

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

INSTITUTO DE QUÍMICA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

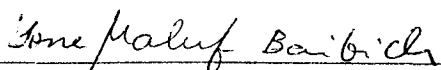
Metátese do Undecilenato de Metila Catalisada por  $WCl_6$ -PMHS

José Ribeiro Gregório

(Bacharel em Química)

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul para a obtenção do título de Mestre em Química.

O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado entre março/89 e janeiro/92 no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob a orientação da Prof.<sup>a</sup> Ione Maluf Baibich, inteiramente pelo autor, salvo eventuais agradecimentos que apareçam no texto e julgado adequado para a obtenção do título de Mestre em Química pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

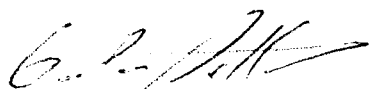


---

Dra. Ione Maluf Baibich - Orientadora

Departamento de Físico-Química

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

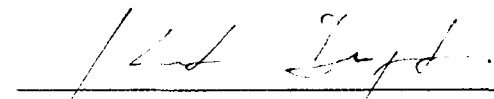


---

Dr. Geolar Fetter

Departamento de Engenharia Química

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

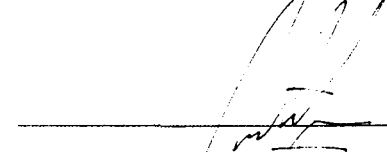


---

Dr. Jairton Dupont

Departamento de Química Orgânica

Universidade Federal do Rio Grande do Sul



---

Dr. Roberto Fernando de Souza

Departamento de Físico-Química

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

*A Andréia*

## Agradecimentos

Em primeiro lugar, à Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ione Maluf Baibich, idealizadora deste trabalho, pelo apoio e amizade dedicados a mim nestes últimos anos.

Aos colegas do Laboratório de Organometálicos, Carla Kern, Annelise Gerbase e Rony Garcia, pela valiosa ajuda, apoio e discussões, e pelo espírito crítico, que em muito contribuíram para a melhoria deste trabalho.

Ao Dr. Henri Rudler, pela colaboração material e disponibilidade em participar diretamente deste trabalho.

Aos Profs. Drs. Roberto e Michèle de Souza e Jairton Dupont, pelas valiosas discussões e pela ajuda no dia-a-dia de laboratório.

Aos amigos Luiz Carlos Roque e Edison Schwarz de Melo, pela paciência na realização de centenas de espectros de RMN.

Aos colegas do Laboratório de Reatividade e Catálise, pela ajuda diária.

Às Prof.<sup>as</sup> Dr.<sup>as</sup> Elina Caramão e Maria do Carmo Peralba, pelos espectros de massas e pela ajuda na cromatografia.

À Prof.<sup>a</sup> Tânia Salgado, pela cedência da câmara de luvas.

À Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Inez Valéria Pagotto Yoshida, pelos silanos.

À banca examinadora, por ter aceito julgar este trabalho.

Ao CNPq, pela bolsa de estudos concedida.

À toda a comunidade do Instituto de Química, na impossibilidade de citar cada pessoa que, com o seu apoio, ajudou na realização deste trabalho.

## ÍNDICE

Agradecimentos.....	I
Índice.....	II
Índice de Figuras.....	V
Índice de Tabelas.....	VII.
Resumo.....	VIII
Abstract.....	IX
1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica.....	3
2.1. Introdução.....	3
2.2. Reatantes.....	4
2.2.1. Alcenos Acíclicos.....	4
2.2.2. Alcenos Cíclicos.....	5
2.2.3. Cometátese de Olefinas Cíclicas com Acíclicas	8
2.2.4. Alcinos.....	8
2.2.5. Alcenos Funcionalizados.....	9
2.3. Mecanismos.....	16
2.4. Sistemas Catalíticos.....	31
2.4.1. Sistemas Homogêneos.....	32
2.4.2. Sistemas Heterogêneos.....	35
2.5. Aspectos Termodinâmicos.....	36
2.6. Aspectos Cinéticos.....	37
2.7. Aplicações.....	38
3. Parte Experimental.....	45
3.1. Reagentes e Materiais.....	45

3.2. Análise dos Resultados.....	46
3.2.1. Cromatografia em Fase Gasosa.....	46
3.2.2. Espectroscopia de Massas.....	47
3.2.3. Espectroscopia de Infravermelho.....	47
3.2.4. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.....	47
3.2.5. Cálculos.....	48
3.3. Procedimento.....	50
3.3.1. Procedimento com Cuidadosa Exclusão de Ar....	51
3.3.2. Procedimento com Rigorosa Exclusão de Ar.....	52
3.3.3. Tratamento das Amostras.....	52
4. Resultados e Discussão.....	54
4.1. Estudo Preliminar.....	54
4.2. Separação dos Produtos.....	54
4.3. Caracterização dos Produtos da Reação.....	55
4.3.1. O 10-Undecenoato de Metila.....	55
4.3.2. O 10-Eicosenodioato de Dimetila.....	59
4.3.3. O 10-Cloro-Undecanoato de Metila.....	65
4.4. Estudo Comparativo dos Sistemas Catalíticos.....	70
4.4.1. O Polimetilhidrosiloxano (PMHS).....	70
4.4.2. Reprodutibilidade.....	71
4.4.3. Conversões, Números de Rotação, Frequências de Rotação e Atividades dos Sistemas Catalíticos em Condições de Reprodutibilidade.....	72
4.4.4. Espectros de Infravermelho.....	93
4.4.5. Outros Sistemas Catalíticos Estudados.....	98
5. Conclusões.....	99

6. Bibliografia.....	101
Apêndice I: Abreviaturas e Símbolos.....	116

Figura 1: Espectro de RMN do 10-undecilenato de metila.....	57
Figura 2: Espectro de IV do 10-undecilenato de metila.....	58
Figura 3: Espectro de massas do 10-undecilenato de metila.....	60
Figura 4: Espectro de RMN do 10-eicosenodioato de dimetila....	61
Figura 5: Espectro de IV do 10-eicosenodioato de dimetila.....	63
Figura 6: Espectro de massas do 10-eicosenodioato de dimetila.	64
Figura 7: Espectro de RMN do 10-cloro-undecanoato de metila...	66
Figura 8: Espectro de IV do 10-cloro-undecanoato de metila....	68
Figura 9: Espectro de massas do 10-cloro-undecanoato de metila	69
Figura 10: Espectro de RMN da região olefínica para a reação (undecilenato de metila + $WCl_6$ ).....	74
Figura 11: Espectro de RMN da região olefínica para a reação (undecilenato de metila + PMHS).....	75
Figura 12: Espectro de IV da reação (undecilenato de metila + PMHS) (célula de NaCl).....	76
Figura 13: Variação da conversão com o tempo para o sistema catalítico $WCl_6$ -PMHS.....	78
Figura 14: Variação da conversão com o tempo para o sistema catalítico $WCl_6$ - $SnMe_4$ .....	79
Figura 15: Variação da conversão com o tempo para o sistema catalítico $WCl_6$ - $Ph_2SiH_2$ .....	80
Figura 16: Variação do número de rotação com o tempo para o sistema catalítico $WCl_6$ -PMHS.....	82
Figura 17: Variação do número de rotação com o tempo para o	



sistema catalítico $WCl_6-SnMe_4$ .....	83
Figura 18: Variação do número de rotação com o tempo para o sistema catalítico $WCl_6-Ph_2SiH_2$ .....	84
Figura 19: Variação da frequência de rotação com o tempo para o sistema catalítico $WCl_6-PMHS$ .....	86
Figura 20: Variação da frequência de rotação com o tempo para o sistema catalítico $WCl_6-SnMe_4$ .....	87
Figura 21: Variação da frequência de rotação com o tempo para o sistema catalítico $WCl_6-Ph_2SiH_2$ .....	88
Figura 22: Variação da atividade com o tempo para o sistema catalítico $WCl_6-PMHS$ .....	90
Figura 23: Variação da atividade com o tempo para o sistema catalítico $WCl_6-SnMe_4$ .....	91
Figura 24: Variação da atividade com o tempo para o sistema catalítico $WCl_6-Ph_2SiH_2$ .....	92
Figura 25: Espectro de IV da reação (undecilenato de metila + $PMHS + WCl_6$ ).....	94
Figura 26: Espectro de IV do $PMHS$ .....	96

Tabela 1: Metais ativos na metátese de olefinas.....	31
Tabela 2: Alguns sistemas catalíticos ativos na metátese de pentenos.....	33
Tabela 3: Alguns sistemas catalíticos ativos na polimerização por abertura de anel de cicloolefinas.....	33
Tabela 4: Conversões finais para os três sistemas estudados em condições de cuidadosa exclusão de ar.....	72
Tabela 5: Variação da conversão com o tempo para os diversos sistemas catalíticos estudados.....	77
Tabela 6: Variação do número de rotação com o tempo para os diversos sistemas catalíticos estudados.....	81
Tabela 7: Variação da frequência de rotação com o tempo para os diversos sistemas catalíticos estudados.....	85
Tabela 8: Variação da atividade com o tempo para os diversos sistemas catalíticos estudados.....	89

## RESUMO

Neste trabalho foi estudada a reação de metátese do 10-undecenoato de metila (ou undecilenato de metila) catalisada por um novo sistema,  $WCl_6$ -PMHS (polimetilhidrosiloxano). A reação foi comparada com alguns sistemas catalíticos já descritos na literatura,  $WCl_6$ - $SnMe_4$  e  $WCl_6$ - $Ph_2SiH_2$ . As vantagens desse novo sistema são de ordem prática, uma vez que o PMHS é um líquido não volátil e não tóxico, e de ordem econômica, pois o PMHS tem um custo bastante inferior ao dos dois outros cocatalisadores citados.

Os produtos da reação foram caracterizados por espectroscopia de RMN, IV e massas, e a seletividade determinada como próxima a 100%.

Por estudos de IV, obteve-se evidências da coordenação da olefina ao metal, indicando que a reação segue o mecanismo proposto na literatura.

Através da análise dos produtos secundários, e por analogia com a literatura, uma rota para a iniciação foi proposta.

Por estudos com outros silanos, foi constatado, conforme descrito na literatura, que esse tipo de composto necessita da presença da ligação Si-H para ser útil como cocatalisador.

## ABSTRACT

In this work, metathesis of methyl-10-undecenoate catalised by a new system,  $WCl_6$ -PMHS (polymethylhydrosiloxane) has been studied. The reaction has been compared with that catalised by some others catalytic systems already described in the literature,  $WCl_6$ - $SnMe_4$  and  $WCl_6$ - $Ph_2SiH_2$ . The advantages of this new system are of practical order, once PMHS is a non-volatile and non-toxic liquid and economical order, because PMHS is less expensive than the two others systems refered above.

The reaction products have been characterized by NMR, IR and MS, and the selectivity determined as near 100%.

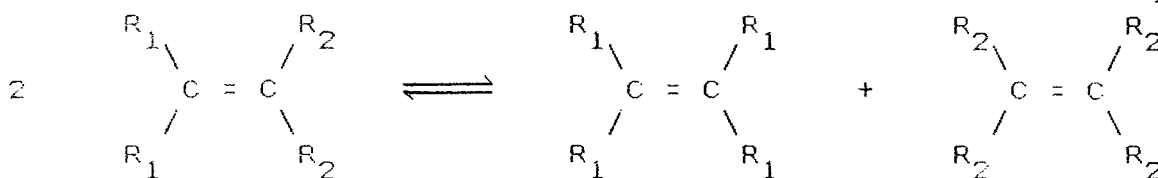
By IR studies, we have obtained evidences for the coordination of the olefin to the metal, indicating that the reaction follows the mechanism proposed in the literature.

Through the analysis of the secondary products, and by analogy with the literature, a iniciation path has been proposed.

By studies with others silanes, it has been stated, as described in the literature, that this type of compound needs the presence of the Si-H bond to be useful as a cocatalyst.

## 1. INTRODUÇÃO

A reação de metátese consiste basicamente na intertroca, entre compostos distintos ou semelhantes, de grupos alquilideno:



Em um sistema fechado, um equilíbrio estatístico entre as diferentes possíveis combinações de grupos alquilideno é atingido.

As olefinas passíveis de sofrer reação podem pertencer a várias categorias, de olefinas comuns a ciclolefinas, passando por olefinas funcionalizadas e até mesmo por ciclolefinas funcionalizadas.

Os produtos resultantes têm larga aplicação na indústria química, desde a produção de detergentes até a síntese de produtos biológicos e polímeros com propriedades diversas.

Potencialmente útil é a metátese de olefinas funcionalizadas, por permitir a síntese, através de uma única reação elementar, de produtos difuncionalizados, de larga aplicação.

Infelizmente, a reação para olefinas funcionalizadas ainda não é aplicável em escala industrial, devido ao fato de os catalisadores serem desativados em poucas horas pelos grupos polares presentes.

À partir da descoberta de um sistema catalítico estável, o conhecimento já acumulado sobre possibilidades de obtenção de diversos produtos levará a várias utilizações em escala industrial desta reação.

O objetivo deste trabalho foi o estudo de um novo sistema catalítico,  $WCl_6$ -PMHS e a sua comparação com alguns sistemas catalíticos já descritos na literatura, como  $WCl_6$ - $SnMe_4$  e  $WCl_6$ - $Ph_2SiH_2$ , nas mesmas condições em que esse trabalho foi realizado. Os resultados mostraram que o novo sistema tem um comportamento bastante semelhante aos outros citados, tanto em termos de velocidade de reação quanto em termos de velocidade de envenenamento do catalisador. Assim sendo, devido às facilidades de manuseio e à sua maior viabilidade econômica, a utilização deste novo sistema apresenta-se bastante mais vantajosa que a dos demais sistemas testados.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Introdução

A reação de metátese foi descoberta em 1959 por pesquisadores da Phillips Petroleum Company [1], quando estes testavam catalisadores heterogêneos para a alquilação de olefinas por parafinas, com a intenção de produzir gasolina de alta octanagem. A reação testada era a do isobutano com o 2-buteno, catalisada por  $\text{Mo(CO)}_6$  suportado em alumina, resultando em iso-octano [2]. Após a reação, os pesquisadores observaram que, ao invés dos produtos de alquilação ou dimerização esperados, havia sido obtido (para uma conversão de cerca de 1%) 2-penteno. Como o resultado era surpreendente, a reação foi repetida e os produtos cuidadosamente analisados. Descobriram então que, além do 2-penteno, propeno também era formado, quase que na mesma quantidade [3]. Concluíram então que a olefina inicial havia sido desproporcionada a homólogos de cadeia maior e menor (o nome inicialmente proposto para a reação foi de "desproporção de olefinas", a denominação "metátese" foi introduzida alguns anos mais tarde, por cientistas da Goodyear Tire and Rubber Company [4]).

Estudos adicionais foram feitos com várias outras olefinas e sistemas catalíticos, e concluiu-se que havia sido descoberta uma

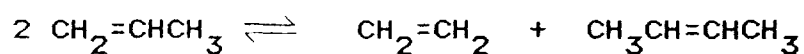
nova reação, onde olefinas formavam novas olefinas. A primeira descrição da reação só foi publicada na literatura em 1964 [5], para catalisadores heterogêneos suportados em alumina.

## 2.2. Reatantes

Nem todos os compostos que possuem ligações múltiplas entre dois ou mais átomos de carbono são capazes de sofrer reação, principalmente devido a efeitos eletrônicos ou estéricos, conforme será discutido a seguir.

### 2.2.1. Alcenos Acíclicos

Posteriormente à descoberta da reação de metátese [5], vários outros substratos foram testados. A olefina mais simples que pode ter a sua reação observada pela simples análise dos produtos de reação é o propeno:



Apesar de só haver dois produtos esperados, existe a possibilidade de isomerização do 2-buteno a 1-buteno, sofrendo este nova reação com o propeno ou com outra das olefinas presentes no meio, diminuindo assim a seletividade.

Define-se "autometátese" como uma reação entre duas moléculas



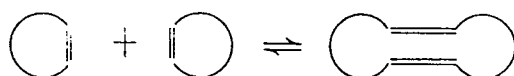
idênticas, e "cometátese" como uma reação entre duas moléculas distintas. O termo "metátese" usualmente se refere a uma autometátese.

Parece não haver restrições estéricas para que uma olefina seja um substrato adequado para sofrer metátese, apesar de alguns sistemas não serem ativos para o isopreno e o 2,3-dimetil-1,3-butadieno, ambos possuindo grupos isopropenila terminais [6].

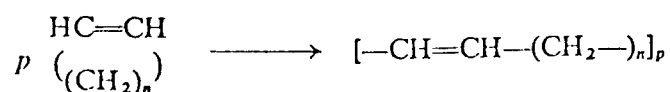
Grupos funcionais causam efeitos eletrônicos e serão discutidos adiante. A presença de outras ligações duplas entre carbonos, até mesmo conjugadas, não é impedimento para que ocorra a reação [6,7].

### 2.2.2. Alcenos Ciclicos

A metátese de olefinas ciclicas pode dar-se de maneira a formar macrociclos [8,9,10,11]:



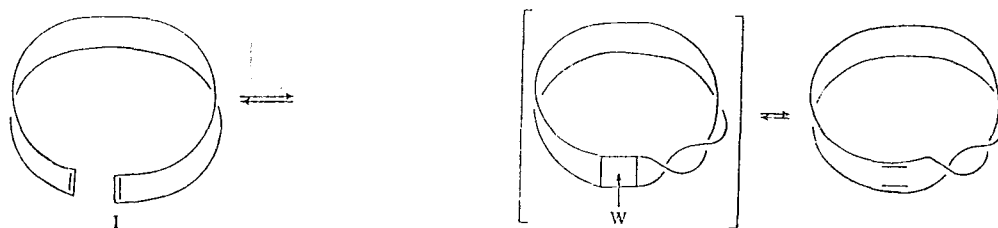
ou pode ocorrer a abertura do anel, com a formação de polímero [8,9,12,13,14,15]:



Apesar de a polimerização por abertura de anel ter sido

patenteada pela DuPont, em 1957, para a polimerização do ciclopenteno [13], somente cerca de dez anos mais tarde ela foi reconhecida como um caso especial de metátese [16].

A síntese de macromoléculas cíclicas atualmente tem interesse quase que acadêmico. É interessante notar que moléculas contendo anéis maiores podem sofrer dobramento antes da metátese, dando origem a catenanos [9,11,17,18,19]:



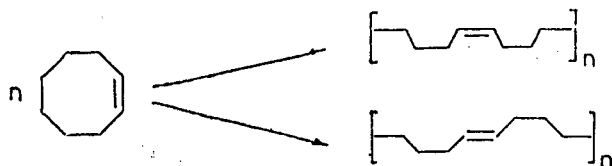
A polimerização por abertura de anel é de muito maior interesse industrial. Ela pode ser aplicada a várias classes de olefinas cíclicas, altamente tensionadas ou não, e até mesmo às bicíclicas (neste caso, ao invés de vários metilenos, tem-se um anel).

Quanto maior for a tensão de um anel, maior será a facilidade com que ele sofrerá polimerização [20]. O ciclohexeno, assim como anéis muito grandes, que, praticamente, não possuem tensão anelar, sofrem reação em rendimentos quase que desprezíveis [20].

Alguns exemplos são o ciclopenteno:

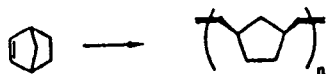


e o cicloocteno:



Os polímeros são obtidos nas formas *cis* ou *trans*, dependendo dos sistemas catalíticos utilizados [21,22]. São também lineares, sem resíduos cíclicos [8] e similares ao polibutadieno, mas, com seqüências de grupos metileno diferentes, dependendo do monômero. O polioctenâmero, por exemplo, tem estrutura equivalente à do polímero perfeitamente alternado de butadieno com duas moléculas de eteno.

