



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0812872-3 B1

(22) Data do Depósito: 11/06/2008

(45) Data de Concessão: 07/03/2017



(54) Título: PROCESSO DE SÍNTESE DE DIÁCIDOS OU DE DIÉSTERES

(51) Int.Cl.: C07C 51/36; C07C 67/303; C07C 69/50; C07C 69/34; C07C 55/02; C07C 55/20; C07C 55/12; C07C 51/353; C07C 67/46; C07C 67/47; C07C 57/13; C07C 69/593

(30) Prioridade Unionista: 13/06/2007 FR 0755733

(73) Titular(es): ARKEMA FRANCE

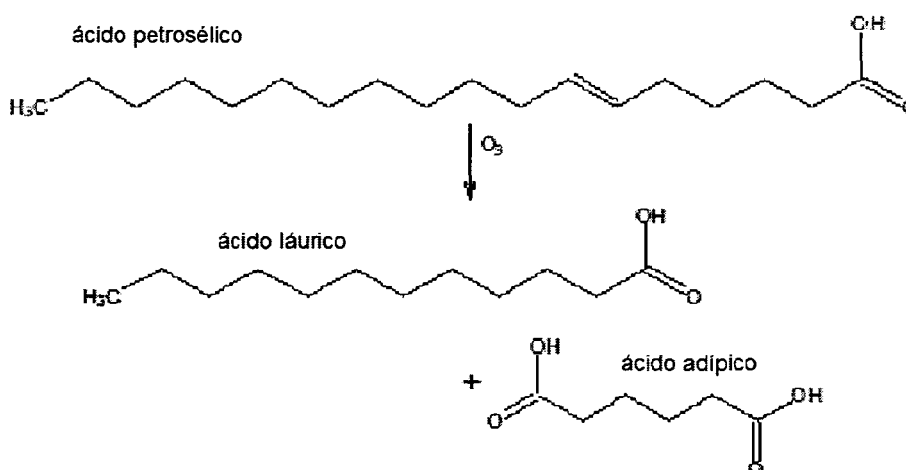
(72) Inventor(es): JEAN-LUC DUBOIS

"PROCESSO DE SÍNTESE DE DIÁCIDOS OU DE DIÉSTERES"

A presente invenção se refere a um processo de síntese por metátese de diácidos ou de diésteres com cadeias saturadas longas, a partir de um ácido graxo ou de um éster graxo monoinsaturado, quer natural, quer seja
5 proveniente da transformação direta de um óleo natural.

Os diácidos são obtidos industrialmente de harmonia com diferentes processos, mas que apresentam todos certos inconvenientes. Encontra-se desenvolvido um grande panorama destes processos na Enciclopédia Kirk-Othmer Vol. A8 páginas 523-539.

10 Podem-se distinguir neles os processos por degradação, tais como a ozonólise ou a oxidação dos ácidos graxos vegetais.

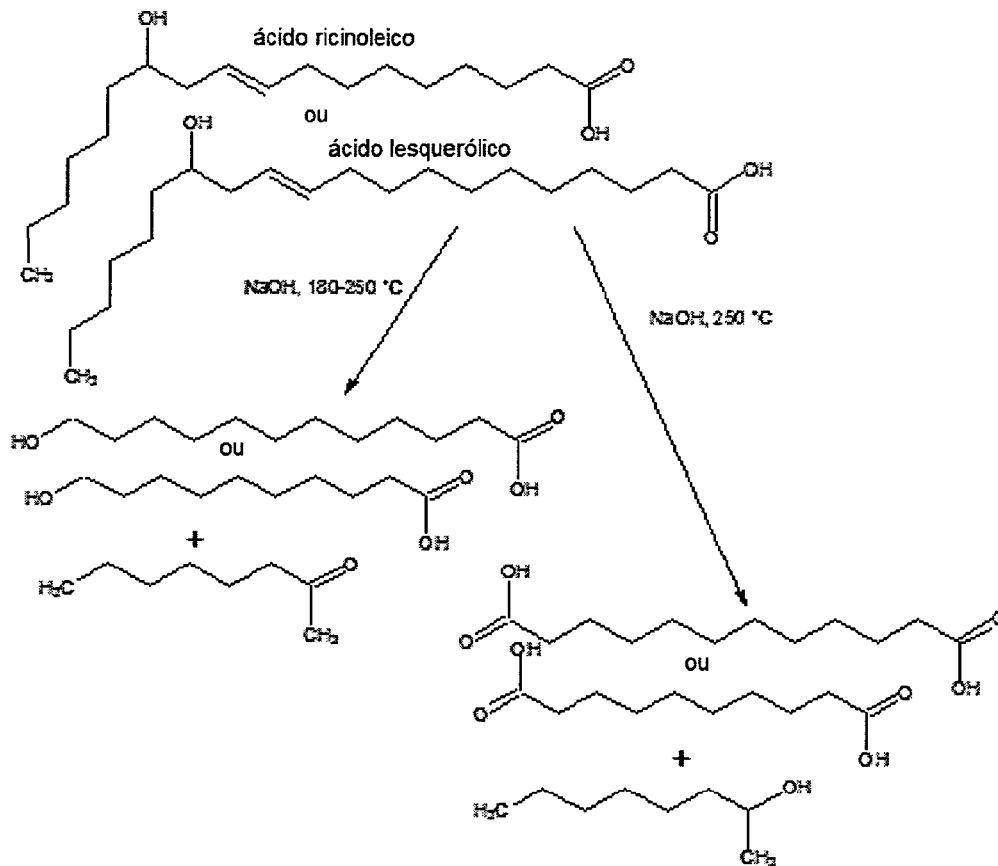


A ozonólise do ácido oleico, do ácido petrosélico e do ácido erúcico permite produzir, respectivamente, os diácidos com 9, 6 e 13 átomos de carbono, de acordo com o processo reativo acima para o ácido petrosélico.

