis polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 32, p. 1-29, 2007.
- [38] MATOS, J. M. E.; BATISTA, N. C.; CARVALHO, R. M.; SANTANA, S. A. A.; PUZZI, P. N.; SANCHES, M.; LIMA-NETO, B. S. Metátese de olefinas no Brasil: - “Brazil is ROMPing it!”. **Química Nova**, v. 30, p. 431-435, 2007.

- [39] FREDERICO, D.; BROCKSOM, U.; BROCKSOM, T. J., The olefin metathesis reaction: Reorganization and cyclization of organic compounds. **Química Nova**, v.28, p.692-702, 2005.
- [40] MOL, J.C. Industrial applications of olefin metathesis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 213, p. 39-45, 2004.
- [41] CHAUVIN, Y. Olefin Metathesis: the early days (Nobel Lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, 3747, 2006.
- [42] SCHROCK, R. R. Multiple metal-carbon bonds for catalytic metathesis reaction (Nobel lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, 3759, 2006.
- [43] GRUBBS, R. H. Olefin-metathesis catalysts for the preparation of molecules and materials (Nobel Lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, p. 3760-3765, 2006.
- [44] NICOLAU, A.; MARIATH, R. M.; MARTINI, E. A.; MARTINI, D. S.; SAMIOS, D. Mater. The polymerization products of epoxidized oleic acid and epoxidized methyl oleate with cis-1,2-cyclohexanedicarboxylic anhydride and triethylamine as the initiator: Chemical structures, thermal and electrical properties. **Materials Science and Engineering: C**, v. 30, p. 951-962, 2010.
- [45] XIA, Y.; LU, Y.; LAROCK, R. C., Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornenyl-functionalized fatty alcohols. **Polymer**, v.51, p.53-61, 2010.
- [46] HENNA, P. H.; LAROCK, R. C. Novel thermosets from the cationic copolymerization of modified linseed oils and dicyclopentadiene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, p. 1788-1797, 2009.
- [47] ESPINOSA, L. M.; MEIER, M. A. R. Plant oils: The perfect renewable resource for polymer science. **European Polymer Journal**, v. 147, p. 837-852, 2011.
- [48] MUTLU, H.; MEIER, M. A. R., Ring-opening metathesis polymerization of fatty acid derived monomers. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 48, p. 5899-5906, 2010.
- [49] GRUBBS, R. H. Olefin metathesis. **Tetrahedron**, v. 60, p. 7117-7140, 2004.
- [50] HERISSON, J.L.; CHAUVIN, Y. **Makrolmolecule Chemistry**. v. 141, p. 161, 1971.
- [51] BUCHMEISER, M. R. Homogeneous metathesis polymerization by well-defined group VI and group VIII transition-metal alkylidenes: Fundamentals and applications in the preparation of advanced materials. **Chemical Reviews**, v.100, p.1565-1604, 2000.
- [52] CHEN, B.; SLEIMAN, H. F. Ruthenium bipyridine-containing polymers and block copolymers via ring-opening metathesis polymerization. **Macromolecules**, v. 37, p. 5866-5872, 2004;