Um polímero que tem recebido muita atenção é o formado pela polimerização do norborneno:



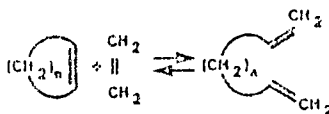
O polinorborneno tem uma estrutura esponjosa, sendo utilizado como adorvente de líquidos e como barreira para sons [23]. O norbornadieno não sofre metátese na ligação dupla se ela estiver substituída [24].

Os polímeros, obtidos têm propriedades físicas variáveis de acordo com as condições de preparação. Suas características vão de borracha amorfa a materiais fibrosos semelhantes a plásticos,

passando por elastômeros fortes [11,12].

### 2.2.3. Cometátese de Olefinas Cíclicas com Acíclicas

A maneira mais comum de se obter  $\alpha,\omega$ -diolefinas é através da reação de uma cicloolefina com eteno:



A utilização de uma grande pressão de eteno impede a formação do produto de polimerização do anel [22]. A reação de uma olefina qualquer com eteno é chamada etenólise.

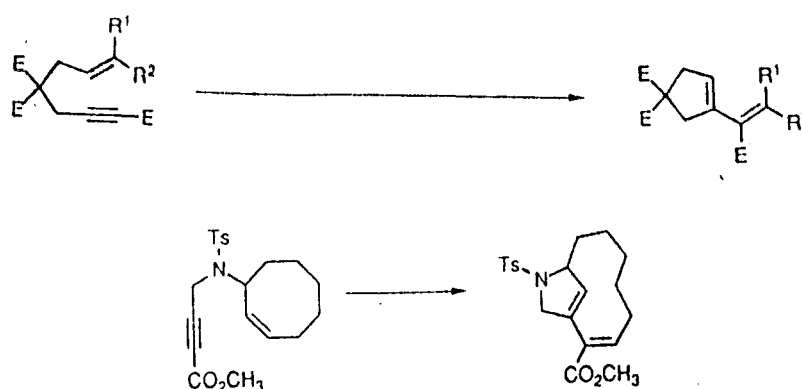
### 2.2.4. Alcinos

Tanto alcinos alifáticos como aromáticos sofrem reação de metátese facilmente [25,26,27,28,29], os primeiros muito mais rapidamente que os últimos [29], embora o contrário se verifique para alguns sistemas [26,27]. A reação, da mesma maneira que para as olefinas, é reversível [26] e catalítica [25]. Uma desvantagem é que alguns catalisadores de metátese também catalisam a polimerização [22,30,31] e a ciclotrimerização [22,31] de alguns acetilenos. Por escolha adequada de sistemas catalíticos, vários compostos podem reagir [26,32]. Nunca foi observada isomerização da ligação acetilênica [26]. Os metil-acetilenos não reagem tão eficientemente quanto os etil-acetilenos, principalmente porque

os 2-butinos que se formam polimerizam [27]. Via de regra, acetilenos terminais também não reagem eficientemente [27].

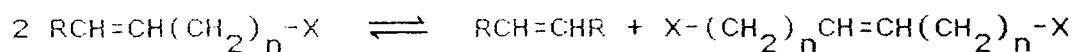
Sabe-se que acetilenos, bem como alenos, em baixas concentrações reduzem a massa molecular do produto da polimerização do norborneno [33]. Isso explica-se pelo maior poder de coordenação daqueles compostos em relação à esta olefina [33].

Recentemente foi descoberto o primeiro exemplo de cometátese de olefina com acetileno. Esta foi feita intramolecularmente, com construção de anel acompanhada de rearranjo esquelético [34]:



#### 2.2.5. Alcenos Funcionalizados

Este tipo de reação permite a síntese numa única etapa de moléculas telequéticas, com várias aplicações industriais [35,36,37]:



A reação tem sido estudada de maneira a otimizar os sistemas

catalíticos conhecidos ou a descobrir novos. Isto ocorre porque os sistemas que funcionam muito bem para olefinas simples não têm esse mesmo comportamento para olefinas funcionalizadas [22,38,39]. Os maiores problemas encontrados são os baixos rendimentos [1,40,41,42,43] devidos ao envenenamento que grupos polares causam nos catalisadores [1,15,20,22,36,37,38,42,43,44,45,46,47], diminuindo o número de sítios ativos, e também a baixa reprodutibilidade, mesmo para reações feitas aparentemente nas mesmas condições [22,43,48,49,50], o que dificulta a obtenção de conclusões sobre a verdadeira eficiência de um sistema.

Provavelmente devido às baixas conversões, a primeira metátese de uma olefina funcionalizada foi descrita quase dez anos após o anúncio da descoberta da metátese de olefinas [5]: Van Dam *et alii* [51] conseguiram a metátese do oleato de metila com um catalisador homogêneo, e em seguida estenderam o seu processo para outros ésteres insaturados [52].

Olefinas contendo outros grupos funcionais também podem sofrer reação. Nakamura *et alii* [35] acharam a seguinte ordem de reatividade:

éster > alquenil-éster > éter > nitrila > cetona > amida terciária > amina primária, ácido, álcool (inativos).

Esses resultados não devem ser generalizados, sendo variáveis de acordo com os sistemas catalíticos e as condições experimentais em que as reações são realizadas. Ácidos e álcoois insaturados só

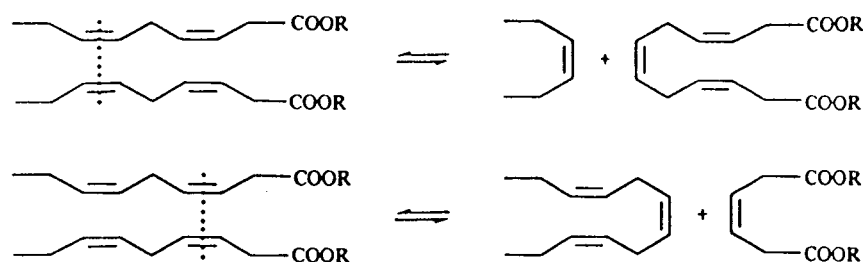
podem sofrer reação de metátese na forma de ésteres ou com outros grupos protetores [39,53].

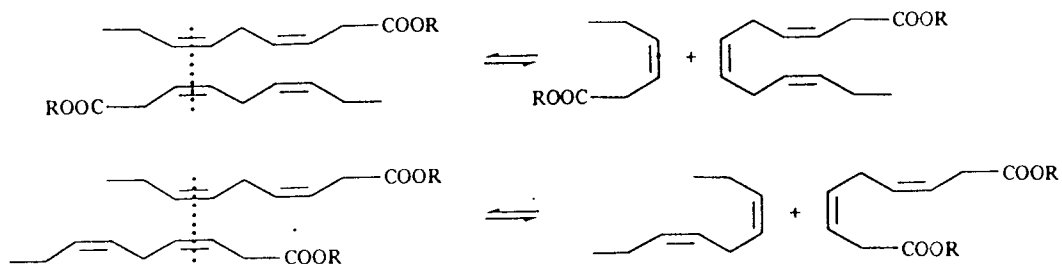
Alguns anos após a primeira metátese de olefina funcionalizada em meio homogêneo, Verkuijlen *et alii* conseguiram a mesma reação para um sistema heterogêneo:  $\text{Re}_2\text{O}_7$  suportado em alumina e ativado por  $\text{SnMe}_4$  [54].

O número de grupos metileno entre a ligação dupla e a porção funcionalizada da molécula tem importância fundamental na reação: ésteres acrílicos ( $n=0$ ) não sofrem metátese [55], ao passo que o éster alílico ( $n=1$ ), também não reagindo em meio homogêneo [56], reage em meio heterogêneo [41]. O éster do ácido maleico ( $n=0$ ) também não sofre reação [33].

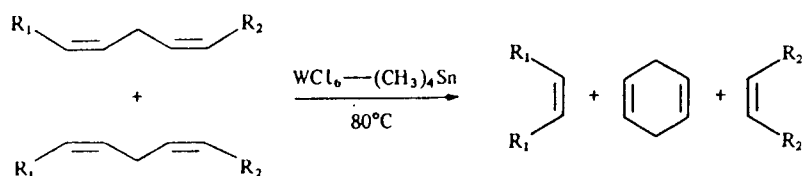
A conversão é independente da temperatura para a faixa de 40 a 80 °C [49], e pode ser aumentada se a olefina for terminal e a reação conduzida em sistema aberto com fluxo de gás inerte que arraste o eteno formado. Desta maneira, o equilíbrio é deslocado para a direita. [20,22,37,38,46,52,57].

Ésteres poliinsaturados são passíveis de sofrer reação de metátese [15,22,37,45,52], mas o número de produtos formado é muito grande. Por exemplo, um éster do ácido linoleico pode resultar nos seguintes produtos primários:

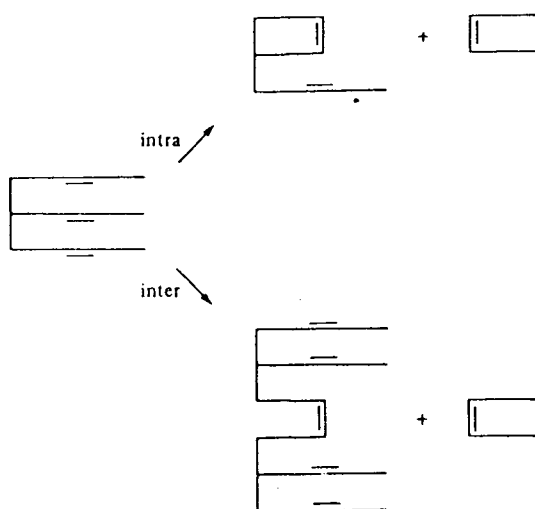




Outra possibilidade é a formação de 1,4-ciclohexadieno, por reação inter ou intramolecular:



Óleos naturais também podem sofrer reação. Estes compostos se apresentam na natureza na forma de triglicerídeos, e podem reagir intra ou intermolecularmente [15,45,52]:



Os produtos de reação intermolecular são predominantes [15,52].



É possível a reação de cometátese entre ésteres insaturados e olefinas [20,44,46,53,58], olefinas conjugadas [6] e olefinas cíclicas [55]. Até mesmo ésteres que não sofrem reação de autometátese podem reagir, dando exclusivamente os produtos de cometátese [38].

Lactonas podem ser obtidas pela cometátese de um éster com um alquenil-éster seguida de ciclização, ou pela síntese de um éster insaturado nas porções ácido e álcool, com posterior metátese intramolecular [59].

Outros compostos olefínicos oxigenados também são passíveis de sofrer reação. Assim, alquenil-ésteres ( $n \geq 2$  em sistemas homogêneos,  $n \geq 1$  em sistemas heterogêneos) [38], éteres ( $n \geq 2$ ,  $n \geq 1$ ) [22,35,37,41,42,56], cetonas ( $n \geq 2$ ) [22,35,37,41] e tosilatos ( $n=7,8$  ou  $9$ ) [43] são convertidos em quantidades variáveis. Este último é potencialmente de grande interesse, por ser o grupo tosilato conhecido pela facilidade com que pode ser trocado por outros grupos funcionais [43]. Parece não haver na literatura trabalhos realizados com ácidos e álcoois insaturados como substratos para metátese. Aparentemente, os grupos  $-OH$  destroem o catalisador [15,35,37,39,42].

Por muito tempo, pensou-se que aminas eram inativas [35]. Mais tarde mostrou-se que após a retirada do caráter básico de uma amina, por quaternização, ela era capaz de reagir [60]. Mas como Cardin [61] já havia conseguido a metátese estequiométrica de aminas cíclicas  $N,N'$ substituídas, a presença do nitrogênio, mesmo com o seu caráter básico mantido, não impediria necessariamente a reação. Posteriormente, observou-se que aminas

só são ativas frente a sistemas catalíticos altamente ativos para olefinas acíclicas e, além disso, que aminas primárias não sofrem reação [35,62]. A basicidade do átomo de nitrogênio não tem grande efeito sobre a atividade, mas o número de grupos entre a função amina e a ligação dupla tem, havendo um máximo para  $n=3$  (para uma mesma dupla de substituintes no nitrogênio) [44,62]. Algumas aminas terciárias com  $n \geq 1$ , entretanto, não reagem, o que não é explicado, como também não o é o porquê de o sistema  $WCl_6-SnMe_4$ , muito ativo para ésteres, não exibir qualquer atividade, sob várias condições [37]. A quaternização aumenta a reatividade, fazendo até algumas aminas inativas tornarem-se ativas [62].

Amidas que reagissem eficientemente nunca foram relatadas, quaisquer que fossem os substituintes no nitrogênio [35,50].

Nitrilas reagem facilmente [11,35,39,50,63,64]. Se  $n=0$ , não há reação [33,63], o que é explicado pelo forte efeito indutivo do grupo ciano [44,63]. Para  $n=1$  e 2, as conversões são um pouco maiores, o que está de acordo com a diminuição do efeito indutivo. Se esse fosse o único efeito operante, a reatividade continuaria a aumentar para  $n \geq 3$ , o que não ocorre. Foi sugerido então que o grupo ciano poderia reagir intramolecularmente com o sítio ativo do catalisador [63], o que também justificaria a atividade mínima para  $n=4$  [37,44]. Dinitrilas assim obtidas são úteis por poderem ser convertidas em diaminas, por hidrogenação e em diácidos, por hidrólise. Esses compostos são intermediários para a preparação de polímeros de condensação, como poliamidas (diamina + diácido) [39].

Nitrilas também sofrem reações de cometátese com olefinas não funcionalizadas, mas foi observado que, se estas forem adicionadas antes, haverá a predominância da sua autometátese [63].

Norbornenos com substituintes polares (como ésteres ou nitrilas) em carbonos  $sp^3$  também foram citados como substratos ativos, dando os polímeros esperados [33]. Se os substituintes forem cetonas ou aldeídos, não haverá a polimerização [33].

Haleto insaturados são capazes de reagir [41,42], mesmo se o halogênio estiver ligado a um carbono olefinico [22,37,44,65], apesar de os haleto alílicos serem muito mais reativos que os vinílicos [44]. O 5-bromo-1-hexeno é quase tão reativo quanto a olefina correspondente [65].

Olefinas contendo silício reagem tão facilmente quanto olefinas normais [15,22,37,44,64,66,67]. Apesar de aparentemente sem interesse tecnológico algum, devido à semelhança entre o carbono e o silício [37,44], esses compostos são interessantes, uma vez que o grupo trimetilsilila é um excelente protetor de funções orgânicas [53]. Olefinas contendo silício e oxigênio também reagem, mas os exemplos conhecidos apresentam baixas conversões [22,35,37,39,44,68].

Villemin e Cadiot [69] publicaram, alguns anos atrás, a primeira metátese de alcinos funcionalizados do tipo  $Ph-C\equiv C-(CH_2)_n-Y$ . Os melhores resultados foram, analogamente às olefinas, para  $Y = COOCH_3$  e  $OCOCH_3$ . Surpreendentemente, para  $Y = OH$  houve considerável reação, mas para  $Y = COOH$  a conversão foi nula.

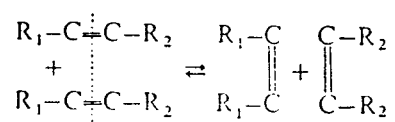
Até o momento, não há referências sobre olefinas substituídas por outros heteroátomos, como fósforo ou enxofre.

### 2.3. Mecanismos

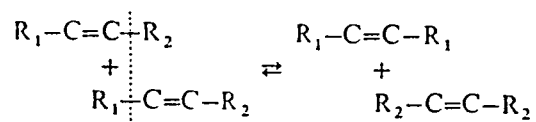
Apesar de a reação ter sido casualmente descoberta para catalisadores heterogêneos, a maioria das observações sobre mecanismos foram realizadas por grupos que trabalhavam principalmente em catálise homogênea, química de organometálicos e de polímeros [70].

Existe uma quantidade muito grande de trabalhos publicados sobre mecanismos pelos quais grupos alquilideno são trocados, mas algumas conclusões não são coerentes entre si. Isso sugere que os mecanismos sejam, no mínimo, ligeiramente diferentes de acordo com o sistema catalítico empregado, uma vez que vários metais de transição, em diversos estados de oxidação, ativados por diversos cocatalisadores, nas mais variadas proporções, em meio homo e heterogêneo, promovem metátese com eficiências distintas.

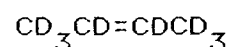
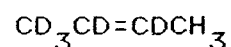
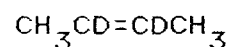
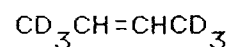
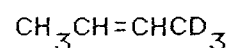
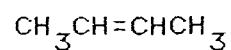
Primeiramente foi necessário estabelecer se a reação se dava, como se imaginou, pela troca de grupos alquilideno



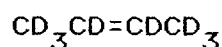
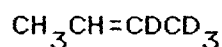
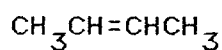
ou pela troca de grupos alquila



Esse estudo foi feito quase que simultaneamente (para sistemas heterogêneos) em dois grupos distintos. Quando o propeno era marcado no carbono 2, o produto obtido que apresentava radioatividade era o 2-buteno [71]. O carbono marcado sendo o carbono 1, a radioatividade aparecia praticamente toda no eteno [72]. No segundo caso, os autores excluíram a possibilidade de isomerização e, para confirmar os seus estudos, também reagiram o propeno 2-<sup>14</sup>C, chegando à mesma conclusão, que mais tarde foi estendida para sistemas homogêneos, com a cometátese do 2-buteno o 2-buteno-d<sub>8</sub> [73]: se houvesse transalquilação, formar-se-iam vários produtos, se houvesse a transalquilidenação, somente um novo produto seria formado. Esse foi o resultado alcançado e o novo produto foi identificado como sendo o 2-buteno-d<sub>4</sub>.

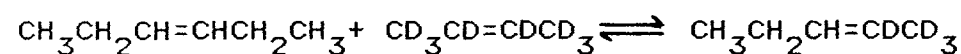


Produtos de transalquilação



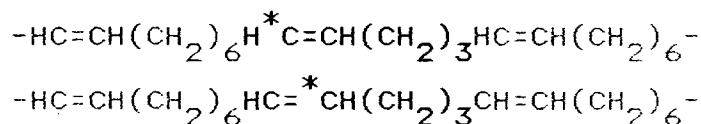
Produtos de transalquilidenação

Conclusão semelhante foi obtida na cometátese do 2-buteno-d<sub>8</sub> com o 3-hexeno: o único novo produto observado tinha massa molecular 74, correspondendo ao 2-penteno-d<sub>4</sub> [73]:

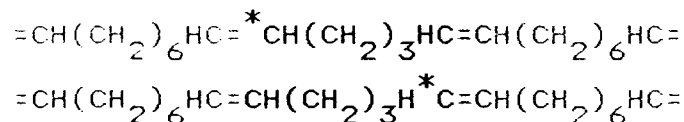


Também para a polimerização por abertura de anel foi constatado que a ligação dupla era rompida: Dall'Asta e Motroni [13] fizeram a copolimerização do cicloocteno com o ciclopenteno, e degradaram o polímero obtido. Se houvesse transalquilação, os glicóis marcados seriam o 1,5-pentanodiol e o 1,5-octanodiol, ambos com um carbono terminal radioativo. A análise dos produtos mostrou que a radioatividade se apresentava toda no 1,5-pentanodiol de acordo com a transalquilidenação, mais uma vez confirmando que a polimerização por abertura de anel é um caso especial de metátese:

Produtos de transalquilação

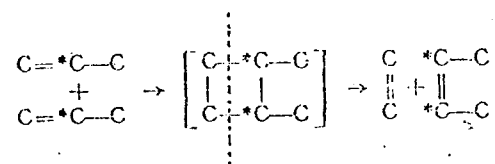


Produtos de transalquilidenação

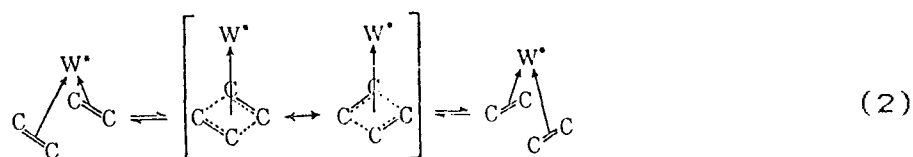
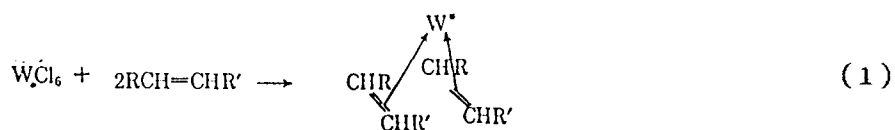


Chegou-se também à mesma conclusão para cicloolefinas altamente tensionadas [74].