15 Um outro exemplo é a clivagem do ácido ricinoleico por ação da soda, a uma temperatura superior a 180°C. Este processo, utilizado industrialmente, permite obter o diácido com 10 átomos de carbono.

O mesmo processo, tal como é ilustrado na equação química abaixo, pode ser aplicado ao ácido lesquerólico e conduz à formação de um
20 diácido com 12 átomos de carbono. Este processo apresenta a vantagem de utilizar matérias-primas renováveis, mas está limitado essencialmente ao

diácido em C10, sendo o ácido lesquerólico ainda pouco divulgado e, por conseguinte, este processo é relativamente pouco utilizado.



Pode citar-se também a degradação oxidante dos ácidos monocarboxílicos por ação do N₂O₄. A oxidação do ácido esteárico permite obter uma mistura de ácido sebácico e de ácido caprílico; a partir do ácido palmítico pode-se obter o ácido subérico.

É igualmente possível obter diácidos a partir de moléculas de tamanhos mais pequenos, utilizando técnicas variantes da carbonilação.

Pode citar-se, por fim, a fermentação bacteriana de parafinas, processo bem conhecido e que permite obter numerosos diácidos de comprimento de cadeia variável. No entanto, este processo não permite obter diácidos de comprimento superior a 16 átomos de carbono, visto que as parafinas têm então um ponto de fusão demasiado elevado para poderem ser transformadas. Um outro inconveniente a considerar é o fato de as bactérias consumirem uma parte das parafinas para assegurarem o seu crescimento, o

que conduz a baixos rendimentos e à necessidade de se purificarem os produtos.

Na indústria dos polímeros, nomeadamente para a produção de poliamidas do tipo diácidos-diaminas ou de polímeros técnicos, é necessário
5 dispor de toda uma gama de diácidos como matérias-primas, diácidos que poderão, por outro lado, ser convertidos em diaminas com o mesmo comprimento de cadeia, por simples reação química.

É pois necessário encontrar-se um tipo de processo que permita obter uma gama quase completa de diácidos e que, por outro lado,
10 utilize materiais renováveis de origem natural.

O objeto da invenção é um processo para a produção de toda uma gama de diácidos ou de diésteres saturados de fórmula geral $\text{ROOC}-(\text{CH}_2)_x-\text{COOR}$, a partir de ácidos graxos de origem natural.

A solução proposta consiste em trabalhar a partir dos ácidos
15 graxos naturais de cadeia longa monoinsaturados. Entende-se por ácido graxo natural de cadeia longa um ácido oriundo dos meios vegetal ou animal, inclusive das algas, mais geralmente do reino vegetal, e, por conseguinte, renovável, compreendendo pelo menos 10 e de preferência pelo menos 14 átomos de carbono por molécula.

Podem mencionar-se, a título de exemplos de ácidos deste
20 tipo, os ácidos em C10, os ácidos obtusílico (cis-4-decenóico) e caproleico (cis-9-decenóico), os ácidos em C12, os ácidos lauroleico (cis-5-dodecenóico) e lindérico (cis-4-dodecenóico), os ácidos em C14, os ácidos miristoleico (cis-9-tetradecenóico), fisetérico (cis-5-tetradecenóico) e tsuzuico (cis-4-tetradecenóico),
25 o ácido em C16, o ácido palmitoleico (cis-9-hexadecenóico), os ácidos em C18, os ácidos oleico (cis-9-octadecenóico), eláidico (trans-9-octadecenóico), petrosélico (cis-6-octadecenóico), vacênico (cis-11-octadecenóico) e ricinoleico (12-hidroxi-cis-9-octadecenóico), os ácidos em C20, os ácidos gadoleico (cis-9-icosenóico), ácido gondóico (cis-11-

icosenóico), o ácido cis-5-icosenóico e o ácido lesqueróico (14-hidroxi-cis-11-icosenóico), os ácidos em C22, os ácidos cetoleico (cis-11-docosenóico) e erúcico (cis-13-docosenóico).

Estes diversos ácidos são provenientes de óleos vegetais extraídos de diversas plantas, tais como o girassol, a colza, o rícino, a lesquerela, a azeitona, a soja, a palmeira, o coriandro, o aipo, o aneto, a cenoura, o funcho, o *Limnanthes Alba* (“meadowfoam”).

São igualmente provenientes do mundo animal terrestre ou marinho, e neste último caso, também sob a forma de peixes, mamíferos, assim como de algas. Trata-se em geral de gorduras provenientes de ruminantes, de peixes como o bacalhau, ou de mamíferos marinhos, como as baleias e os golfinhos.

A invenção tem em vista um processo de síntese de diácidos ou de diésteres de fórmula geral $\text{ROOC}-(\text{CH}_2)_x-\text{COOR}$, na qual x representa um número inteiro compreendido entre 5 e 24, e R ou representa H , ou representa um radical alquila com 1 a 4 átomos de carbono, a partir de ácidos ou de ésteres graxos naturais de cadeia longa, monoinsaturados, compreendendo pelo menos 10 átomos de carbono adjacentes por molécula, de fórmula $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CHR}_1-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_p-\text{COOR}$, na qual R representa H ou um radical alquila com 1 a 4 átomos de carbono, R_1 representa ou H , ou OH , e n e p , iguais ou diferentes, são índices compreendidos entre 2 e 11, de preferência entre 3 e 11, que consiste em transformar, num primeiro passo, o referido ácido ou éster graxo natural, quer por pirólise, quer por etenólise (metátase cruzada com o etileno), num ácido ou num éster graxo ω -monoinsaturado de fórmula geral $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_m-\text{COOR}$, na qual m é igual a p ou $p+1$ consoante a natureza do ácido/éster graxo tratado e a transformação utilizada, etenólise ou pirólise, em seguida, num segundo passo, em submeter o produto assim obtido a uma reação de metátase, quer uma homometátase para se obter um composto de fórmula