- [53] CARLISE, J. R.; WECK, M. Side-chain functionalized polymers containing bipyridine coordination sites: Polymerization and metal-coordination studies. **Journal Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 42, p. 2973-2984, 2004.
- [54] FOGG, D. E.; RADZILOWSKI, L. H.; BLANSKI, R.; SCHROCK, R. R.; THOMAS, E. L. Fabrication of quantum dot/polymer composites: Phosphine-functionalized block copolymers as passivating hosts for cadmium selenide nanoclusters. **Macromolecules**, v. 30, p. 417-426, 1997.
- [55] NOMURA, K.; TAKAHASHI, S.; IMANISHI, Y. Synthesis of poly(macromonomers) by repeating ring-opening metathesis polymerization (ROMP) with $\text{Mo}(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{NAr})(\text{OR})_2$ initiators. **Macromolecules**, v. 34, p. 4712-5723, 2001.
- [56] REZVANI, A.; BAZZI, H. S.; CHEN, B.; RAKOTONDRADANY, F.; SLEIMAN, H. F. Ruthenium(II) dipyrrodoquinoxaline-norbornene: Synthesis, properties, crystal structure, and use as a ROMP monomer. **Inorganic Chemistry**, v. 43, p. 5112-5119, 2004.
- [57] BOLM, C.; DINTER, C.; SEGER, A.; HOCKER, H.; BROZIO, J. Synthesis of catalytically active polymers by means of ROMP: An effective approach towards polymeric homogeneously soluble catalysts. **Journal Organic Chemistry**, v. 64, p. 5730-5731, 1999.
- [58] KIMURA, M.; WADA, K.; OHTA, K.; HANABUSA, K.; KOBAYASHI, N. Preparation of ordered stacked phthalocyanine polymers through olefin metathesis reaction. **Macromolecules**, v. 34, p. 4706-4711, 2001.
- [59] <www.campestre.com.br>
- [60] LANG, X.; DALAI, A.K.; BAKHSHI, N.N.; REANEY, M.J.; HERTZ, P.B. Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils. **Bioresource Technology**, v. 80, p. 53-62, 2001
- [61] SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R.M. Transesterification of vegetable oils: A review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, p. 199-210, 1998.
- [62] PINTO, A.C.; GUARIEIRO, L.L.N.; REZENDE, M.J.; RIBEIRO, N.M.; TORRES, E.A.; LOPES, W.A.; PERREIRA, P.A.; DE ANDRADE, J.B. Biodiesel: an overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, p. 1313-1330, 2005.
- [63] CHAVANNE, G.; BE 422,877, 1937(CA 1938,32,4313)
- [64] ECKEY, E.W.; Esterification and Interesterification. **Journal of the American Oils Chemists' Society**, v. 33, p. 575-579, 1956.
- [65] MATSUDA, F.; ITOH, S.; HATTORI, N.; YANAGIYA, M.; MATSUMOTO, T. A simple method for synthesis of amides and peptides through acyl chlorides. A rapid synthesis of thyrotropin releasing hormone. **Tetrahedron**, v. 41, p. 3625-3631, 1985.
- [66] CVETOVICH, R.J.; DIMICHELE, L. Formation of acrylanilides, acrylamides, and amides directly from carboxylic acids using thionyl chloride in dimethylacetamide in the absence of bases. **Organic Process Research & Development**, p. 2-4, 2006.

- [67] BURWELL, D.A.; THOMPSON, M.E. Synthesis of layered $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{COCl})_2$ from $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2$. **Chemical Materials**, v. 3, p. 14-17, 1991.
- [68] BURWELL, D.A.; THOMPSON, M.E. Synthesis of amide-and ester-functionalized zirconium phosphonates. **Chemical Materials**, v. 3, p. 730-737, 1991.
- [69] ZHANG, L.; WANG, X.J.; GRINBERG, N.; KRISHNAMURTHY, D.; SENANAYAKE, C.H. An improved method of amide synthesis using a chlorides. **Tetrahedron Letters**, v. 50, p. 2964-2966, 2009.
- [70] SILVERSTEIN, R. M., **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, 7ª Edição, 2006.
- [71] KATRITZKY, A.R.; GHIVIRIGA, I. Na NMR study of the tautomerism of 2-acylaminopyridines. **Jornal of the Chemical Society: Perkin Transactions**, v. 2, p. 1651-1653, 1995.
- [72] GOTTLIEB, H.E.; KOTLYAR, V.; NUDELMAN, H. NMR Chemical shifts of common laboratory solvents as trace impurities. **Journal Organic Chemistry**, v. 62, p. 7512-7515, 1997.
- [73] CONSTANTINO, M.G.; **Química orgânica-** Curso básico universitário-USP, v. 3, 2006.
- [74] SOCRATES, G., **Infrared and Raman characteristic group frequencies: Tables and charts**. 3rd Edition, 2001.
- [75] JURIS, A.; BELSER P.; BARIGELLETTI F.; ZELEWSKY, A.; BALZANI V., Excited-State Properties of Ruthenium(II) Tris Chelate Complexes Containing the Ligands 2,2'-Bipyridine (bpy) and Dipyrido[3,2-c :2',3'-e]pyridazine (taphen). **Inorganic Chemistry**, v.25, p.256-259, 1986.
- [76] TACHIYASHIKI, S.; YAMATERA, H. Calculation of the ring-current shifts of nuclear magnetic resonance signals caused by aromatic ligands in metal complexes. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, v. , p.13-14, 1990.
- [77] SÁ, J.L.S.; VIEIRA L.H.; NASCIMENTO, E.S.O.; LIMA-NETO, B.S.; The influence of perhydroazepine and piperidine as further ancillary ligands on Ru-PPh₃-based catalysts for ROMP of norbornene and norbornadiene. **Applied Catalysis A: General**, v. 374, p. 194-200, 2010.
- [78] TAKANO, S.; TAMEGAI, H.; ITOH, T.; OGATA, S. ; FUJIMORI, H.; OGAWA, S.; Iida, T.; WAKATSUKI, Y., ROMP polymer-based antimicrobial films repeatedly chargeable with silver ions. **Reactive & Functional Polymers**, v. 71, p. 195-203, 2011.