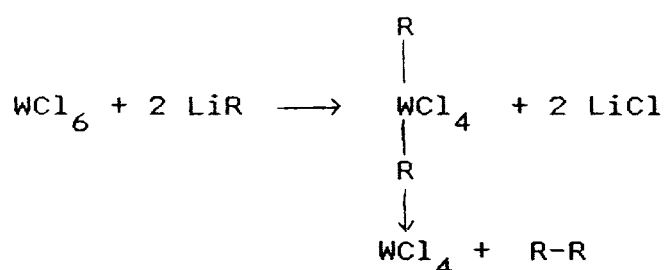
Uma vez determinadas quais as ligações rompidas, era preciso determinar como isso ocorria. Pela análise dos produtos da autometátese do 1-buteno, Bradshaw *et alii* postularam a intervenção de um intermediário "quasiciclobutano", formado pelo alinhamento de duas olefinas [75]:



Durante toda a década de 60 e início da década de 70, esse mecanismo foi aceito [71,73,76,77,78,79,80,81] com algumas variações. De maneira geral, a reação se daria pela redução do metal [76,79], coordenação de duas olefinas em posições cis, simultaneamente [73,76] ou uma de cada vez [78], formação do intermediário (na verdade estado de transição) "quasiciclobutano", formação de novas olefinas, descoordenação destas e, finalmente, a coordenação de duas novas olefinas, retomando o ciclo:



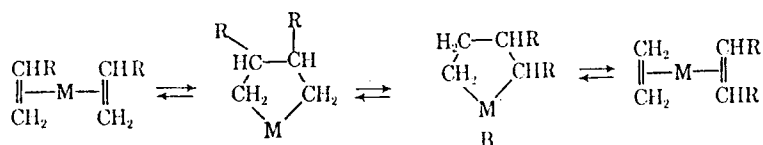
O passo determinante da velocidade da reação seria a formação do estado de transição "quasiciclobutano" [78]. O papel do metal seria o de coordenar as olefinas de maneira adequada e redistribuir as densidades eletrônicas entre as moléculas reatantes [78]. O papel dos ligantes do metal, bem como o dos cocatalisadores era desconhecido. Organoalumínios eram conhecidos como redutores, talvez fosse esse o seu papel [73], assim como alquil-lítio poderia ter como função primeiramente deslocar dois cloros do  $WCl_6$ , alquilando-o e depois reduzindo-o [76]:



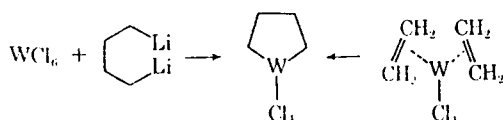
Com base no mecanismo via "quasiciclobutano", um modelo cinético foi proposto [78], mas evidências experimentais que o suportassem nunca foram relatadas.

Algumas variações em torno deste mecanismo apareceram: Lewandos e Pettit [82,83] propuseram um complexo "tetrametileno" como intermediário, pois nunca nenhum dos catalisadores de metátese havia convertido ciclobutano em eteno em velocidades comparáveis à da metátese [74,82,83]. Grubbs e Bruck [84] propuseram um intermediário em que houvesse ligações  $\sigma$  entre o metal e dois carbonos:

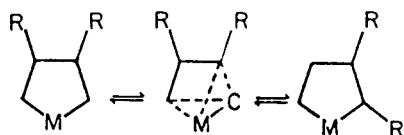
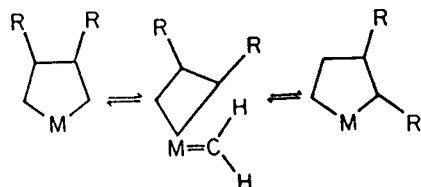




Sua maior evidência era, partindo da analogia com o sistema  $\text{WCl}_6\text{-BuLi}$  [76] e substituindo o butil-lítio por 1,4-dilítio-butano, a evolução de eteno:



Esse intermediário metalociclopentano seria tão instável que sua existência não poderia ser provada [85]. Haveria duas possibilidades de troca de grupos alquilideno [85]:



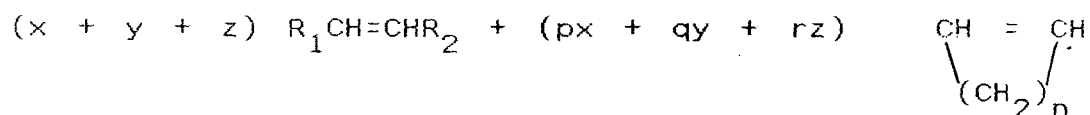
Contudo esse mecanismo foi descartado devido ao fato de a coordenação de duas olefinas em um complexo  $d^2$  parecer improvável [86], além de ser necessário um arranjo muito complexo para

explicar a troca de grupos no metalociclo.

Muitas coisas não estavam claras. O mecanismo via intermediário "quasiciclobutano", o mais aceito até o início da década de 70, não explicava por exemplo a formação de produtos lineares a partir de olefinas cíclicas. O crescimento da cadeia deveria dar-se por formação de macrociclos, ao invés de polímeros de cadeia aberta. A justificativa existente era a de que qualquer traço de olefina acíclica presente como impureza na cicloolefina de partida promoveria a abertura do anel e o polímero resultante seria linear [22,74].

Hérisson e Chauvin [87] fizeram então a cometação do ciclopenteno com o 2-penteno e observaram a formação de vários produtos lineares, o que eles chamaram de "triades". A primeira era composta pelos produtos normais da metátese do 2-penteno: além deste, 2-buteno e 3-hexeno. A segunda consistia em produtos da metátese entre as três olefinas acíclicas presentes com uma molécula de ciclopenteno, formando frações  $C_9$ ,  $C_{10}$  e  $C_{11}$ . As terceira, quarta e quinta triades consistiam nos produtos da autometátese do 2-penteno com 2, 3 e 4 moléculas de ciclopenteno. Dentro das triades, a proporção  $C_{n-1} : C_n : C_{n+1}$  era 1:2:1. Entre as triades, a relação era 16:8:4:2. Por serem independentes da conversão, essas relações deveriam ter origem cinética. Sabia-se que mesmo pequenas quantidades de olefina acíclica diminuíam a velocidade de polimerização de uma olefina cíclica, bem como a massa molecular do polímero resultante. Quando ambas as olefinas são misturadas estequiometricamente (como no caso desses autores), a reação de polimerização é em geral inibida e se

formam produtos de menor massa molecular, constituídos de um número variável de moléculas de cicloolefina e de dois fragmentos, idênticos ou não, da olefina acíclica. Esses produtos podem ser considerados como telômeros da olefina cíclica, formados assim:

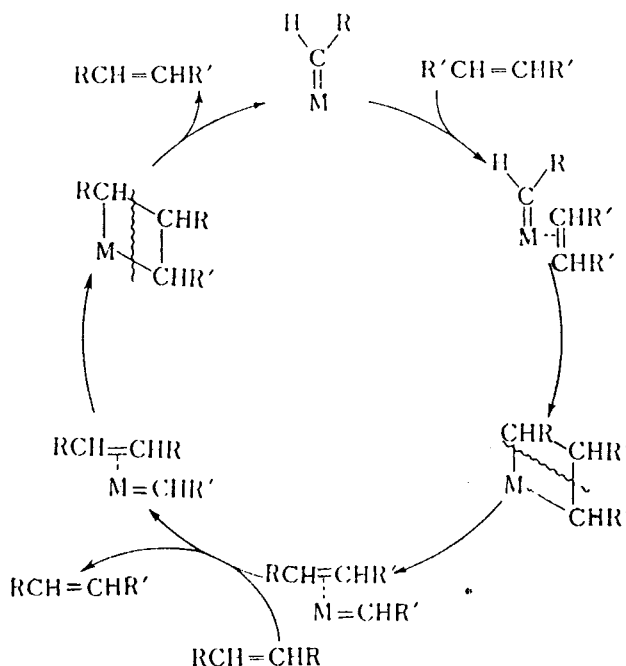


Esses produtos não são formados por reações consecutivas. Eles têm distribuição regular, de origem cinética, e parecem seguir uma lei estatística. Os autores calcularam a probabilidade de combinação de cada fragmento alquilideno, e os resultados concordaram com os valores encontrados experimentalmente. Baseados nisso, eles propuseram que a reação se daria por transferência de grupos alquilidenos, sendo o metal um agente de transferência, na forma de metais-carbenos,  $M=CHR$ .

Embora não se soubesse como esses metais-carbenos eram inicialmente formados, a sua existência explicava vários resultados experimentais, como a presença de ciclopropanos [2,3,5,23,48,88,89,90,91], a formação de produtos de cadeia aberta a partir de olefinas cíclicas [8,9,11,12,13,14,15] e a formação de produtos de alta massa molecular para baixas conversões de olefinas cíclicas [11,92,93]. Atualmente, este é o mecanismo aceito, principalmente depois da síntese de metais-carbenos que deram diretamente metátese [2,3,5,70,89,90,91] ou metátese combinada com ciclopropanação

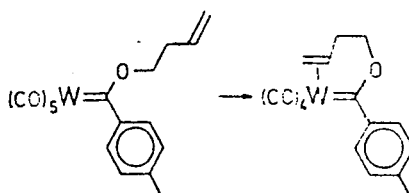
[48,88], estequiométrica ou cataliticamente [14,61,94,95].

O mecanismo geral, a partir da formação do primeiro metal-carbeno, pode ser resumido assim [57,86,88]:

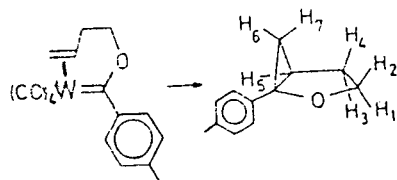


O intermediário-chave então, ao invés do "quasiciclobutano" é o metalociclobutano. Sabe-se que metais-carbenos podem ser diretamente sintetizados [14,61,88,90,94,95,], mesmo se o grupo ligado ao metal for =CH<sub>2</sub> [96,97], o que explica a metátese de  $\alpha$ -olefinas.

Casey e Shusterman sintetizaram o primeiro complexo olefina-metal-carbeno estável, o butenilóxi-carbeno [98]

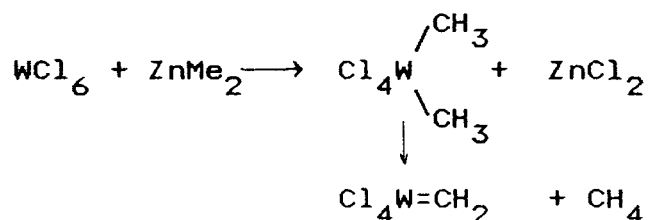


que, por termólise, deu ciclopropanação



Essa ciclopropanação foi a primeira na qual o complexo metal-carbeno-olefina foi observado como intermediário.

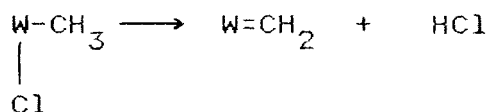
Se o catalisador não é um metal-carbeno já formado, e isso acontece na maioria das vezes, é preciso explicar a sua formação. Muetterties [86] observou que, ao se reagir  $WCl_6$  com  $ZnMe_2$  em benzeno, havia evolução de metano. Mesmo a reação sendo feita em benzeno- $d_6$ , o metano não era deuterado. O autor propôs então a alquilação do  $WCl_6$ , seguida de  $\alpha$ -abstração de hidrogênio:



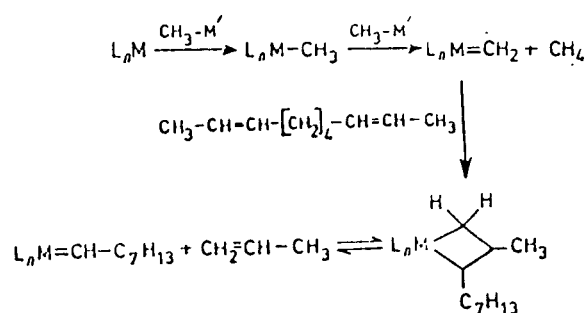
Para o autor, na ausência de solventes coordenantes, o alquilante seria mais do que um fornecedor de grupos alquila: os alquilantes seriam convertidos em haletos de metais, que são ácidos de Lewis. Estes interagiriam com o complexo de tungstênio através de pontes. Assim se explicaria as diferentes reatividades para alquilantes baseados em diferentes metais. Rappé e Goddard [99],

através de cálculos teóricos, concluíram que o papel de ácidos e bases de Lewis é o de diminuir a diferença de energia entre o metalociclobutano e o complexo alquilideno, diminuindo a energia de ativação de decomposição do metalocíclico, e, conseqüentemente, aumentando a atividade.

Traços de HCl também foram observados [22,86], sugerindo outra possível iniciação:

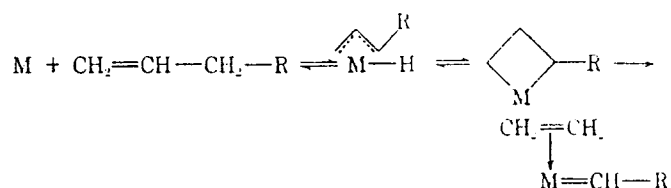


Grubbs e Hoppin [100] observaram, para a metátese do 2,8-decadieno catalisada por  $\text{WCl}_6\text{-SnMe}_4$ , a evolução de propeno e metano no início da reação. Além disso, se a olefina tivesse as metilas substituídas por  $\text{CD}_3$ , o propeno seria deuterado no carbono 3. Se o cocatalisador fosse  $(\text{CD}_3)_4\text{Sn}$ , o propeno seria deuterado no carbono 1, e o metano perdeuterado. Se ambos, olefina e cocatalisador, tivessem as metilas deuteradas, o propeno seria 1,3-deuterado. Então, o seguinte mecanismo foi proposto:



Na ausência de cocatalisadores, o catalisador pode ser

ativado pela própria olefina, com formação de um intermediário  $\pi$ -alílico através da abstração de hidrogênio da olefina pelo metal e posterior formação do metalociclobutano [70,101]:

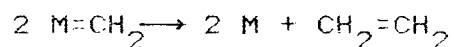


Assim se explica a isomerização observada muitas vezes [5,73,75,76,80,102]. Essa hipótese é suportada pela ausência de cometátese entre o etileno e o etileno deuterado na ausência de cocatalisadores [22,70], pois essas olefinas não podem formar complexos  $\pi$ -alílicos. A adição de outra olefina, como por exemplo propeno, possibilita a reação [22].

A maior evidência que se tem para a formação de metais-carbenos a partir de complexos  $\pi$ -alílicos é o estudo feito por Grubbs e Swetnick [103]. Esses autores fizeram a cometátese entre o 2,8-decadieno e o 2,8-decadieno-1,10- $d_6$ , e observaram que havia efeito isotópico na início da reação. A adição de cocatalisador ( $SnMe_4$ ) acabava com o efeito isotópico, provavelmente por mudança no caminho da iniciação.

Após a formação do metal-carbeno, o ciclo prossegue com a coordenação de olefina, formação do metalociclobutano, clivagem deste e liberação de uma nova olefina. O ciclo prossegue um determinado número de vezes até a desativação. Os caminhos possíveis para a terminação são, além das reações reversas da

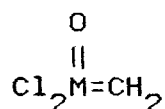
iniciação [22], a reação entre dois complexos metal-carbeno:



A observação da evolução de eteno na metátese do 1,8-decadieno e de eteno-d<sub>4</sub> para o cocatalisador Sn(CD<sub>3</sub>)<sub>4</sub> está de acordo com essa proposta [55,100].

O metal-carbeno pode sofrer também eliminação redutiva [20,88], formando ciclopropano ou ciclopropano substituído [2,3,5,48,70,88,89,90,91,]. A reação inversa é utilizada para justificar o efeito do ciclopropano como cocatalisador [104]: sabe-se que o ciclopropano tem uma considerável deslocalização eletrônica [105], sugerindo a sua habilidade em formar complexos. A descoberta do metalociclobutano deu-se por estudos de infravermelho no que se acreditava que fosse o complexo metal- $\pi$ -ciclopropano [105], onde se verificou que o anel ciclopropano não continuava intacto.

Rappé e Goddard [99], num estudo teórico sobre o mecanismo da reação de metátese, concluíram que a formação do metalociclobutano a partir de Cl<sub>4</sub>M=CH<sub>2</sub> (M= Cr, Mo, W) não é favorável, e sugeriram que o intermediário precursor do metalociclobutano seria um oxoalquilideno:

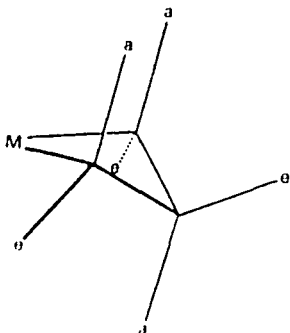


Assim, justificar-se-ia a maior atividade de alguns catalisadores



na presença de quantidades catalíticas de compostos oxigenados como  $O_2$  ou etanol [10,15,36,49,73,74,106,107,108,109], embora a vida do catalisador seja afetada, talvez por formação do composto dioxo, inativo [36,99,107,108,109,110]. Muetterties, trabalhando com precursores como  $W(OCH_3)_6$  ou  $WO(CH_3)_4$ , verificou que eles só eram ativos na presença de cocatalisadores do tipo  $R_{3-x}AlCl_x$  se  $x$  fosse diferente de zero, e postulou a necessidade de ambos os grupos, oxo e cloreto, ligados ao tungstênio [107]. Contudo, o ambiente estérico e eletrônico em torno do metal-carbeno ainda é motivo de muita controvérsia [78,80,99,106,111,112,113], assim como o papel do cocatalisador em favorecer a reação [91,97].

O ambiente estérico pode ter efeito sobre a estereosseletividade, uma vez que o anel metalociclobutano não é planar, mas ligeiramente dobrado [70,114]:



Quanto maiores forem os substituintes, maior será o ângulo diedro [114]. A estereosseletividade da reação é afetada por uma série de parâmetros, como:

a) a natureza da olefina de partida: há retenção de configuração nos primeiros estágios da reação. Com o seu prosseguimento é que o equilíbrio *cis-trans* é atingido, uma vez que a metátese é uma maneira de se promover a isomerização *cis-trans* [47,60,70,73,77,78,80,106,113,114,115,116];

- b) interações 1,2 e/ou 1,3 no metalociclobutano: substituintes lineares não afetam a estereosseletividade, mas substituintes volumosos afetam [21,70,73,90,113,114,115,116,117], levando à formação de maior quantidade do que a esperada de produtos *trans*;
- c) o metal usado como catalisador: a ordem de estereosseletividade é Cr > Mo > W (ordem contrária à da atividade). O metal sendo menor, há maior proximidade entre o carbono 1 e os carbonos 2 e 3 [22,60,70,77,113,114,116,117,118];
- d) os ligantes no complexo precursor: em alguns casos, a repulsão entre os substituintes no metalociclobutano e os ligantes no metal (ou na superfície, para catalisadores suportados) tem pequena influência na estereosseletividade. Na maioria dos casos, essa influência é desprezível [70,106,113,114,115,116,119];
- e) o cocatalisador empregado [22,113,114,119].

Na verdade, parece que todos esses efeitos se sobrepõem, com importâncias relativas diferentes de acordo com o sistema catalítico estudado [116].

Por analogia com o caso de olefinas, supõe-se que a espécie ativa na metátese de acetilenos seja também um metal-carbeno, o qual coordenaria o acetileno e formaria o metalociclobuteno [27,28], embora um metal-carbino como precursor de um metalociclobutadieno também tenha sido sugerido [20,25,28], pois metais-carbinos que promoveram metátese de acetilenos foram sintetizados [20,27]. O metal mais utilizado para a metátese de acetilenos é o molibdênio, com vários tipos de ligantes [25,26,28,29,32,69].