ROOC-(CH₂)_m-CH=CH-(CH₂)_m-COOR, quer uma metátese cruzada com um composto de fórmula R₂OOC-(CH₂)_r-CH=CH-R₃, na qual R₂ ou representa H, ou representa um radical alquila com 1 a 4 átomos de carbono, r é ou 0, ou 1, ou 2, e R₃ representa H, CH₃ ou COOR₂, formando neste último caso uma molécula cíclica ou não, para se obter um composto insaturado de fórmula ROOC-(CH₂)_m-CH=CH-(CH₂)_r-COOR₂, em seguida, num terceiro passo, em se transformar, por fim, o composto insaturado num composto saturado, por hidrogenação da dupla ligação.

O ácido graxo ou o éster graxo monoinsaturados, naturais, de fórmula geral CH₃-(CH₂)_n-CHOH-CH₂-CH=CH-(CH₂)_p-COOR, pode ser submetido a uma reação de pirólise.

O ácido ou o éster de fórmula CH₂=CH-(CH₂)_{p+1}-COOR, proveniente do primeiro passo, pode ser submetido a uma homometátese, cujo produto ROOC-(CH₂)_{p+1}-CH=CH-(CH₂)_{p+1}-COOR é hidrogenado.

O ácido ou o éster de fórmula CH₂=CH-(CH₂)_{p+1}-COOR, proveniente do primeiro passo, pode ser submetido a uma metátese cruzada, cujo produto obtido é hidrogenado.

O ácido ou o éster graxo monoinsaturado, natural, de fórmula geral CH₃-(CH₂)_n-CHOH-CH₂-CH=CH-(CH₂)_p-COOR, pode ser submetido a uma reação de etenólise.

O ácido ou o éster de fórmula CH₂=CH-(CH₂)_p-COOR, proveniente do primeiro passo, pode ser submetido a uma homometátese, cujo produto ROOC-(CH₂)_p-CH=CH-(CH₂)_p-COOR é hidrogenado.

O ácido ou o éster de fórmula CH₂=CH-(CH₂)_p-COOR, proveniente do primeiro passo, pode ser submetido a uma metátese cruzada, cujo produto obtido é hidrogenado.

A metátese cruzada é feita com o ácido acrílico quando R₂=H, x=0 e R₃=H. No caso em que x=1, R₂=H e R₃=CH₃, o composto é HOOC-CH₂-CH=CH-CH₃ e é obtido, por exemplo, por hidroxicarbonilação do

butadieno. Neste caso, no decurso da metátese cruzada é produzido propileno, que é eliminado do meio reativo.

Quando R_3 é COOR_2 , $\text{R}_2\text{OOC}-(\text{CH}_2)_r-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}_3$ é de preferência uma molécula simétrica, com $r=0$. Quando R_3 é CH_3 , $\text{R}_2\text{OOC}-(\text{CH}_2)_r-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}_3$ reage com um ácido graxo por metátese cruzada, a reação conduz a um diácido e a um ácido graxo mais curto, mas também a propileno. O propileno é eliminado gradualmente do meio reativo, o que desloca a reação para os produtos pretendidos.

Quando $\text{R}_2\text{OOC}-(\text{CH}_2)_r-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOR}_2$ forma uma molécula cíclica, como o anidrido maleico, então a metátese cruzada conduz a um ácido graxo insaturado que contém também uma função anidrido. O diácido e o ácido graxo podem ser libertados por hidrólise.

No processo da invenção, pode-se tratar o ácido graxo quer na sua forma ácido, quer na sua forma éster. A passagem de uma forma para a outra é realizada por metanólise, esterificação ou hidrólise.

No processo da invenção utilizam-se ácidos ou ésteres graxos de origem natural, isto é, contidos em óleos ou gorduras de extração. Estas últimas, além do éster ou do ácido que entram na reação, são de fato constituídas por uma mistura de ésteres ou de ácidos de fórmulas vizinhas. A título de exemplos, o óleo de palma, além do ácido oleico, contém ácido linoleico; o óleo de rícino, além de ácido ricinoleico, contém simultaneamente ácido oleico e ácido linoleico, o óleo de colza, além do ácido oleico, contém simultaneamente ácido linoleico, ácido linoleico e ácido gadoleico. A presença destes ácidos di-insaturados ou poliinsaturados não tem qualquer consequência de relevo sobre o desenrolar do processo, na medida em que, durante o primeiro passo no caso da etenólise, o ácido linoleico vai formar também o ácido graxo ω -monoinsaturado de fórmula geral $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_m-\text{COOR}$ com quantidades mínimas de dienos curtos e de α -olefinas. No caso do ácido ricinoleico, a reação de pirólise não vai transformar estes

ácidos vizinhos.

Serão dados a seguir exemplos de síntese de diácidos. Todos os mecanismos pormenorizados adiante, para facilitar a exposição, ilustram a forma ácido. No entanto, a metátese é também eficaz com um éster e muitas vezes é mesmo mais eficaz, sendo o meio em geral mais anidro. Da mesma forma, as equações químicas ilustram reações com o isômero cis dos ácidos (ou ésteres); os mecanismos são também igualmente aplicáveis aos isômeros trans.

O diácido em C6 pode ser obtido a partir dos ácidos obtusílico (cis-4-decenóico), lindérico (cis-4-dodecenóico) e tsuzuico (cis-4-tetradecenóico), realizando-se uma etenólise no primeiro passo, seguida por uma metátese cruzada com o ácido acrílico e em seguida por uma hidrogenação.

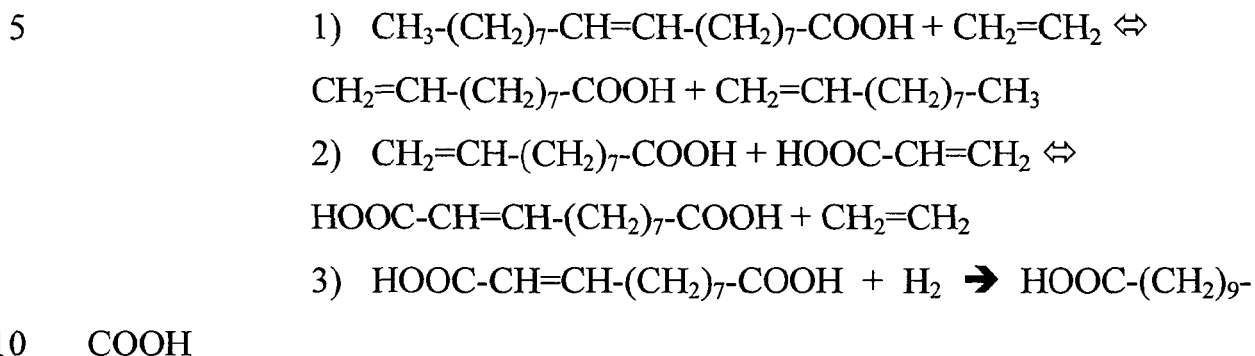
O diácido em C7 pode ser obtido a partir dos ácidos lauroleico (cis-5-dodecenóico) e fisetérico (cis-5-tetra-decenóico), por uma etenólise no primeiro passo, seguida por uma metátese cruzada com o ácido acrílico e em seguida por uma hidrogenação.

O diácido em C8 pode ser obtido a partir dos ácidos obtusílico (cis-4-decenóico), lindérico (cis-4-dodecenóico) e tsuzuico (cis-4-tetradecenóico), realizando-se uma etenólise no primeiro passo, seguida por uma homometátese, ou a partir do ácido petrosélico por etenólise no primeiro passo, seguida por uma metátese cruzada com o ácido acrílico e terminada, nos dois casos, por uma hidrogenação.

O diácido em C10 pode ser obtido a partir dos ácidos lauroleico (cis-5-dodecenóico) e fisetérico (cis-5-tetradecenóico), por uma etenólise no primeiro passo, seguida por uma homometátese, completada por uma hidrogenação.

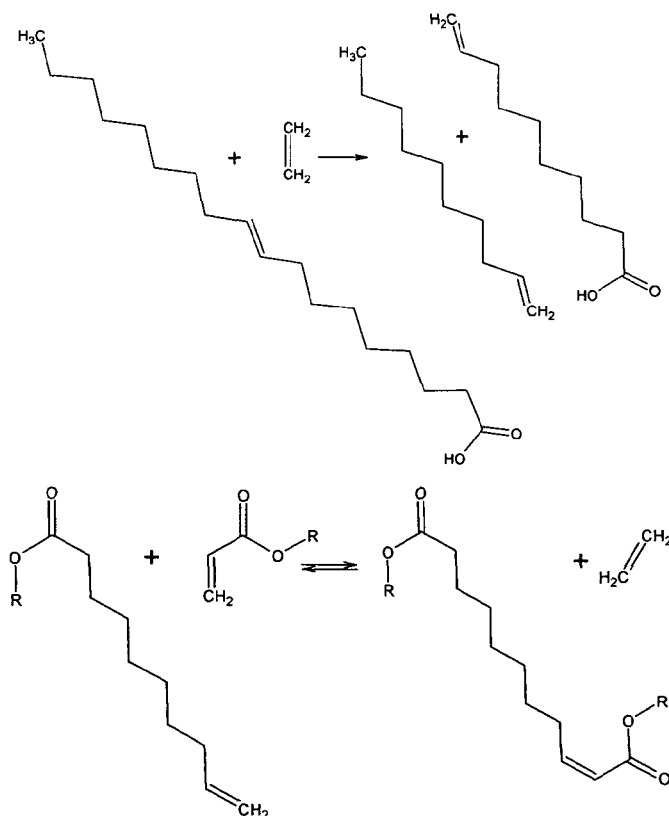
O diácido em C11 pode ser obtido a partir dos ácidos oleico (cis-9-otadecenóico), eláidico (trans-9-otadecenóico), ácido gadoleico (cis-9-

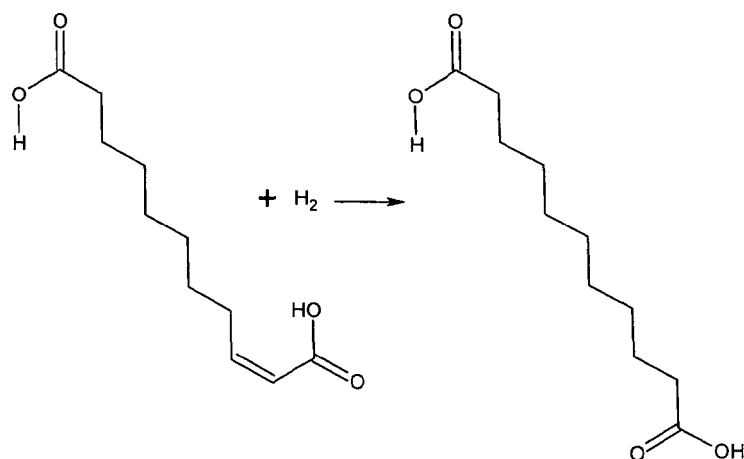
icosenóico) e dos ácidos miristoleico (cis-9-tetradecenóico), com uma etenólise no primeiro passo, seguida por uma metátese cruzada com o ácido acrílico e terminada, em cada caso, por uma hidrogenação. No caso do ácido oleico será realizado o processo reativo seguinte:



O mecanismo reativo desta reação, nas suas diferentes variantes, está ilustrado pela equação química 1 abaixo.