Estudos com alcinos marcados com  $^{14}\text{C}$  nos carbonos

acetilênicos provaram que, de maneira análoga às olefinas, as ligações triplas são rompidas e que a reação consiste numa troca de grupos alquilidino [26].

#### 2.4. Sistemas Catalíticos

A divisão mais geral que pode-se fazer entre os sistemas catalíticos ativos para a metátese de olefinas consiste em:

- a) catalisadores suportados, normalmente óxidos ou carbonilas de metais de transição;
- b) catalisadores preparados a partir de haletos de metais de transição em combinação com um composto organometálico ou ácido de Lewis.

Os metais de transição mais comumente utilizados estão apresentados na tabela abaixo [74, modificado].

---

Tabela 1: Metais ativos na metátese de olefinas. ( ) indicam atividade catalítica fraca.

Polimerização de cicloolefinas	(Ti) (V)				
não tensionadas	(Zr) (Nb) Mo				
		Ta	W	Re	
Polimerização de cicloolefinas	Ti (V)				(Ni)
altamente tensionadas			Mo	Ru	(Rh) (Pd)
			W	Os	Ir

Metátese de olefinas	(Ti)	(Cr)	(Fe)	(Co)	(Cu)	
	(Zr)	Nb	Mo	(Ru)	Rh	(Ag)
			W			
Metátese de acetilenos			Mo			
Metátese de olefinas			Mo			
funcionalizadas			W	Re		

---

A literatura normalmente apresenta os sistemas divididos em hetero e homogêneos. Esta divisão não é a mais precisa, pois há sistemas tidos como homogêneos que na verdade são heterogêneos [20,108,120], e alguns novos sistemas são combinações de sólidos com ativadores contendo ligantes orgânicos, como  $\text{Re}_2\text{O}_7$  promovido por  $\text{SnMe}_4$  [38] ou  $\text{MoCl}_5/\text{SiO}_2$  por  $\text{SnMe}_4$  [121].

#### 2.4.1. Sistemas Homogêneos

Em geral, consistem em um composto de metal de transição combinado com outro de metal representativo (o cocatalisador). Este, na maioria das vezes, é um organometálico, mas cocatalisadores sem grupos alquila também foram relatados [8,11]. O papel do cocatalisador não é bem claro, mas, usualmente, é o de formar o primeiro metal-carbeno e/ou ajudar a estabilizá-lo [22,38,48,62,91,97,112], uma vez que carbenos do tipo  $\text{W}=\text{C}(\text{Ph})_2$  dão reação quase que estequiométrica na ausência de cocatalisadores e catalítica na presença destes [48].

Na tabela 2 são mostrados alguns sistemas catalíticos ativos na metátese de pentenos e na tabela 3, outros sistemas ativos na

polimerização por abertura de anel de cicloolefinas.

Tabela 2: Alguns sistemas catalíticos ativos na metátese de pentenos [22].

Sistema catalítico	Conversão	Seletividade
$WCl_6-EtAlCl_2-EtOH$	49,9	99,6
$WCl_6-Et_3Al$	51	96
$WCl_6-nBuLi$	50	100
$WCl_6-nBuLi-AlCl_3$	48	93
$WCl_6-LiAlH_4$	50	
$WCl_6-(nPr)MgBr$	31	
$W(pyr)_2Cl_4-EtAlCl_2-CO$	47	
$MoCl_2(NO)_2(PPh_3)_2-Me_3Al_2Cl_3$	24	95
$MoCl_5-Et_3Al-O_2$	14	71
$ReCl_5-nBu_4Sn$	41	84
$WCl_6-SnPh_4$	48	
$WCl_6-SnMe_4$	52	

Tabela 3: Alguns sistemas catalíticos ativos na polimerização por abertura de anel de cicloolefinas [22].

Sistema catalítico	Reatante	Conversão
$WCl_6-EtAlCl_2$	cicloocteno	84
$WCl_6-EtAlCl_2-EtOH$	cicloocteno	80
$WOCl_4-Et_2AlCl-(PhCOO)_2$	cicloocteno	65
$MoCl_5-Et_3Al$	cicloocteno	49

A redução de seletividade é causada por reações laterais, como alquilação do solvente, isomerização da ligação dupla e posterior metátese, reações da olefina com o catalisador, decompondo-o, oligomerização e polimerização [5,22,36,73,76,79,80,102,108,122]. A extensão das reações laterais depende não somente do sistema catalítico empregado, mas também do procedimento experimental adotado [22,50,76,107], principalmente da ordem de adição dos componentes, sendo que a melhor ordem parece ser a formação da espécie ativa (por adição do cocatalisador) na presença da olefina [8,22,48,49,55,109,123,124].

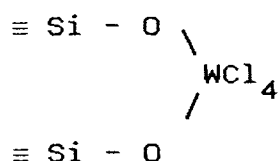
Além dos sistemas referidos nas tabelas 2 e 3, muitos outros têm sido relatados. A maioria deles é derivada de vários metais de transição (principalmente Mo, W e Re) ativados por um cocatalisador.

Como já foi referido, a maioria dos sistemas ativos para a metátese de olefinas não são comparativamente tão eficientes para olefinas portadoras de grupos funcionais. Os sistemas conhecidos mais ativos e seletivos para ésteres olefinicos são  $WCl_6-SnR_4$  (R=alquil) [38,48,50,55] e  $WCl_6-Cp_2TiMe_2$  [125]. Alguns sistemas do tipo  $Cl_4W(OR)_2$ ,  $W(OR)_6$  ou  $WO(OR)_4$  promovidos por cocatalisadores também foram descritos [46,107,119], mas são facilmente desativados [46]. Combinações como  $WCl_6$ -alquilaluminio, muito usadas para a metátese de olefinas, são praticamente inativas para olefinas funcionalizadas. Quando são ativas, a seletividade é muito baixa [22,37,44].

Recentemente, alguns catalisadores à base de  $WCl_6$  combinado com compostos de silício têm sido descritos [50,64,126,127].

## 2.4.2. Sistemas Heterogêneos

Geralmente são óxidos de metais de transição (principalmente Mo, W e Re) depositados em suportes de alta área superficial. O sistema mais ativo e seletivo é  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Compostos de metais de transição zerovalentes, como carbonilas, também são ativos. O suporte também pode ser sílica, que é mais resistente ao envenenamento [2,3]. As fórmulas dadas para os catalisadores, como  $\text{WCl}_6/\text{SiO}_2$  ou  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$  não devem ser tomadas literalmente, pois elas apenas descrevem o precursor do catalisador. Por exemplo, a espécie ativa no sistema  $\text{WCl}_6/\text{SiO}_2$  é pensada ser [110]



Assim, a atividade catalítica e a seletividade variam consideravelmente com as condições de pré-tratamento do catalisador suportado [22,102,110,112,128].

A atividade também varia com o conteúdo de metal de transição no suporte, passando por um máximo e voltando a cair. Este fato é explicado pela maior desativação, por choques intermoleculares entre dois carbenos, tão mais próximos quanto maior for a proporção de metal de transição no suporte [99]. Existe também a possibilidade de formação de cristais de catalisador [22].

O mesmo problema de envenenamento encontrado para olefinas funcionalizadas se repete no caso de sistemas heterogêneos. O

sistema mais ativo conhecido é  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ , que necessita ser promovido por  $\text{SnMe}_4$  [22,38]. O catalisador pode ser regenerado por calcinação, mas é necessária nova adição de cocatalisador. Desta maneira, em princípio, o catalisador pode ser reutilizado inúmeras vezes [38].

A dificuldade em se estabelecer a maneira pela qual os átomos dos metais de transição estão ligados ao suporte, quais os seus estados de oxidação, quais os ligantes remanescentes na espécie ativa e qual a proporção de sítios ativos formados, faz com que a maioria dos mecanismos pelos quais a metátese se dá em meio heterogêneo sejam ainda desconhecidos, apesar do interesse industrial por catalisadores dessa espécie.

## 2.5. Aspectos Termodinâmicos

Como na reação de metátese as ligações rompidas nos reatantes são iguais às ligações formadas nos produtos, a contribuição entálpica para a variação de energia livre do processo é praticamente desprezível, sendo o fator entrópico o determinante [11,15,73,86,87]. A composição de equilíbrio de uma mistura reacional é randômica, como consequência da transalquilidenação, que é relativamente não seletiva, resultando que, para uma dada olefina de partida como  $\text{R}_1\text{CH}=\text{CHR}_2$ , a composição de equilíbrio será  $\text{R}_1\text{CH}=\text{CHR}_2:\text{R}_1\text{CH}=\text{CHR}_1:\text{R}_2\text{CH}=\text{CHR}_2$  na proporção 2:1:1. Por exemplo, na reação de metátese do 2-penteno,



Hughes [78] encontrou a mesma composição no equilíbrio, quer partindo do 2-penteno isolado, quer partindo de uma mistura equimolar de 2-buteno e 3-hexeno.

A reação não é totalmente termoneutra, havendo, por isso, um ligeiro afastamento da composição randômica na maioria das vezes [22]. A contribuição entálpica é bastante considerável para cicloolefinas, tanto maior quanto mais tensionado for o anel, de modo que o equilíbrio é consideravelmente deslocado para a direita, como se pode ver na tabela 3. Por outro lado, as pequenas diferenças de energia entre os isômeros *cis* e *trans* formados, além de favorecerem a distribuição não totalmente estatística, também contribuem para uma composição final ligeiramente afastada da randômica [73].

A maneira mais fácil de se deslocar o equilíbrio no sentido de obtenção dos produtos é quando um desses é um gás e se trabalha em um sistema aberto, com contínua remoção do gás formado. Assim, conversões muito altas podem ser obtidas [20,22,37,38,46,52,57].

## 2.6. Aspectos Cinéticos

Muitos estudos foram e têm sido feitos na procura de explicações mecanísticas baseadas em dados cinéticos [73,87]. Esses dados devem ser vistos com cuidado, pois, na maior parte das vezes, os resultados são fracamente reprodutíveis [2,3,8,22,

43,48,49,50,73,102,107,108,110,128], devido a vários fatores, como traços de venenos presentes nos reatantes ou introduzidos com eles [2,3,8,39,48,73,107], formas diferentes de ativação dos catalisadores [102,128] e quantidade de vezes em que estes foram previamente utilizados [22,110]. Alguns autores chegam ao extremo de afirmar que a atividade reprodutível é virtualmente impossível de ser alcançada [22,49]. É certo que, mesmo com todos os cuidados, o catalisador é desativado com o tempo [5,36,38].

As conclusões que podem ser tiradas com certeza são que a reação é bastante rápida, principalmente nos primeiros estágios [4,73,76,86,119], e que, para olefinas funcionalizadas, os números de rotação são consideravelmente mais baixos [1,41,42,43,46], provavelmente por bloqueio de sítios de coordenação no metal-carbeno pelo grupo funcional, impedindo a coordenação de uma nova olefina, e, portanto, a propagação:



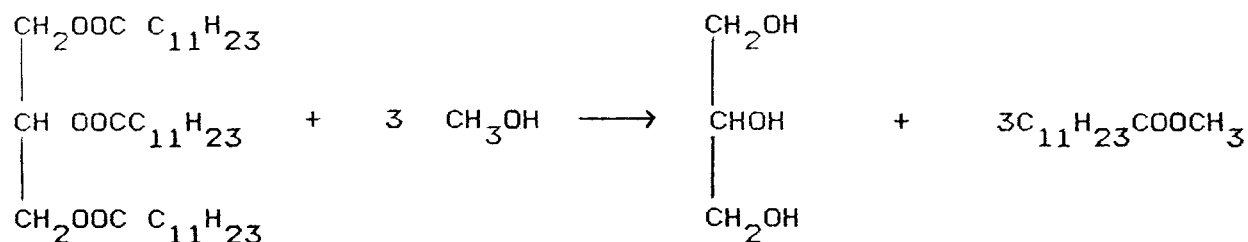
## 2.7. Aplicações

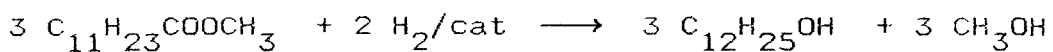
A primeira aplicação em larga escala da reação de metátese deu-se em 1966, com o Processo Tri-Olefinas, da Phillips

Petroleum Company. Em Varennes, no Québec, havia a abundância de propeno e a carência de eteno com grau de polimerização, bem como de buteno de alta pureza para a produção de polibutadieno [2,3,15,22,36,42]. A unidade começou a operar com plena capacidade duas semanas após o início da operação e a sua performance excedeu à esperada após os estudos em menor escala, principalmente devido à efetiva eliminação de possíveis venenos na olefina de partida [3]. Após seis anos de operação, a planta foi desativada por alterações de demanda [3,22,42].

No México, ao contrário, havia excesso de eteno e de 2-buteno, que então passaram a ser convertidos em propeno, cuja demanda era maior do que a produção [36].

Uma aplicação muito mais elaborada é o Processo SHOP (Shell Higher Olefin Process), operado a partir de 1977 [3,15]. Este processo tem como objetivo principal a produção de álcoois graxos primários e lineares na faixa  $C_{11}$ - $C_{15}$ , pois estes são detergentes mais biodegradáveis e menos tóxicos para os peixes que os alquilbenzenosulfonatos lineares convencionais utilizados [129]. Uma rota simples para a síntese desses compostos é a alcoólise de óleos vegetais aos seus ésteres metílicos, e a hidrogenação destes a álcoois primários:



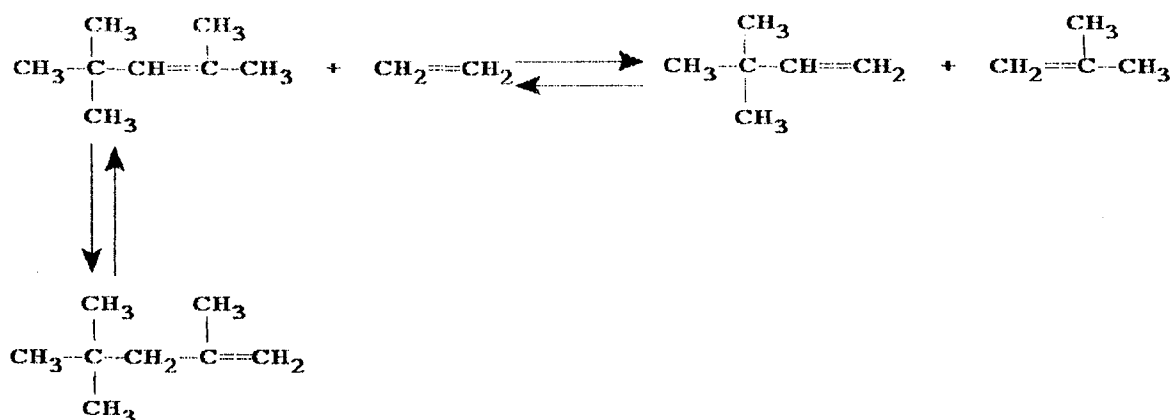


Entretanto, substratos naturais apresentam a desvantagem de que os seus suprimentos não são constantes, dependendo de fatores como o clima e possíveis ataques por pestes, sendo por isso preferíveis substratos provenientes da petroquímica. O processo SHOP consiste então na oligomerização do eteno, dando uma mistura de várias  $\alpha$ -olefinas com número par de carbonos, normalmente variando entre  $\text{C}_4$  e  $\text{C}_{40}$ . Essa mistura é separada em duas frações, a intermediária  $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{14}$  e outra, consistindo na mistura de oligômeros nas faixas  $\text{C}_4$ - $\text{C}_8$  e  $\text{C}_{16}$ - $\text{C}_{40}$ . A fração do meio é hidroformilada a aldeído linear  $\text{C}_{11}$ - $\text{C}_{15}$ , e este é reduzido a álcool primário, o produto desejado. A outra fração é isomerizada a olefinas internas e cometatisada, resultando em novas olefinas internas. Estas são novamente separadas e a fração desejada é hidroformilada e posteriormente hidrogenada, enquanto que as de alta e baixa massas moleculares são novamente cometatisadas. Na hidroformilação é utilizado um catalisador de cobalto que transforma a olefina interna em terminal antes de hidroformilá-la [20,129]. Por sucessivos ciclos, quase todo o eteno pode ser convertido em álcool na faixa  $\text{C}_{11}$ - $\text{C}_{15}$  [3,20,36,70,129,130]. O processo também pode ser utilizado para a produção de álcoois na faixa  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{13}$ , úteis como plastificantes [129].

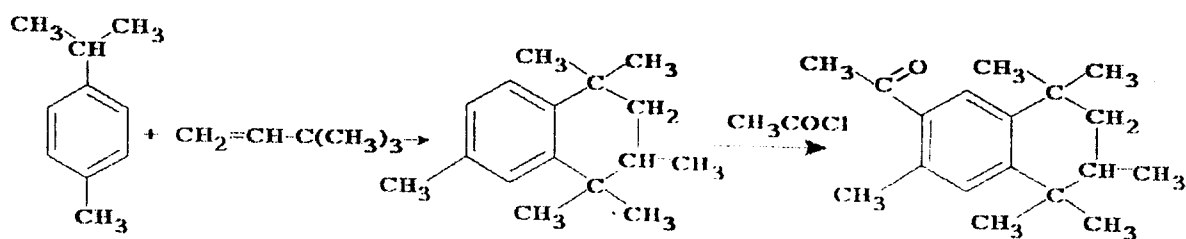
Outras olefinas lineares, ao reagirem, resultam em intermediários para lubrificantes sintéticos, fibras, surfactantes, polímeros modificados ou retardantes de chama

[2,15,22,36,42,44].

Outra aplicação comercial da metátese é o Processo Neo-Hexeno, desenvolvido pela Phillips Petroleum Company [1,3,15,22,36,42]. O neo-hexeno é um intermediário na indústria de perfumes e é obtido pela cometátese entre o diisobutileno e o eteno, utilizando-se um sistema catalítico bifuncional ( $WO_3-MgO/SiO_2$ ), que isomeriza o diisobutileno comercial, que é uma mistura de dois isômeros [1,2,3,22,36,42]:



O neo-hexeno é empregado na síntese de almíscares bicíclicos, por reação com o p-cimeno e posterior acetilação [42]:

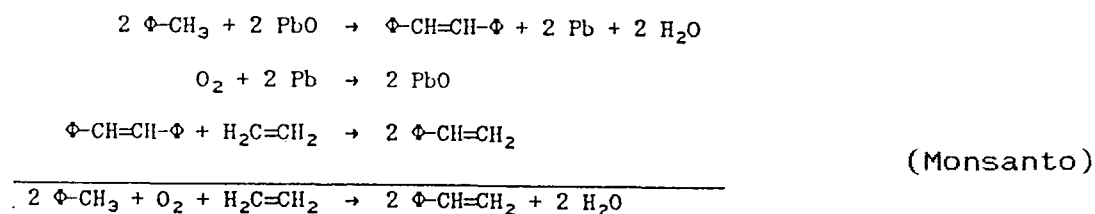


$\alpha$ -olefinas são obtidas a partir da cometátese de olefinas internas com eteno (etenólise) [2,36,42,44,45,130], utilizando-se altas pressões de eteno para deslocar o equilíbrio no sentido da obtenção dos produtos desejados.  $\alpha,\omega$ -diolefinas são preparáveis a

partir da etenólise da correspondente cicloolefina [2,3,22,36,42,80]. Estas são rotas muito aplicadas para a síntese de  $\alpha$ -olefinas- $d_2$  ou  $1-^{14}C$  e  $\alpha,\omega$ -diolefinas- $d_4$  ou  $1,n-^{14}C$  [2,36], a partir do eteno  $d_4$  ou  $1,2-^{14}C$ , facilmente obtidos comercialmente.