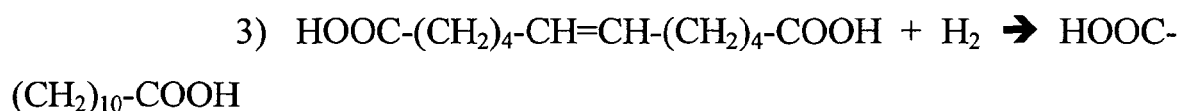
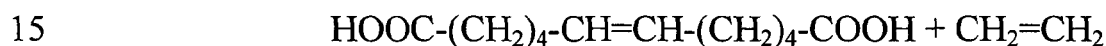
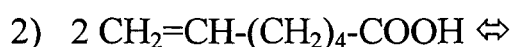
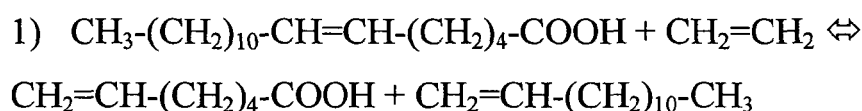
Equação química 1



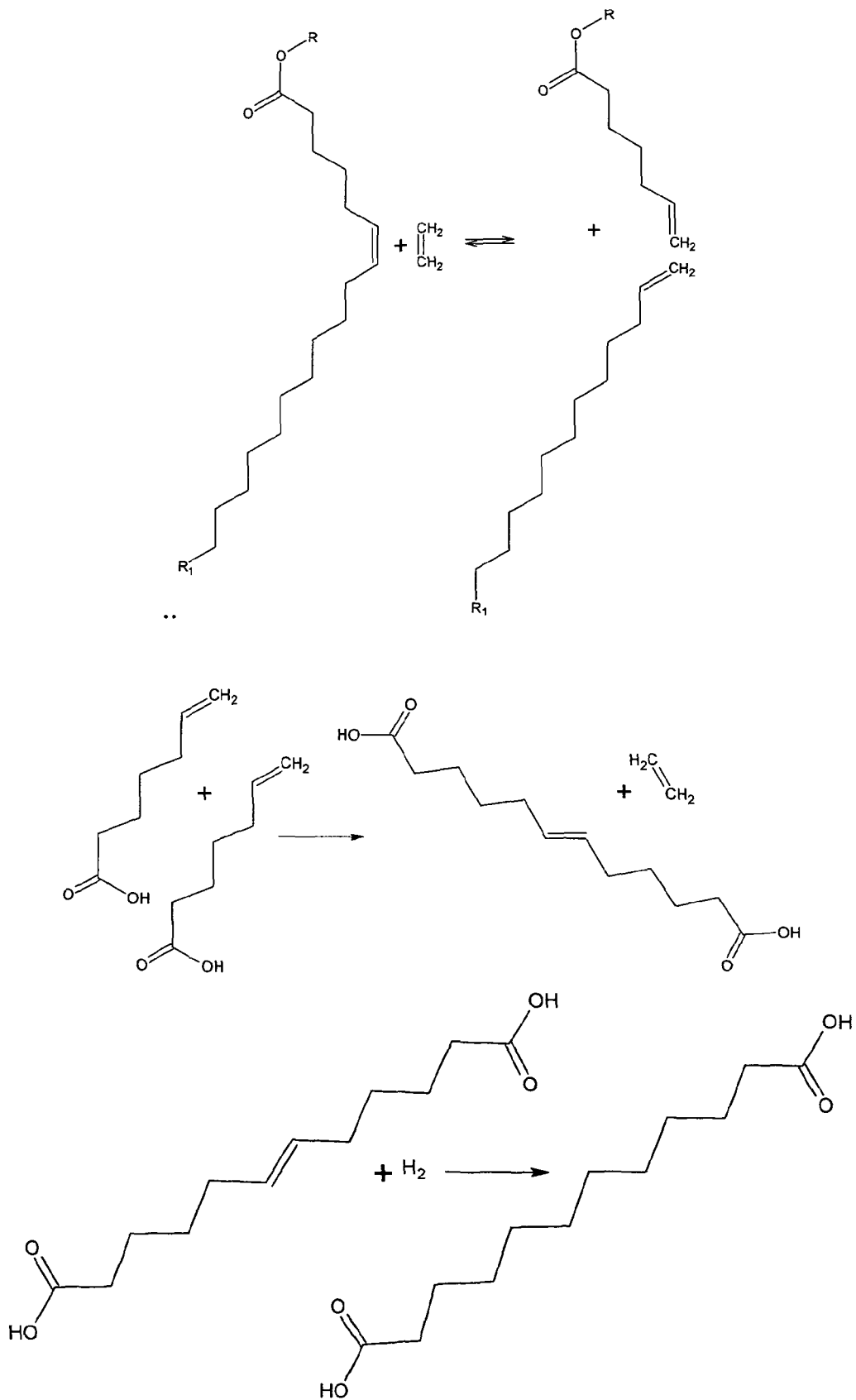


O diácido em C12 pode ser obtido a partir a partir dos ácidos petrosélico e ricinoleico, de acordo com dois mecanismos reativos diferentes. O ácido petrosélico (cis-6-octadecenóico) é transformado por uma etenólise no primeiro passo, seguida por uma homometátese, completada por uma hidrogenação. Quanto ao ácido ricinoleico (12-hidroxi-cis-9-octadecenóico), é submetido a uma pirólise, que permite a síntese do ácido ω -undecenóico, que é por sua vez submetido a uma metátese cruzada com o ácido acrílico, obtendo-se o ácido 11-dodecenodióico, transformado por hidrogenação em ácido dodecenodióico.