$\alpha$ -olefinas podem ser epoxidadas e, a partir do epóxido, uma série de produtos como álcoois, dióis, hidróxi-ésteres, hidróxi-éteres, entre outros, pode ser sintetizada [15,130].

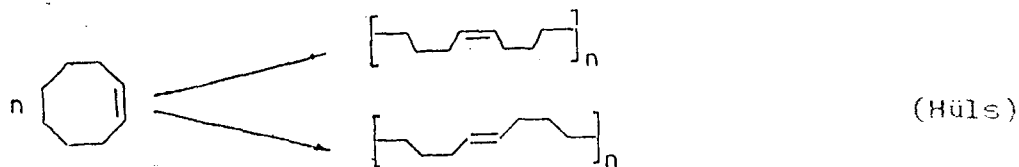
Ciclodienos podem ser precursores para triolefinas, por etenólise controlada [2,36,42,80]. Da mesma maneira, estireno pode ser produzido a partir do tolueno, por oxidação deste, seguida de etenólise [20,22]:



Através da polimerização por abertura de anel, polímeros úteis podem ser preparados. O polipentenâmero [22]



é um polímero que, na forma *trans*, tem as propriedades da borracha natural [131], enquanto que o polioctenâmero [10,12]



apresenta as propriedades de elastômero.

De maior aplicação é o polinorborneno [23,70,132,133]



ou Norsorex<sup>®</sup>, que tem aplicações em química ambiental, como adsorvente de líquidos e óleos derramados, além de ser útil como barreira contra sons.

Outro material que pode ser preparado por polimerização com abertura de anel é o polidiciclopentadieno [134],



ou Plástico Estrutural Metton<sup>®</sup>, que é um termofixo de elevada resistência a impacto, utilizado em pára-choques de veículos.

Olefinas funcionalizadas podem dar origem a produtos  $\alpha,\omega$ -difuncionalizados [2,35,36,123], importantes na produção de poliésteres e poliamidas [15,22,36,37,45,52], de cetonas cíclicas [15,22,36,37,44,45,125] ou surfactantes [55]. A cometátese entre olefinas funcionalizadas e não funcionalizadas pode levar a outros produtos úteis: o produto da cometátese entre o

ciclopenteno e o 5-acetóxi-1-penteno é um feromônio de inseto [42]. Muitos outros feromônios podem ser sintetizados dessa maneira [1,15,20,22,35,37,44,45,46]. Nestes casos, conforme já discutido anteriormente, as limitações são os sistemas catalíticos conhecidos, que são facilmente envenenáveis.

Combinações de tecnologias de metátese de olefinas, isomerização de ligações duplas e oligomerização fornecem rotas interessantes para o aproveitamento de olefinas que até podem ser sub-produtos de outras reações, tornando-as úteis e valiosas. A viabilidade dos processos depende de várias condições, como a localização geográfica da planta ou a demanda do mercado por determinado produto. Entretanto, como a demanda, tanto local quanto mundial é variável, olefinas que são desprezadas ou que são utilizadas com fins menos nobres num dado momento podem ser transformadas em outras, mais valiosas, em condições economicamente viáveis, com essas mudanças na demanda.



### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1. Reagentes e Materiais

O  $WCl_6$  foi adquirido da firma Aldrich Chemical Company e utilizado sem purificação prévia, assim como o  $SnMe_4$  e o  $Ph_2SiH_2$ .

O undecilenato de metila (ATO Chimie) foi doado pelo Dr. Henri Rudler (Laboratoire de Chimie Organique, Université Pierre et Marie Curie, Paris, França) e utilizado após percolação em  $Al_2O_3$  90 neutra (0.063-0.2 mm) (Merck), sendo guardado em peneira molecular (Merck, 3A).

O PMHS (Aldrich Chemical Company) também foi doado pelo Dr. Rudler e utilizado sem qualquer purificação.

Os outros silanos (polidimetilsilano, octafenilciclotetra-silano, polimetilsilano) foram doados pela Dra. Inez Valéria Pagotto Yoshida (Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas) e sintetizados em seu próprio laboratório.

O gás inerte utilizado foi o argônio de alta pureza (Air Products), utilizado após purificação em um sistema de peneira molecular e catalisador BASF.

As placas de TLC foram feitas com sílica-gel 60 HF<sub>254</sub> (Merck) e os eluentes utilizados foram acetato de etila e ciclohexano (7,5% v/v). Para a coluna de cromatografia foi utilizada sílica-gel 60 (Merck), de tamanho de partícula 0.063-0.2 mm

previamente inchada em éter de petróleo CAAL (destilado sobre  $\text{CaCl}_2$ ). A eluição foi feita com éter de petróleo e éter etílico (Grupo Química, destilado sobre  $\text{CaCl}_2$ ), ambos guardados sobre peneira molecular (Merck, 3Å).

Para a filtração das amostras foram utilizados sílica-gel de coluna e celite 545 (Nuclear).

A câmara de luvas (Lintott Engineering MkIIIc) foi cedida pela professora Tânia Denise Miskinis Salgado (Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul).

### 3.2. Análise dos Resultados

#### 3.2.1. Cromatografia em Fase Gasosa

Utilizou-se um cromatógrafo HP 5890A, equipado com detector de ionização de chama, acoplado a um integrador HP 3392A. Foram utilizadas colunas SE-30 sobre chromosorb (empacotada, de 2 m de comprimento e 1 mm de diâmetro interno, confeccionada na CIENTEC) e metil-silicone (megabore, de 5 m de comprimento e 0.53 mm de diâmetro interno, adquirida da firma HP). Os fluxos dos gases, as temperaturas (e suas programações) e os solventes utilizados foram bastante variados. Por questões operacionais, a temperatura máxima utilizada foi de 280°C. Nesta temperatura, as relações éster/diéster para uma mesma amostra nunca foram constantes, pelo que essa técnica de análise foi abandonada.

### 3.2.2. Espectroscopia de Massas

O 10-undecilenato de metila, o 10-eicosenodioato de dimetila e o 10-cloro-undecanoato de metila foram caracterizados em um espectrômetro de massas HP 5988A acoplado a um cromatógrafo HP 5890 com sistema de dados HP 7946 e analisador de quadrupolo hiperbólico. A coluna utilizada no cromatógrafo foi uma SE-30 capilar, "cross-linked", de 12 m de comprimento e 0.32 mm de diâmetro interno, adquirida da firma HP.

### 3.2.3. Espectroscopia de Infravermelho

O acompanhamento de reações, assim como a caracterização dos reatantes e dos produtos, foi feito em um espectrômetro de infravermelho Perkin-Elmer 1430 acoplado a um IR Data Station 483, na região de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$ . A precisão é de  $\pm 6 \text{ cm}^{-1}$  na faixa de 4000 a 2000  $\text{cm}^{-1}$  e  $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$  na faixa de 2000 a 200  $\text{cm}^{-1}$ . As posições dos picos foram referidas à banda de 1601  $\text{cm}^{-1}$  de filme padrão de poliestireno. Os espectros foram obtidos na forma de filmes líquidos em células de iodeto de césio, exceto quando referido.

### 3.2.4. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

A caracterização dos reatantes e produtos, bem como o monitoramento quantitativo das reações, foi feita em um

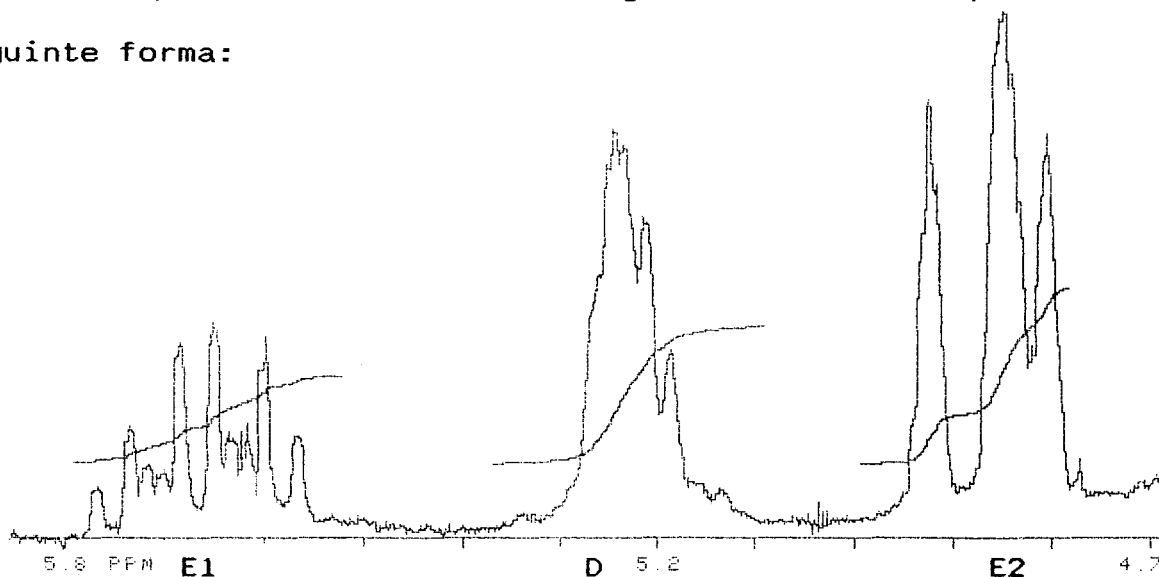
espectrômetro de ressonância magnética nuclear Varian VXR 200. Os deslocamentos químicos foram expressos em ppm relativamente ao tetrametilsilano.

O número de pulsos dados foi 32, cada um com 3,744 s de duração, sem intervalo entre eles. O solvente usado foi  $\text{CDCl}_3$  (CEN-SACLAY) ou então  $\text{CCl}_4$  (Merck), sendo neste caso colocado um capilar com  $\text{D}_2\text{O}$  no tubo.

Os resultados quantitativos foram obtidos trabalhando-se na zona dos prótons olefínicos, calculando-se as conversões por comparação entre as integrais dos prótons do diéster com os prótons internos e externos do monoéster. Utilizou-se a média das conversões obtidas. A integração foi repetida três vezes, sendo a conversão para um determinado ponto tomada como a média das três médias obtidas.

### 3.2.5. Cálculos

Um espectro de RMN da região olefínica típico tem a seguinte forma:



Os sinais E1, D e E2 são relativos, respectivamente, ao próton olefinico interno do éster, aos dois prótons olefinicos do diéster e aos dois prótons olefinicos terminais do éster (ver adiante).

A conversão é definida como a relação entre o número de mols que reagiram e o número inicial de mols de éster, ou seja

$$C = \frac{[E_0] - [E]}{[E_0]} \quad (1)$$

Em qualquer momento, a quantidade de éster presente é

$$[E] = [E_0] - 2[D] \quad (2)$$

Substituindo (2) em (1), vem que

$$C = \frac{[E_0] - [E_0] + 2[D]}{[E] + 2[D]}$$

Finalmente, a expressão que permite calcular a conversão (relativamente aos prótons externos do éster) é

$$C = \frac{2D}{E_2 + 2D}$$

e relativamente ao próton interno é

$$C = \frac{2D}{2E_1 + 2D} = \frac{D}{E_1 + D}$$

O número de rotação é definido como o número de mols de

produto formado por mol de átomos metálicos, considerando todos os metais como sítios ativos. Num instante qualquer, o número de mols de diéster formado é

$$D = \frac{[Eo] \times C}{2}$$

o que dá para o número de rotação

$$NR = \frac{[Eo] \times C}{2 \times [Wo]}$$

Como a relação inicial éster/tungstênio é sempre constante e igual a 25, tem-se que

$$NR = \frac{25 \times C}{2}$$

A frequência de rotação é, por definição, o número de mols de produto formado por cada centro metálico na unidade de tempo,

$$FR = NR/t$$

Por fim, a atividade é definida como a variação da conversão com o tempo,

$$A = \Delta C/\Delta t$$

### 3.3. Procedimento

### 3.3.1. Procedimento com Cuidadosa Exclusão de Ar

Todo o material de vidro era seco em estufa (temperatura aproximada de 80° C) imediatamente antes do uso. Um reator, consistindo num balão de 50 ml com saída lateral, era fechado lateralmente com um septo de borracha ou silicone e no topo por uma saída para gases ligada a um borbulhador com óleo de silicone. Dentro do balão era colocado um agitador magnético revestido de teflon. O sistema era retirado da estufa, fechado e colocado em um banho de óleo previamente calibrado na temperatura de 75° C. Através de uma agulha adaptada ao septo, o sistema era purgado com argônio por aproximadamente 30 minutos. O  $WCl_6$ , guardado em Schlenck, era pesado por transferência a um frasco de pesagem em um sistema onde havia 3 entradas de argônio: no Schlenck, por baixo (através de um recipiente dotado de um orifício lateral) e por cima (através de um funil). O éster, na proporção de 25:1 com o  $WCl_6$  era colocado no balão, através do septo, sempre com borbulhamento de argônio dentro do frasco que o continha. O  $WCl_6$  era adicionado ao éster pela entrada superior do balão, com o auxílio do funil de argônio desde a abertura do frasco de pesagem até o fechamento do balão. Imediatamente, o cocatalisador era adicionado na proporção desejada. A reação era conduzida sob fluxo de argônio durante 5 horas, com as amostras sendo retiradas de 15 em 15 minutos na primeira hora, de meia em meia hora até 3 horas de reação e depois a cada hora até o final. As amostras retiradas eram tratadas conforme será descrito

adiante.

### 3.3.2. Procedimento com Rigorosa Exclusão de Ar

Todo o material de vidro que seria necessário era igualmente seco em estufa e colocado dentro da câmara de luvas, onde já se encontrava o restante do material a ser utilizado. A câmara era fechada e purgada com argônio por cerca de 24 horas. O catalisador era transferido, a câmara rapidamente aberta e, uma vez feita a pesagem e devolvido o catalisador à câmara, esta era novamente purgada com argônio por cerca de 15 horas. O balão com o agitador era analogamente fechado e colocado em banho de óleo com a temperatura previamente acertada. O argônio entrava na câmara e no balão simultaneamente, neste último também por meio de uma agulha adaptada ao septo. O éster (25:1) era colocado no balão (através do septo), seguido do  $WCl_6$  e imediatamente do cocatalisador, da mesma maneira anteriormente descrita, com a diferença que, com esse procedimento, garantia-se a total exclusão de ar do sistema. A reação era conduzida e as amostras retiradas da mesma maneira anteriormente descrita. Após 5 horas de reação, a câmara de luvas era aberta e as amostras tratadas conforme é descrito a seguir.

### 3.3.3. Tratamento das Amostras

O tratamento era sempre feito de maneira idêntica: as amostras, uma vez retiradas do meio reacional com uma seringa,



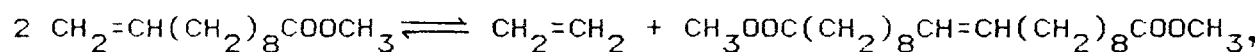
eram solubilizadas em éter etílico e filtradas em micro-colunas de sílica-gel 60 com uma cobertura de celite 545. Após a evaporação do éter, era feita a análise quantitativa por RMN.

### 4.1. Estudo Preliminar

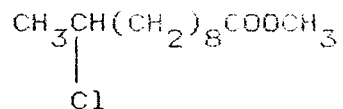
Em um estudo preliminar [127], foi constatado que para a reação a ser estudada, a proporção ideal seria éster:PMHS:WCl<sub>6</sub> 25:4:1, além de ter sido comprovada a necessidade de formação da espécie ativa (por adição do cocatalisador) na presença da olefina que sofreria a reação [8,22,48,49,55,109,123,124].

### 4.2. Separação dos Produtos

Os produtos da reação de metátese do undecilenato de metila foram separados por cromatografia em coluna, sendo cada fração monitorada por TLC. Constatou-se que, além da formação do diéster esperado de acordo com a reação



havia a formação de traços do produto da adição de HCl ao éster, o 10-cloro-undecanoato de metila:



Este produto só foi detectado quando a reação foi efetuada em larga escala (7 ml de éster e 500 mg de  $\text{WCl}_6$ , quando normalmente eram utilizadas quantidades 6 a 7 vezes menores). A formação deste produto (também observada por Baker e Crimmin [122] em quantidades bastante maiores) deve-se ao fato de que  $\text{HCl}$  é produzido durante a reação, o que é facilmente observável pela colocação de papel tornassol na saída do borbulhador.

Para evitar maior formação do produto clorado, borbulhou-se argônio diretamente na solução, a fim de arrastar o  $\text{HCl}$ . Desta maneira, também se dirigiu o equilíbrio no sentido da formação do diéster, pois a remoção do eteno foi mais eficiente.

#### 4.3. Caracterização dos Produtos da Reação

Todos os produtos da reação foram caracterizados por espectroscopia de RMN, IV e massas.

##### 4.3.1. O 10-Undecenoato de Metila

Os cálculos das posições esperadas para os sinais de RMN foram baseados nas tabelas de Kemp [135].

Os prótons olefinicos terminais do éster (figura 1)

apresentam, em cerca de 4,8 ppm o multiplete esperado em 4,6 ppm. O multiplete devido ao próton olefínico interno, calculado como aparecendo em cerca de 5,3 ppm, aparece em 5,7 ppm, o que é uma vantagem, conforme será referido adiante. Os multiplas esperados para os prótons parafínicos internos entre 1,3 e 1,5 ppm aparecem de forma não resolvida nessa região. É possível ainda distinguir os prótons parafínicos terminais: um multiplete em 1,9 ppm (na região esperada) relativo aos prótons do grupo metileno vizinho ao carbono olefínico; e um triplete em 2,2 ppm (esperado em 2,1 ppm) devido ao grupo metileno vizinho à carbonila. Finalmente, pode-se observar o singlete devido à metila na posição esperada, 3,6 ppm. Todas as integrações corresponderam ao número de prótons esperado.

No espectro de IV da figura seguinte (figura 2), pode-se observar a banda em  $3071\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento C-H de carbono insaturado [136,137,138]; as bandas em 2921 e 2849  $\text{cm}^{-1}$  referentes aos estiramentos C-H de grupos metileno e metila [136,137,138]; a banda em  $1737\text{ cm}^{-1}$  relativa ao estiramento C=O [136,137,138]; e a banda em  $1636\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento C=C [136,137,138].

Na zona mais baixa do espectro, pode-se observar bandas de deformações assimétricas de C-H em  $1546\text{ cm}^{-1}$  [136,137,138], do metileno em  $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$  ou da metila em  $\text{CH}_3-\text{O}$  na frequência de 1435  $\text{cm}^{-1}$  [137] e de deformação simétrica de C-H metílico em 1359  $\text{cm}^{-1}$  [136,137,138]. A seguir, têm-se quatro bandas em 1239, 1197, 1169 e 1113  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas a estiramentos C-O simétricos e assimétricos de carbono alifático e carbonílico [135,136,137]. As

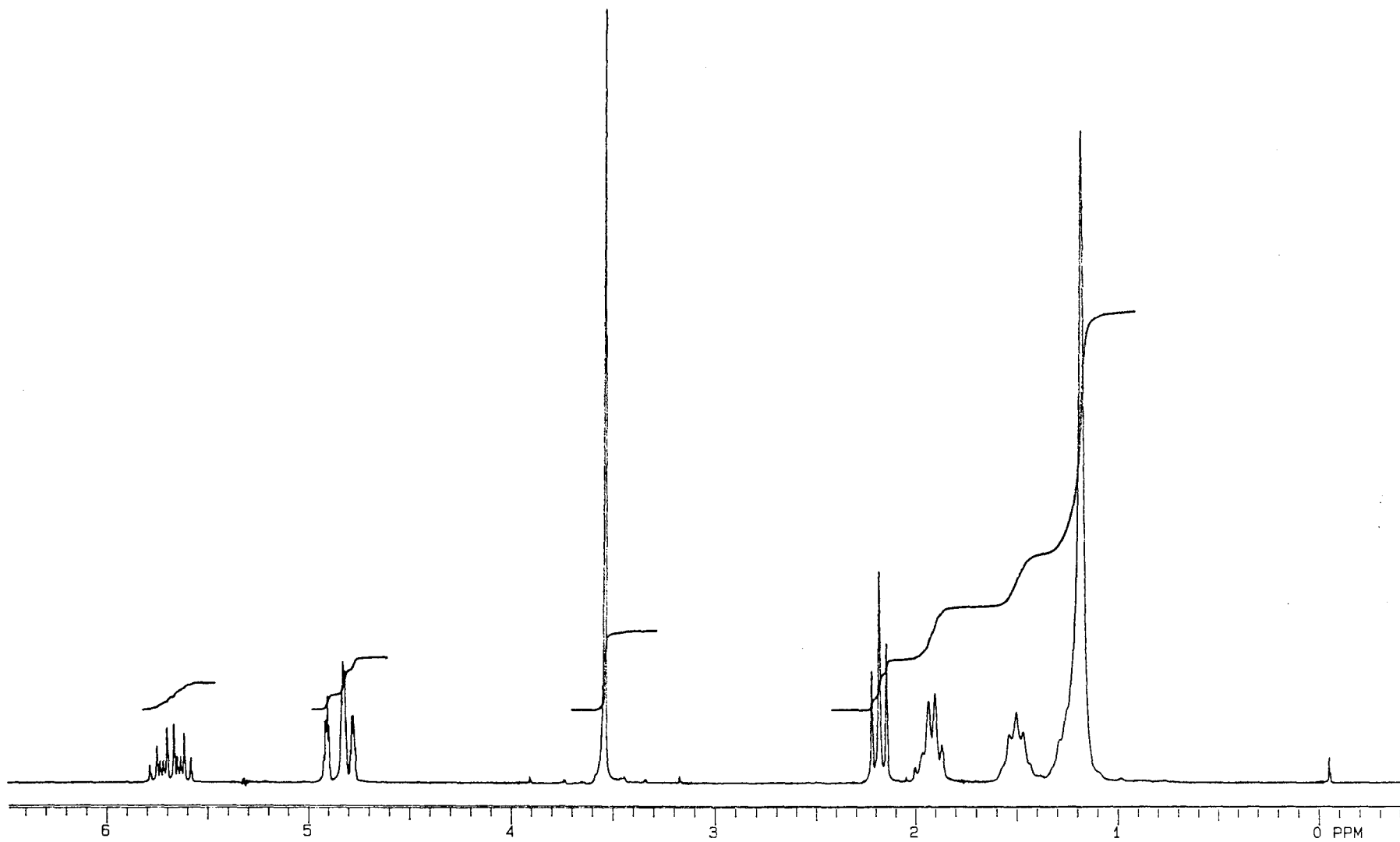


Figura 1: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do 10-undecilenato de metila. Solvente:  $\text{CDCl}_3$ . Número de pulsos: 32. Temperatura ambiente.

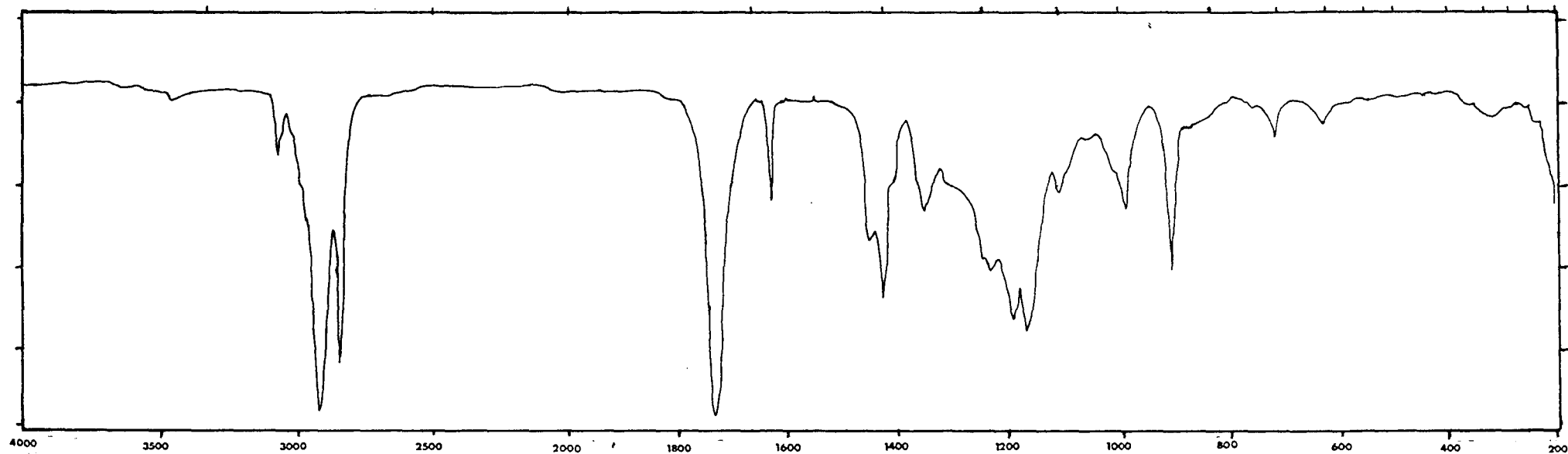


Figura 2: Espectro de IV do 10-undecilenato de metila. Filme líquido em célula de CsI.

bandas em 995, 911 e 638  $\text{cm}^{-1}$  são devidas a deformações C-H em grupos vinila [136,137,138] e, finalmente, a banda em 725  $\text{cm}^{-1}$  é devida à deformação de  $\text{CH}_2$  [136,137].

Os espectros de massas, na sua maioria, foram interpretados de acordo com dados fornecidos por McLafferty [139] e Ryhage e Stenhagen [140].

O espectro de massas do undecilenato de metila (figura 3) é facilmente interpretável. O pico a  $m/z = 166$  é correspondente à perda de metanol. Não foi possível fazer a atribuição dos picos a  $m/z = 149$  e 137. A família de picos a  $m/z = 124, 110$  e 96 são relativos à perda de  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ , respectivamente. O primeiro destes fragmentos, característico de ésteres metílicos, aparece em  $m/z = 74$ . O pico a  $m/z = 87$  foi interpretado como sendo devido ao fragmento  $\text{CH}_3\text{OCCH}_2\text{CH}_2^+$ .

Finalmente, tem-se a família de picos a  $m/z = 55$  e 41, relativa aos fragmentos  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2^+$  e  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2^+$  [135], respectivamente.

A comparação deste espectro com os da biblioteca de ésteres metílicos de ácidos naftênicos que o equipamento utilizado dispõe como recurso apresentou como primeira opção o próprio undecilenato de metila, com uma certeza de 90,99%.

#### 4.3.2. O 10-Eicosenodioato de Dimetila

O espectro de RMN do diéster (figura 4) tem um aspecto bastante semelhante ao do éster. Os multipletes devidos aos prótons parafínicos aparecem entre 1,2 e 1,5 ppm. O triplete

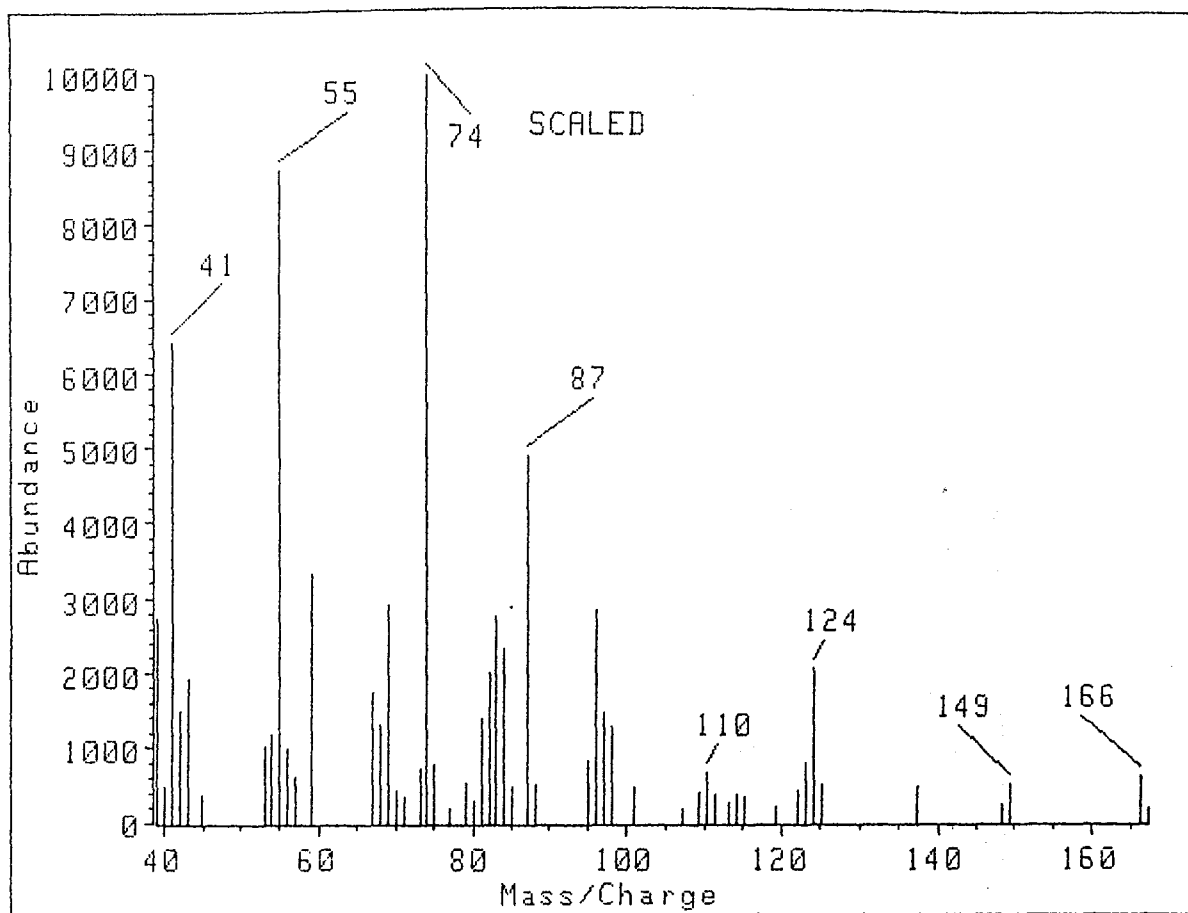


Figura 3: Espectro de massas do 10-undecilenato de metila obtido por impacto eletrônico (70 eV).



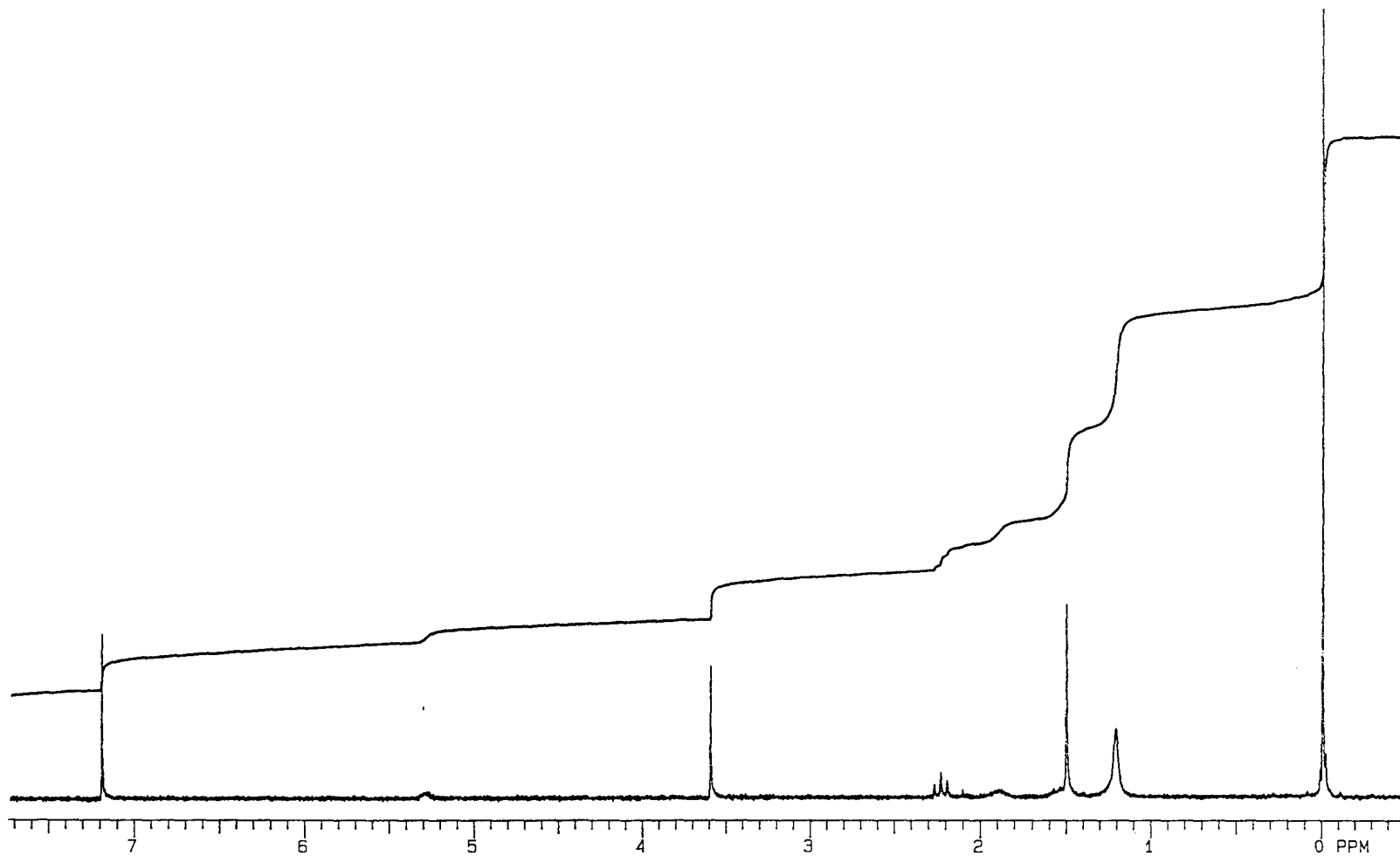


Figura 4: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do 10-eicosenodienoato de dimetila. Solvente:  $\text{CDCl}_3$ . Número de pulsos: 32. Temperatura ambiente.

correspondente aos prótons parafínicos vizinhos à carbonila, esperado em 2,1 ppm, aparece nesta posição, enquanto que os vizinhos aos carbonos olefínicos aparecem na forma de um multiplete na posição esperada, 1,9 ppm. O singlete relativo às metilas também aparece onde esperado, em 3,6 ppm. Por último, o multiplete referente aos prótons olefínicos aparece na posição calculada, 5,3 ppm. A integração de cada um dos sinais está de acordo com o número de prótons a eles atribuídos.

Na figura 5 mostra-se o espectro de infravermelho do diéster. Neste espectro observa-se as bandas em 2922 e 2849  $\text{cm}^{-1}$ , referentes a estiramentos C-H de metilas e metilenos [136,137,138] e o estiramento da carbonila em 1734  $\text{cm}^{-1}$  [136,137,138]. A absorção devida ao estiramento C=C, esperada em cerca de 1640  $\text{cm}^{-1}$ , não aparece pelo fato de a molécula ser simétrica em relação a essa ligação. A banda em 1457  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída à deformação assimétrica C-H [136,137,138] ou à deformação assimétrica O-CH<sub>3</sub> [137] e a banda em 1435  $\text{cm}^{-1}$  pode ser tanto devida à deformação simétrica O-CH<sub>3</sub> [137], quanto à deformação do metileno em CH<sub>2</sub>-CO ou CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> [137]. A pequena banda em 1362  $\text{cm}^{-1}$  é devida à deformação simétrica de C-H em CH<sub>3</sub> [136,137,138]. Em seguida, tem-se bandas de estiramento C-O de carbono carbonílico e parafínico, esperados entre 1335 e 1110  $\text{cm}^{-1}$  [136,137] e 1110 e 1000  $\text{cm}^{-1}$  [136] respectivamente. A banda em 726  $\text{cm}^{-1}$  é devida à deformação de CH<sub>2</sub> [136,137].

Na figura 6 vê-se o espectro de massas do diéster. Os três primeiros picos são facilmente atribuíveis à perda de metanol, duas moléculas de metanol e de uma molécula de metanol juntamente

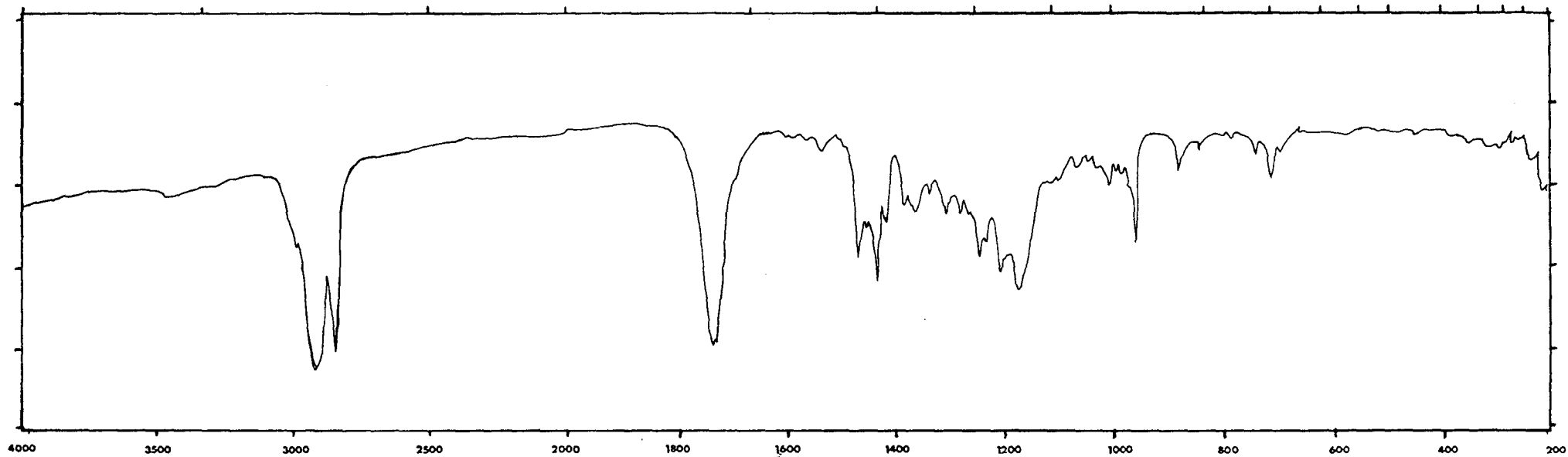


Figura 5: Espectro de IV do 10-eicosenodioato de dimetila. Filme em célula de CsI.