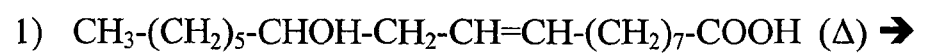
10 O mecanismo reativo desta reação com o ácido petrosélico (equação química 2) é o seguinte.

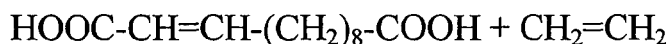


Equação química 2



O processo reativo com o ácido ricinoleico é o seguinte:





5 COOH

O diácido em C12 pode ser ainda obtido por etenólise do ácido oleico para dar o ácido insaturado $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$, seguida por uma metátese cruzada com o ácido $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ e por fim por uma hidrogenação.

10 O diácido em C13 pode ser obtido a partir dos ácidos vacênico (cis-11-octadecenóico), gondóico (cis-11-icosenóico) e cetoleico (cis-11-docosenóico) com uma etenólise no primeiro passo, seguida por uma metátese cruzada com o ácido acrílico e terminada, em cada caso, por uma hidrogenação.

15 O diácido em C14 pode ser obtido a partir do ácido lesquerólico, com uma pirólise do ácido graxo hidroxilado para se obter o ácido de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOCH}_3$, seguida por uma metátese cruzada com o ácido acrílico e por fim por uma hidrogenação. Pode ainda ser obtido por etenólise do ácido vacênico para se obter o ácido insaturado

20 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_9-\text{COOH}$, seguida por uma metátese cruzada com o ácido $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ e por fim por uma hidrogenação.

O diácido em C15 pode ser obtido a partir do ácido erúico, com uma etenólise no primeiro passo, seguida por uma metátese cruzada com o ácido acrílico e terminada por uma hidrogenação.

25 O diácido em C16 pode ser obtido por a partir do ácido nervônico, com uma etenólise no primeiro passo, seguida por uma metátese cruzada com o ácido acrílico e terminada por uma hidrogenação.

É perfeitamente possível, utilizando-se o processo da invenção, fabricar, se for necessário, diácidos superiores em C18, C20, C22

ou C26, por exemplo.

A invenção se refere igualmente a um processo de síntese do diácido ou do diéster de fórmula $\text{ROOC}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOR}$ a partir do ácido ou éster 5-lauroleico ou 5-fisetérico, com uma etenólise do referido ácido ou do referido éster no primeiro passo, para se produzir o ácido ou o éster de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOR}$, seguida por uma homometátese, completada por hidrogenação.

As reações de metátese são conhecidas desde há muito tempo, mesmo quando as suas aplicações industriais são relativamente limitadas. Pode-se referir, a propósito da sua utilização na transformação dos ácidos (ésteres) graxos, o artigo de J.C. Mol “Catalytic methatesis of unsaturated fatty acids esters and oil”, surgido em *Topics in Catalysis* Vol. 27, n.ºs 1-4, Fevereiro de 2004 (Plenum Publishing Corporation).

A catálise da reação de metátese foi objeto de numerosos trabalhos e do desenvolvimento de sistemas catalíticos sofisticados. Podem referir-se, por exemplo, os complexos de tungstênio desenvolvidos por Schrock *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2771, ou Basset *et al.*, *Angew. Chem., Ed. Engl.* 31 (1992) 628. Mais recentemente apareceram os catalisadores denominados de Grubbs (Grubbs *et al.* *Angew. Chem., Ed. Engl.* 34 (1995) 2039 e *Organic Lett.* 1 (1999) 953), que são complexos de rutênio-benzilideno. Trata-se de uma catálise homogênea. Foram também desenvolvidos catalisadores heterogêneos à base de metais, tais como o rênio, molibdênio e tungstênio, depositados sobre alumina ou sílica. Por fim, foram realizados trabalhos para a realização de catalisadores imobilizados, isto é, de catalisadores cujo princípio ativo é o do catalisador homogêneo, nomeadamente os complexos rutênio-carbeno, mas que está imobilizado sobre um suporte inativo. O objetivo destes trabalhos é aumentar a seletividade da reação face a reações parasitas, tais como as “homometátases” entre os reagentes postos em presença. Têm por objeto não somente a

estrutura dos catalisadores, mas também a incidência do meio reativo e os aditivos que podem ser introduzidos.

No processo da invenção poderá ser utilizado qualquer catalisador de metátese ativo e seletivo. No entanto, serão utilizados de preferência catalisadores à base de rutênio e de rênio.

A reação de etenólise (metátese) do primeiro passo é realizada a uma temperatura compreendida entre 20 e 100°C e a uma pressão de 1 a 30 bars, na presença de um catalisador de metátese clássico. O tempo de reação é escolhido em função dos reagentes utilizados e para se atingir rapidamente o equilíbrio da reação. A reação é realizada sob uma pressão de etileno.

A reação de pirólise do primeiro passo é realizada a uma temperatura geralmente compreendida entre 400 e 600°C.

A reação de homometátese do segundo passo é realizada a uma temperatura geralmente compreendida entre 20 e 200°C, na presença de um catalisador de metátese clássico.