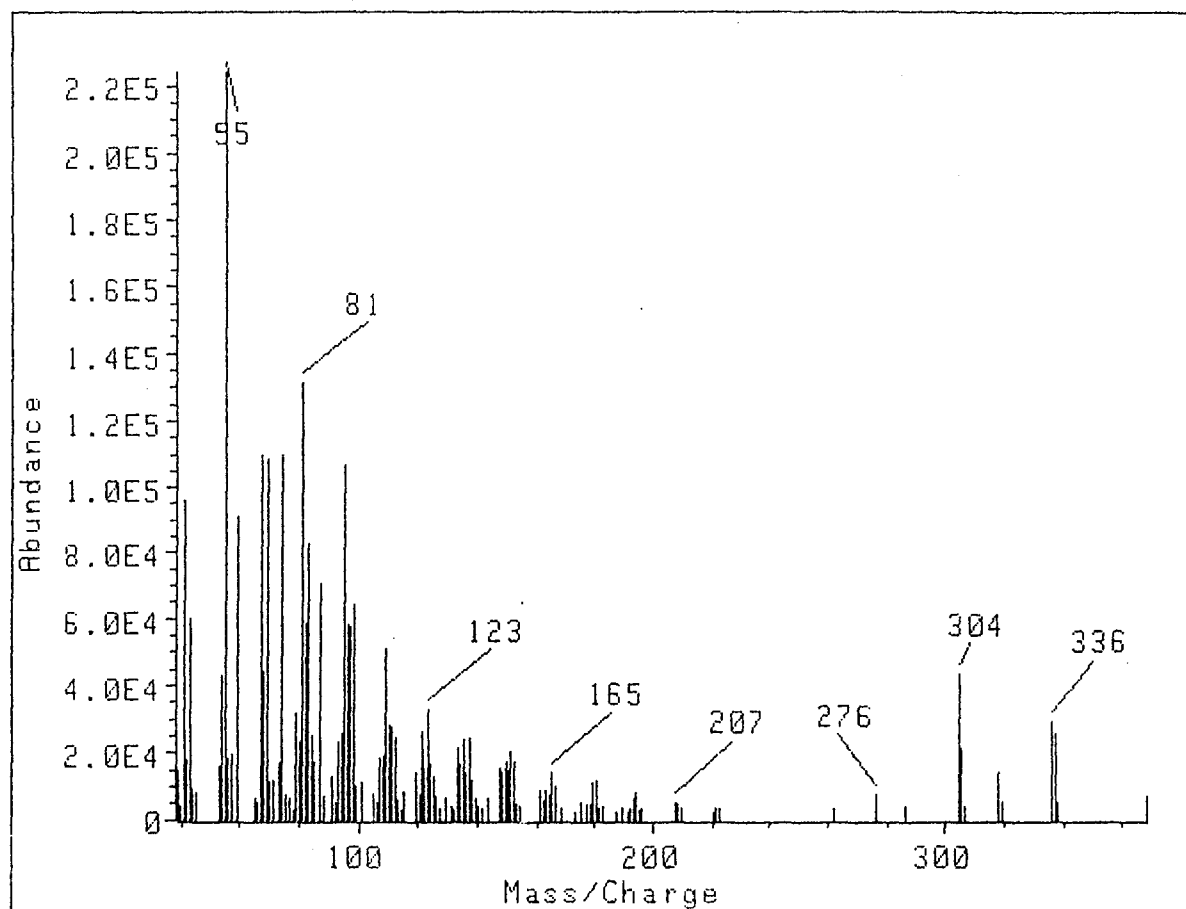


Figura 6: Espectro de massas do 10-eicosenodioato de dimetila obtido por impacto eletrônico (70 eV).

com metóxiáldeido. A família de picos seguintes ( $m/z = 207, 165, 123$  e  $81$ ) não foi atribuída a nenhuma estrutura. Finalmente, o pico a  $m/z = 55$  pode ser interpretado como sendo devido ao fragmento  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2^+$ . Nesse espectro aparece, embora com pequena intensidade, o pico relativo ao íon molecular, a  $m/z = 368$ .

#### 4.3.3. O 10-Cloro-Undecanoato de Metila

No espectro de RMN de próton do composto clorado (figura 7), o dublete relativo à metila próxima ao cloro (esperado aparecer em  $1,5$  ppm) aparece junto aos outros prótons parafínicos, em cerca de  $1,4$  ppm, e é reconhecido pela sua multiplicidade. O multiplete para o próton ligado ao carbono que contém o cloro, previsto aparecer em  $4,0$  ppm, aparece como um sexteto em cerca de  $3,9$  ppm. O multiplete para os prótons metilênicos vizinhos ao carbono que contém o cloro é esperado em  $1,7$  ppm, e está contido no conjunto de picos relativos aos prótons parafínicos, mas em campo ligeiramente mais alto,  $1,6$  ppm. Os prótons metilênicos internos aparecem, de maneira esperada, como um multiplete em  $1,3$  ppm. Já os prótons metilênicos vizinhos à carbonila, esperados em  $2,1$  ppm, aparecem em  $2,2$  ppm, enquanto que a metila da porção álcool aparece na forma do singlete esperado em  $3,6$  ppm. Não há prótons olefínicos e o pequeno triplete em  $1,0$  ppm não foi atribuído. As integrações de todos os sinais estão de acordo com o número de prótons referido, com exceção dos picos devidos aos prótons parafínicos, cuja integração é ligeiramente maior, devido

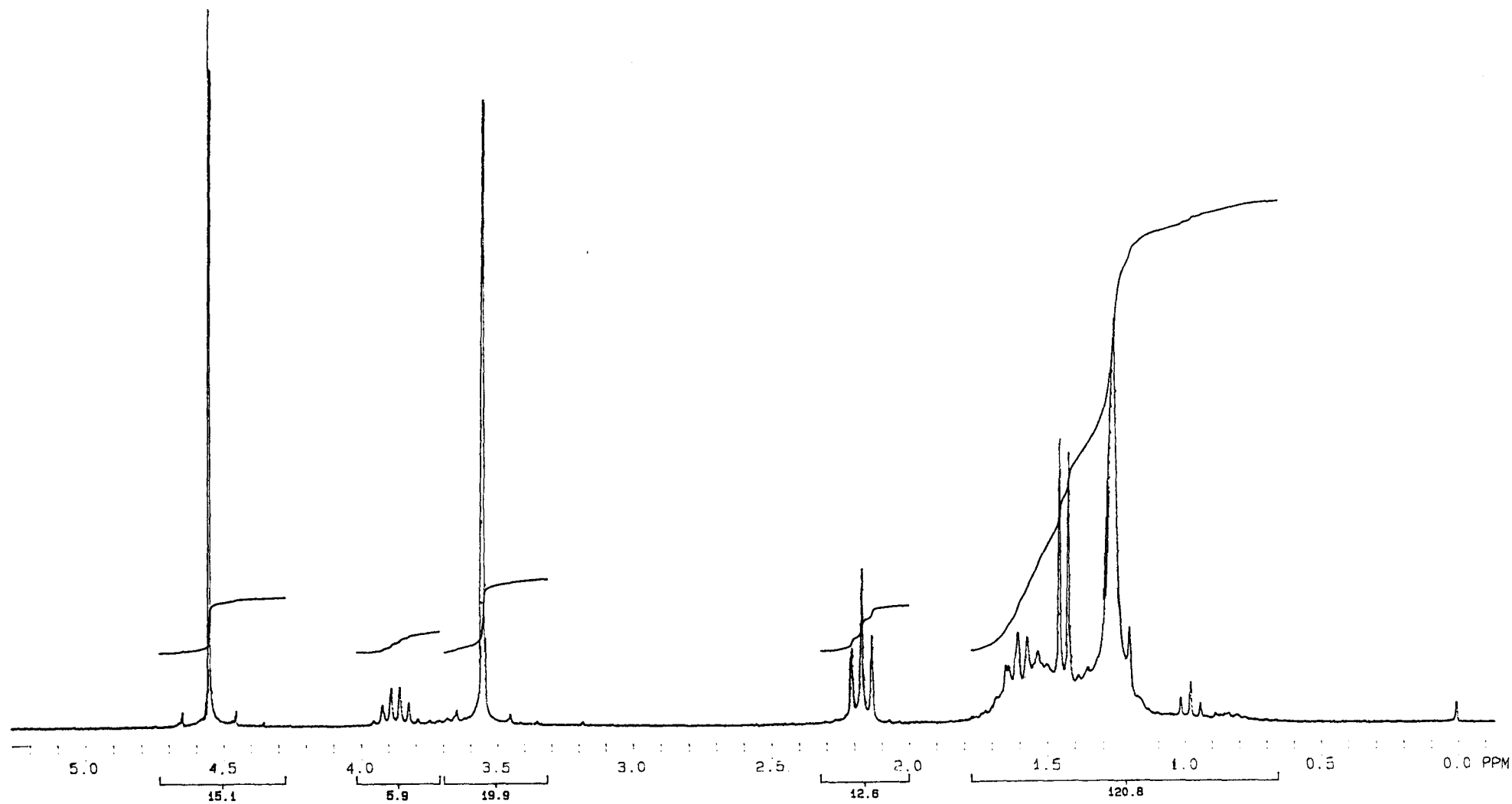


Figura 7: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do 10-cloro-undecanoato de metila. Solvente:  $\text{CCl}_4$ . Número de pulsos: 32. Temperatura ambiente.

à presença do triplete citado.

O espectro de IV do produto clorado (figura 8) mostra as bandas relativas a estiramentos C-H de metilas e metilenos em 2923 e 2849  $\text{cm}^{-1}$  [136,137,138]. A carbonila apresenta a banda característica em 1737  $\text{cm}^{-1}$  [136,137,138]. Têm-se também deformações C-H de  $\text{CH}_3$ , assimétrica em 1455  $\text{cm}^{-1}$  e simétrica em 1376  $\text{cm}^{-1}$  [136,137,138]. Em 1433  $\text{cm}^{-1}$ , observa-se uma banda que é devida à deformação O- $\text{CH}_3$  ou do metileno em  $\text{CH}_2\text{-C=O}$  [137]. As deformações de  $\text{CH}_2$  aparecem em 1247 e 670  $\text{cm}^{-1}$  [136]. Os estiramentos C-O aparecem em 1169 e 1014  $\text{cm}^{-1}$  [136]. Tem-se também outra deformação de  $\text{CH}_2$  em 726  $\text{cm}^{-1}$  [136,137]. Na região compreendida entre 625 e 617  $\text{cm}^{-1}$  é esperada uma banda relativa ao estiramento C-Cl [136,137], que está deslocada para 611  $\text{cm}^{-1}$ . Por fim, são esperadas várias bandas de deformação de  $\text{CH}_2$  entre 1250 e 770  $\text{cm}^{-1}$  [136,137], que realmente aparecem.

No espectro de massas do produto clorado (figura 9), o primeiro pico é relativo à perda de  $\text{CH}_3\text{O}^+$  [135]. O pico seguinte ( $m/z = 166$ ), bem como os picos a  $m/z = 124$  e 55, não foi atribuído. A família de picos a  $m/z = 143, 101$  e 87 é devida aos fragmentos  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_2)_n^+$ , com  $n = 6, 3$  e 2, respectivamente. O último pico, a  $m/z = 74$  é, mais uma vez, relativo ao fragmento  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$ .

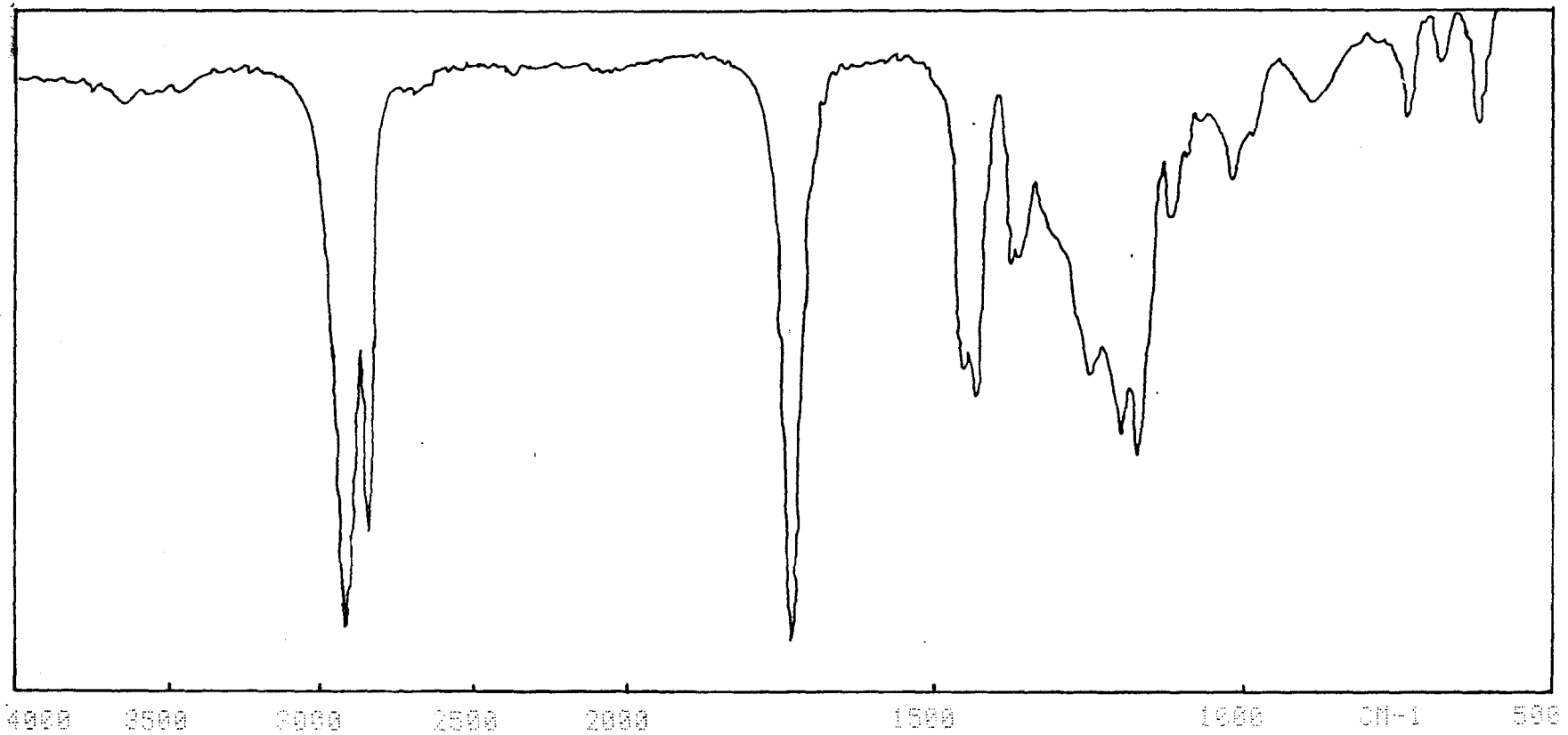


Figura 8: Espectro de IV do 10-cloro-undecanoato de metila. Filme líquido em célula de CsI.



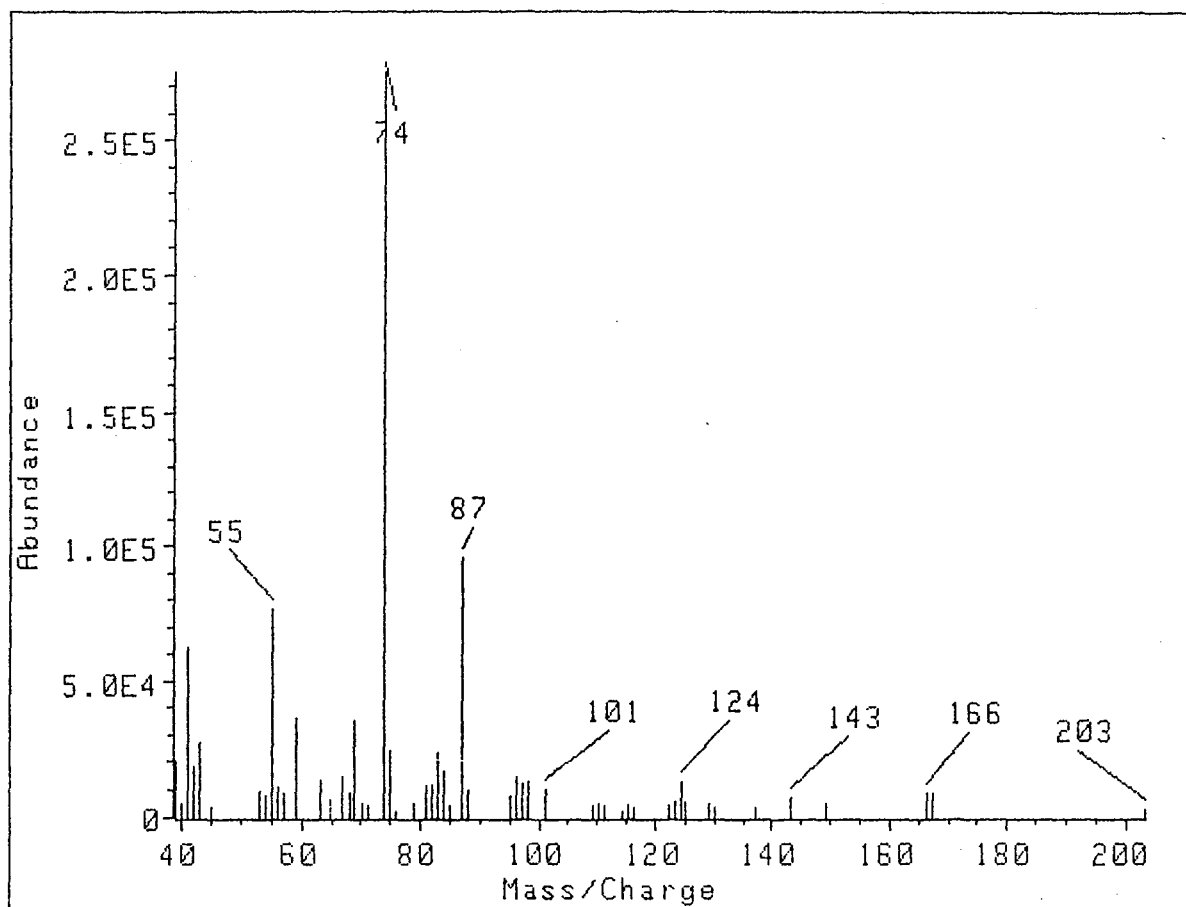
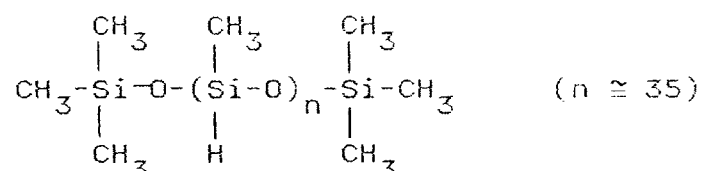


Figura 9: Espectro de massas do 10-cloro-undecanoato de metila obtido por impacto eletrônico (70 eV).

#### 4.4. Estudo Comparativo dos Sistemas Catalíticos

##### 4.4.1. O Polimetilhidrosiloxano (PMHS)

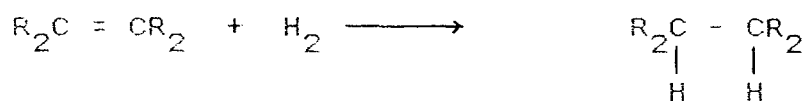
O PMHS é um siloxano com a seguinte estrutura:



Sua maior aplicação é como agente redutor em condições suaves [141]. Na presença de estanoxanos, esse composto leva à formação *in situ* de hidretos de estanho, sendo esses agentes redutores muito seletivos para aldeídos e cetonas. Ácidos carboxílicos, nitrilas, ésteres, lactonas, amidas e compostos nitro não são cataliticamente reduzidos [141,142]. Esse fato é uma grande vantagem, pois, na presença do undecilenato de metila e do  $\text{WCl}_6$ , a única espécie que pode ser reduzida é o catalisador.

Compostos como olefinas (cis e terminais), nitroaromáticos e aldeídos aromáticos também podem ser reduzidos com o sistema Pd/C-PMHS em etanol [141,142]. Os produtos obtidos são os mesmos que na redução catalítica por  $\text{H}_2$ , mas a reação é conduzida de maneira muito mais segura. Na presença de misturas de olefinas cis e trans, somente a cis é hidrogenada, não havendo evolução de  $\text{H}_2$  mesmo na presença de excesso de PMHS. Entretanto, olefinas terminais são rapidamente reduzidas e há evolução vigorosa de  $\text{H}_2$

[141]. A ausência de correlação entre a quantidade de H<sub>2</sub> evoluído e a extensão da hidrogenação indica que esta não se dá por formação de H<sub>2</sub>:



Contudo, o mecanismo da hidrogenação não é proposto.