A reação de metátese cruzada do segundo passo é realizada a uma temperatura geralmente compreendida entre 20 e 200°C, na presença de um catalisador à base de rutênio.

A reação de hidrogenação do terceiro passo é realizada a uma temperatura geralmente compreendida entre 20 e 300°C, sob pressão de hidrogênio, na presença de um catalisador que contém, por exemplo, níquel, cobalto, platina ou paládio, etc.

O processo da invenção é ilustrado pelos exemplos que se seguem.

Exemplo 1

Este exemplo ilustra a síntese do diácido em C11 a partir do ácido oleico. Num primeiro passo realiza-se a etenólise do ácido oleico a 30°C, na presença de um catalisador à base de tungstênio, para se obter o ácido 9-decenóico $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$. Para o segundo passo utiliza-se o

catalisador complexo bispiridina rutênio (8), descrito na publicação de Chen-Xi Bai *et al.*, Tetrahedron Letters, 46 (2005) 7225-7228 para realizar a metátese cruzada do ácido 9-decenóico com o acrilato de metila. A reação é realizada em CH₂Cl₂, a uma concentração de 0,1 M de ácido 9-decenóico e de 5 0,2 M de acrilato de metila, a uma temperatura de 50°C, e durante 12 horas. Os rendimentos são determinados por análise cromatográfica. No caso presente, utilizam-se 2 equivalentes de acrilato de metila em relação ao ácido, e com uma concentração de catalisador de 0,5 % molar. O rendimento do produto CH₃-OOC-CH=CH-(CH₂)₇-COOH é de 50 % molar. Este produto 10 poderá ser hidrogenado de acordo com um processo clássico, com um rendimento de 100 %.

Exemplo 2

Este exemplo ilustra a síntese do diácido em C20 a partir do ácido ricinoleico. No decurso do primeiro passo, o ricinoleato de metila é 15 submetido a uma pirólise, a uma temperatura de 550°C, para formar o 10-undecenoato de metila, que é passado à forma ácido por hidrólise. No segundo passo de homometátese, utiliza-se o catalisador complexo de rutênio (3) descrito na publicação de Stefan Randl *et al.*, Synlett (2001) 10, 430, que é muito estável e não se decompõe quando é exposto ao ar ou à água. A reação 20 de homometátese é realizada em CH₂Cl₂, a uma concentração de 0,15 M de ácido 10-undecenóico, a uma temperatura de 30°C, e durante 2 horas, com uma concentração de catalisador de 0,5 % molar. Os rendimentos são determinados por análise cromatográfica. O rendimento de diácido HOOC-(CH₂)₈-CH=CH-(CH₂)₈-COOH é de 67 % molar. Este produto poderá ser 25 hidrogenado de acordo com um processo clássico, com um rendimento de 100 %.

Exemplo 3

Este exemplo ilustra a síntese do diácido em C12 a partir do ácido ricinoleico. O primeiro passo é idêntico ao do exemplo 2, com a

ressalva de que é o éster metílico do ácido 10-undecenóico $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8\text{-COOCH}_3$ que é enviado para o segundo passo. Este segundo passo é uma metátese cruzada com o acrilato de metila. Utiliza-se para esta reação o catalisador complexo bispiridina rutênio (8) descrito na publicação de Chen-Xi Bai *et al.*, *Org. Biomol. Chem.*, (2005), 3, 4139-4142. A reação é realizada em CH_2Cl_2 , a uma concentração de 0,05 M de éster metílico do ácido 10-undecenóico e 0,1 M de acrilato de metila, a uma temperatura de 30°C e durante 12 horas, na presença do catalisador a uma concentração de 1 % molar em relação ao éster metílico do ácido 10-undecenóico. Os rendimentos são determinados por análise cromatográfica. O rendimento do diéster $\text{CH}_3\text{-OOC-CH=CH}-(\text{CH}_2)_8\text{-COOCH}_3$ é de 70 % molar. Este produto, sob a sua forma éster ou ácido, poderá ser hidrogenado de acordo com um processo clássico com um rendimento de 100 %.

Este exemplo ilustra assim um processo de síntese do diéster de fórmula $\text{CH}_3\text{OOC}-(\text{CH}_2)_8\text{-COOCH}_3$ a partir do éster metílico do ácido ricinoleico submetido no primeiro passo a uma pirólise para formar o éster de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8\text{-COOCH}_3$, que é submetido em seguida a uma metátese cruzada com o acrilato de metila, formando-se o diéster de fórmula $\text{CH}_3\text{OOC-CH=CH}-(\text{CH}_2)_8\text{-COOCH}_3$, que é em seguida hidrogenado.

20 Exemplo 4

Os catalisadores de metátese A e B foram obtidos junto de Sigma Aldrich, com as referências de catálogo 569747 e 569755, respectivamente. Estes catalisadores são também conhecidos como os catalisadores Grubbs de segunda geração e Hoveyda-Grubbs de segunda geração.

Catalisador A: benzilideno-[1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno]-dicloro-(tríciclohexilfosfina)-rutênio.

Catalisador B: (1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno)-dicloro-(o-isopropoxi-fenilmetileno)-rutênio.

O ácido undecilênico é produzido por Arkema por hidrólise do éster metílico do ácido undecilênico, este obtido por sua vez por “*cracking*” do éster metílico do ácido ricinoleico. Este último é obtido por transesterificação do óleo de rícino por meio de metanol em catálise básica.

5 Estes produtos são produzidos nas instalações de Arkema de Marselha Saint-Menet.

10 Nas experiências são utilizados 2,5 g de éster de ácido graxo (ácido undecilênico) e/ou um excesso de acrilato de metila. O tetradecano é utilizado como padrão interno. A mistura reativa é agitada a 50°C e desgaseificada com argônio, O catalisador é adicionado à solução, sem adição de solvente. As amostras de produtos da reação são analisadas por cromatografia.

15 Os exemplos N e M abaixo ilustram o caso da homometátese do undecilenato de metila, o exemplo O ilustra o caso da metátese cruzada do undecilenato de metila e do acrilato de metila.

Exem- plo	Catali- sador (% mo-lar)	Relação molar acrilato de metila/undeci- lenato de metila	Conver- `são	Rendi- mento de homome- tátese	Rendimento de metátese cruzada	Duração da reação
			% mol.	% mol.	% mol.	Mín.
N	A(1)	0	98	100	0	30
M	B(1)	0	95	100	0	30
O	B(0,1)	10	99	0	99	30

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de síntese de diácidos ou de diésteres de fórmula geral $\text{ROOC}-(\text{CH}_2)_x-\text{COOR}$, caracterizado pelo fato de x representar um número inteiro compreendido entre 5 e 24 e R ou representar H , ou
 5 representar um radical alquila com 1 a 4 átomos de carbono, a partir de ácidos ou de ésteres graxos naturais de cadeia longa, monoinsaturados, compreendendo pelo menos 10 átomos de carbono adjacentes por molécula, de fórmula $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CHR}_1-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_p-\text{COOR}$, na qual R representa H ou um radical alquila que compreende 1 a 4 átomos de carbono,
 10 R_1 representa ou H , ou OH , e n e p , iguais ou diferentes, são índices compreendidos entre 3 e 11, o qual consiste em se transformar, num primeiro passo, o referido ácido ou éster graxo natural, quer por pirólise, quer por etenólise, num ácido ou num éster graxo ω -monoinsaturado de fórmula geral $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_m-\text{COOR}$, na qual m é igual a p ou a $p+1$ consoante a natureza
 15 do ácido/-éster graxo tratado e a transformação utilizada, em seguida, num segundo passo, em se submeter o produto assim obtido a uma reação de metátese, quer uma homometátese para se obter um composto de fórmula $\text{ROOC}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_m-\text{COOR}$, quer uma metátese cruzada com um composto de fórmula $\text{R}_2\text{OOC}-(\text{CH}_2)_r-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}_3$, na qual R_2 ou representa H ,
 20 ou representa um radical alquila que compreende 1 a 4 átomos de carbono, r é ou 0, ou 1, ou 2, e R_3 representa H , CH_3 ou COOR_2 , formando neste último caso uma molécula cíclica ou não, para se obter um composto insaturado de fórmula $\text{ROOC}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_r-\text{COOR}_2$, em seguida, num terceiro passo, em se transformar por fim o composto insaturado num composto
 25 saturado, por hidrogenação da dupla ligação.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o ácido ou o éster graxo monoinsaturado natural, de fórmula geral $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_p-\text{COOR}$, ser submetido a uma reação de pirólise.

3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de o ácido ou o éster de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{p+1}-\text{COOR}$, proveniente do primeiro passo, ser submetido a uma homometátese, cujo produto $\text{ROOC}-(\text{CH}_2)_{p+1}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{p+1}-\text{COOR}$ é hidrogenado.

5 4. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de o ácido ou o éster de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{p+1}-\text{COOR}$, proveniente do primeiro passo, ser submetido a uma metátese cruzada, cujo produto obtido é hidrogenado.

10 5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o ácido ou o éster graxo monoinsaturado natural, de fórmula geral $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_p-\text{COOR}$, ser submetido a uma reação de etenólise.

15 6. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de o ácido ou o éster de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_p-\text{COOR}$, proveniente do primeiro passo, ser submetido a uma homometátese, cujo produto $\text{ROOC}-(\text{CH}_2)_p-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_p-\text{COOR}$ é hidrogenado.

20 7. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de o ácido ou o éster de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_p-\text{COOR}$, proveniente do primeiro passo, ser submetido a uma metátese cruzada, cujo produto obtido é hidrogenado.

25 8. Processo de síntese do diéster de fórmula $\text{CH}_3\text{OOC}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOCH}_3$ a partir do éster metílico do ácido ricinoleico caracterizado pelo fato de ser submetido no primeiro passo a uma pirólise para formar o éster de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOCH}_3$, que é submetido em seguida a uma metátese cruzada com o acrilato de metila, formando-se o diéster de fórmula $\text{CH}_3\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOCH}_3$, que é em seguida hidrogenado.

9. Processo de síntese do diéster de fórmula $\text{CH}_3\text{OOC}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOCH}_3$ a partir do éster metílico do ácido lesquerólico, caracterizado pelo fato de compreender uma pirólise do éster graxo hidroxilado no primeiro

passo, para formar o éster de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOCH}_3$, seguida, num segundo passo, por uma metátese cruzada com o acrilato de metila e por fim por uma hidrogenação.

10. Processo de síntese do diácido ou do diéster de fórmula $\text{ROOC}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOR}$ a partir do ácido ou do éster vacênico caracterizado pelo fato de compreender uma etenólise deste ácido ou éster num primeiro passo, para se obter o ácido ou o éster insaturado $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_9-\text{COOR}$, seguida, no segundo passo, por uma metátese cruzada com o ácido ou o éster $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOR}$, e por fim por uma hidrogenação do produto do segundo passo.

11. Processo de síntese do diácido ou do diéster de fórmula $\text{ROOC}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOR}$ a partir do ácido ou do éster 5-lauroleico ou 5-fisetérico caracterizado pelo fato de compreender uma etenólise do referido ácido ou do referido éster num primeiro passo, para se produzir o ácido ou o éster de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOR}$, seguida por uma homometátese completada por uma hidrogenação.