*A priori*, a utilização do PMHS como cocatalisador de metátese apresenta as vantagens de que esse composto é um líquido não volátil, não tóxico e de fácil manuseio, além de seu custo ser cerca de dez vezes inferior ao dos cocatalisadores anteriormente citados. Com as proporções utilizadas (relativamente ao WCl<sub>6</sub>, excesso de 4 vezes de PMHS, 2 vezes de Ph<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub> (ou seja, mantendo-se o mesmo número de equivalentes de hidrogênio) e quantidade estequiométrica de SnMe<sub>4</sub>, conforme a literatura [50]), a vantagem econômica é ainda maior, sendo os sistemas cocatalisados por SnMe<sub>4</sub> e Ph<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub> cerca de 14 e 36 vezes mais caros, respectivamente.

#### 4.4.2. Reprodutibilidade

O sistema WCl<sub>6</sub>-PMHS foi comparado com os sistemas WCl<sub>6</sub>-SnMe<sub>4</sub> e WCl<sub>6</sub>-Ph<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub> em condições de cuidadosa exclusão de ar, mas os resultados, além de apresentarem menores conversões, não foram de maneira alguma reprodutíveis, embora o terceiro sistema apresente

muito maior coerência entre os resultados:

Tabela 4: Conversões finais (%) para os três sistemas estudados em condições de cuidadosa exclusão de ar.

tempo (h)	Cocatalisadores												
	PMHS			SnMe <sub>4</sub>			Ph <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>						
3	21	15	21	24	38	30	49	49	70				
4	46		21		30		25	29	50	59	73	68	69
5			21	18	20				30				

A não reprodutibilidade das reações de metátese é um fato bastante conhecido [2,3,8,22,43,48,49,50,73,102,107,108,110,128], sendo a maior causa a introdução de traços de ar na mistura reacional quando se trabalha com a técnica seringa-septo [22,48,107], ou juntamente com os reagentes não bem purificados [2,8,22,73].

Passou-se então a trabalhar em câmara de luvas, com o procedimento denominado por Muettert et al. [107] de "com rigorosa exclusão de ar".

#### 4.4.3. Conversões, Números de Rotação, Freqüências de Rotação e Atividades dos Sistemas Catalíticos em Condições de Reprodutibilidade

Como se pôde observar nos espectros de RMN, os prótons olefínicos apresentam sinais em regiões ligeiramente diferentes,

sendo por isso possível fazer-se medidas quantitativas pela integração dos respectivos sinais, conforme foi descrito no capítulo anterior.

Inicialmente, constatou-se a ausência de reação do éster na presença de  $\text{WCl}_6$  ou PMHS isoladamente, conforme pode-se ver nas figuras 10 e 11.

A mistura reacional éster + PMHS também foi acompanhada por IV (figura 12), não se observando redução em nenhuma porção da molécula (as bandas relativas aos estiramentos  $\text{C}=\text{O}$  e  $\text{C}=\text{C}$  foram mantidas, e não apareceu banda de estiramento  $\text{O}-\text{H}$ ). Além disso, não houve alteração na banda a cerca de  $2100 \text{ cm}^{-1}$ , relativa ao estiramento  $\text{Si}-\text{H}$ . Este resultado está de acordo com a literatura [141,142], que diz que o PMHS não é um agente redutor de ésteres, apesar de que, em determinadas condições, esse composto possa reduzir olefinas terminais.

As reações sendo conduzidas em câmara de luvas apresentaram resultados mais reprodutíveis, como se pode ver nas tabelas 5 a 8 e figuras 13 a 24 seguintes.

Conseguiu-se conversões finais na maioria dos casos igual ou até mesmo superior às descritas na literatura, com a vantagem de tê-las atingido em tempos muito menores que a maioria dos autores [48,49,50,109,122,123].

Todos os sistemas são muito ativos no início da reação, mas são facilmente desativados: após cerca de duas horas de reação, a variação da conversão com o tempo é quase nula. Esse comportamento, típico dos sistemas catalíticos conhecidos, é devido principalmente ao envenenamento causado pelos grupos

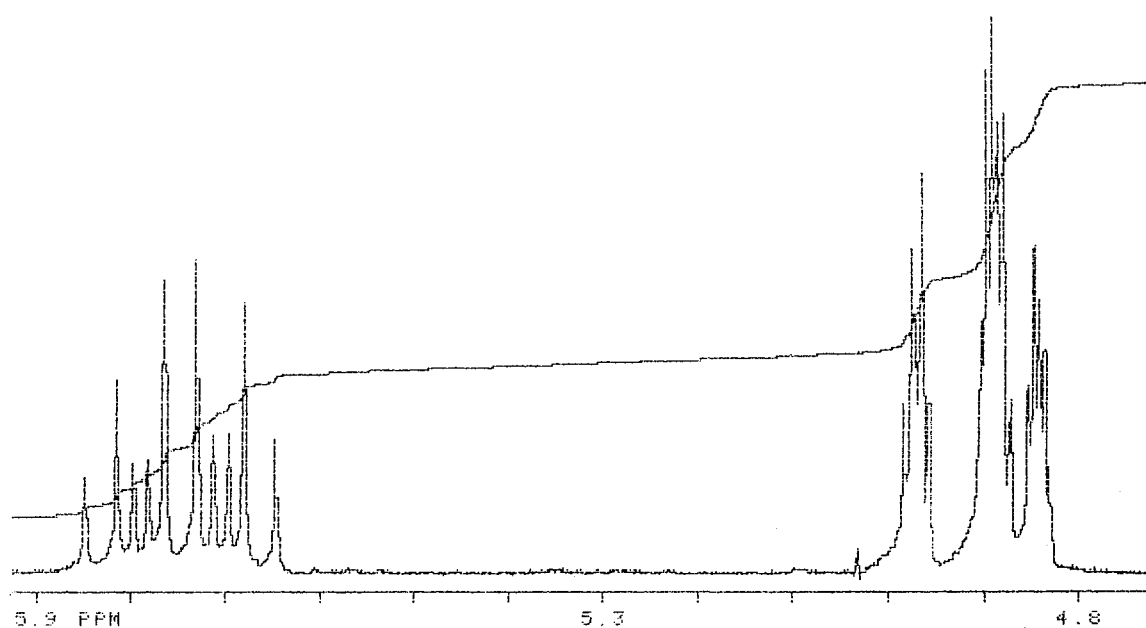


Figura 10: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da região olefínica para a reação (undecilenato de metila +  $\text{WCl}_6$ ). Solvente:  $\text{CDCl}_3$ . Número de pulsos: 32. Temperatura ambiente. (Região ampliada).

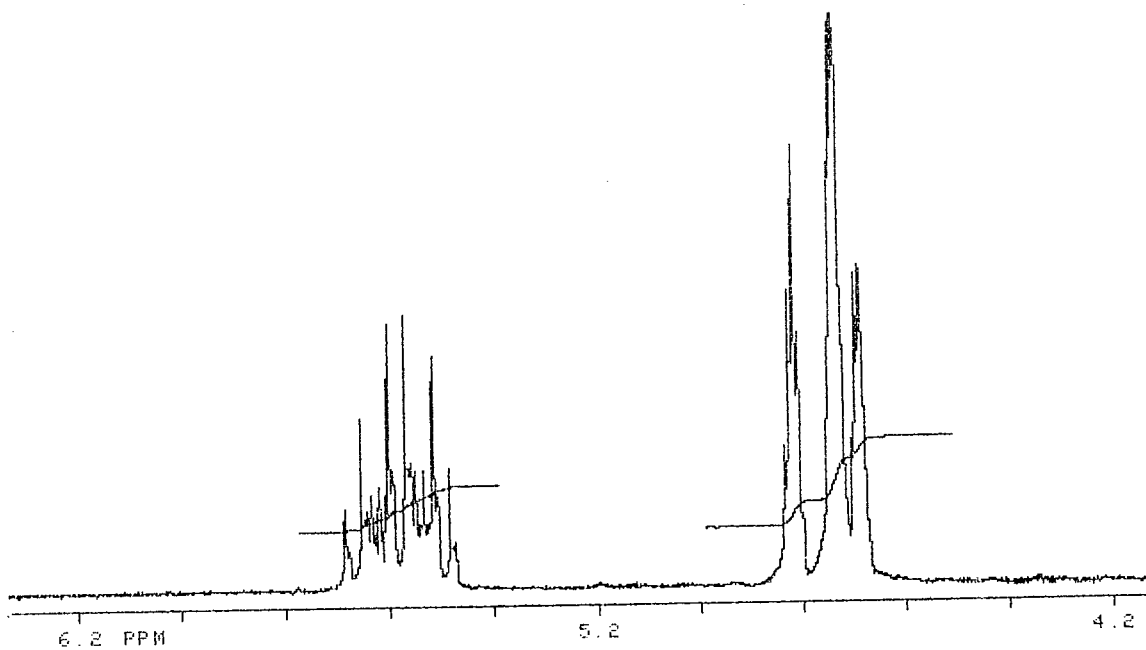


Figura 11: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da região olefínica para a reação (undecilenato de metila + PMHS). Solvente:  $\text{CDCl}_3$ . Número de pulsos: 32. Temperatura ambiente. (Região ampliada).

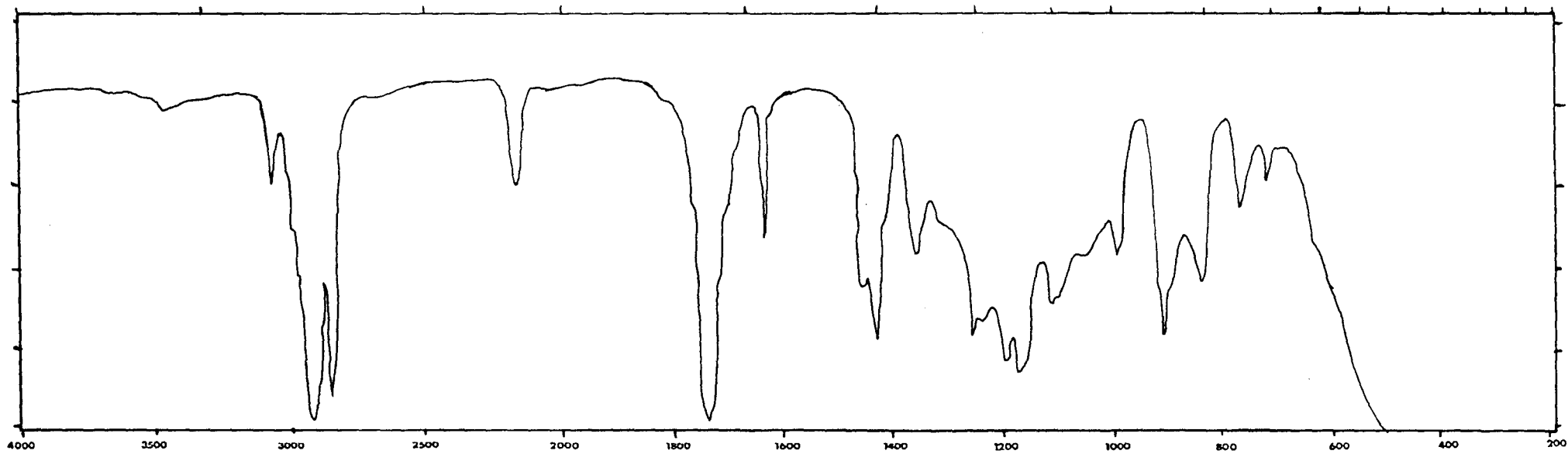


Figura 12: Espectro de IV da reação (undecilenato de metila + PMHS).  
Filme líquido em célula de NaCl.



Tabela 5: Variação da conversão com o tempo para os diversos sistemas catalíticos estudados.

sistema	PMHS				SnMe <sub>4</sub>				Ph <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>		
	média				média				média		
0,25	24	31	29	28±4	28	26	26	27±1	35	31	33±3
0,50	39	41	39	40±1	38	30	34	37±7	45	41	43±3
0,75	41	47	44	44±3	47	39	41	42±4	51	47	49±3
1,00	48	49	48	48±1	52	46	50	49±3	54	49	52±4
1,50	53	53	53	53±0	54	52	55	54±2	60	53	57±5
2,00	54	57	54	55±2	56	53	56	55±2	62	57	60±4
2,50	56	60	62	59±3	58	53	59	57±3	64	60	62±3
3,00	59	64	62	62±3	59	54	60	58±3	66	64	65±1
4,00	59	66	63	63±4	59	56	60	58±2	69	66	68±2
5,00	59	69	64	64±5	59	57	60	59±2	71	69	70±1

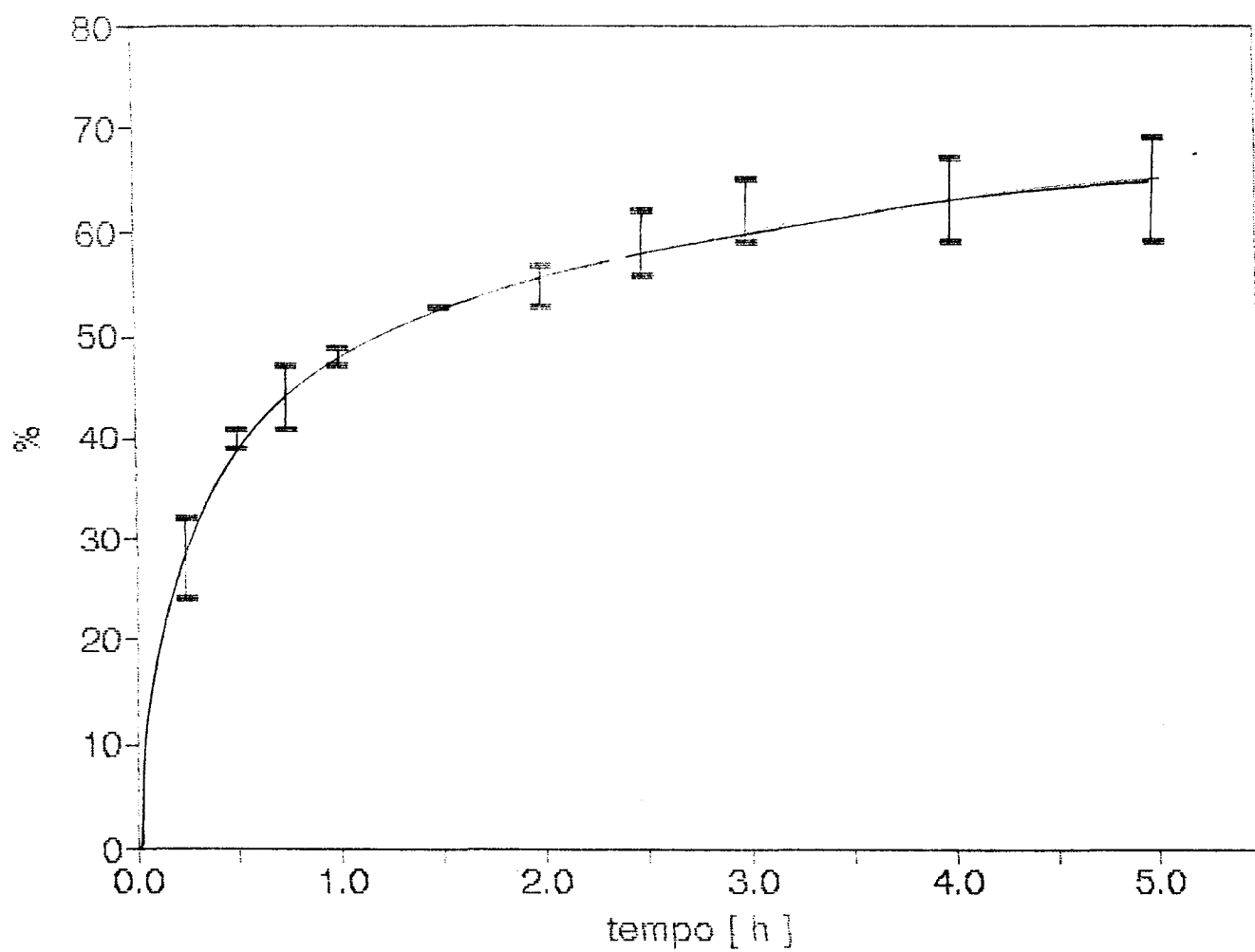


Figura 13: Variação da conversão com o tempo para o sistema catalítico  $WCl_6$ -PMHS.

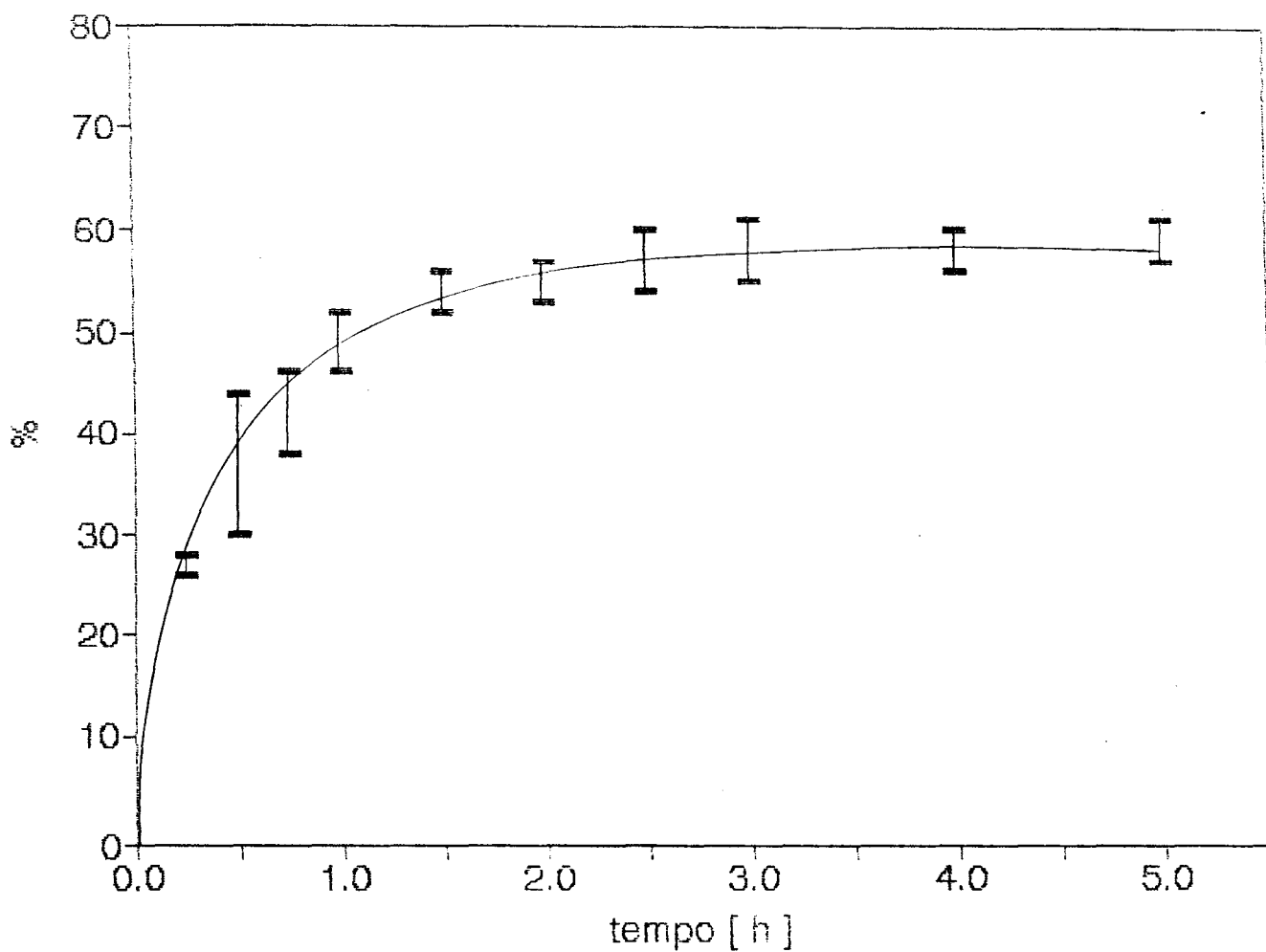


Figura 14: Variação da conversão com o tempo para o sistema catalítico  $WCl_6-SnMe_4$ .

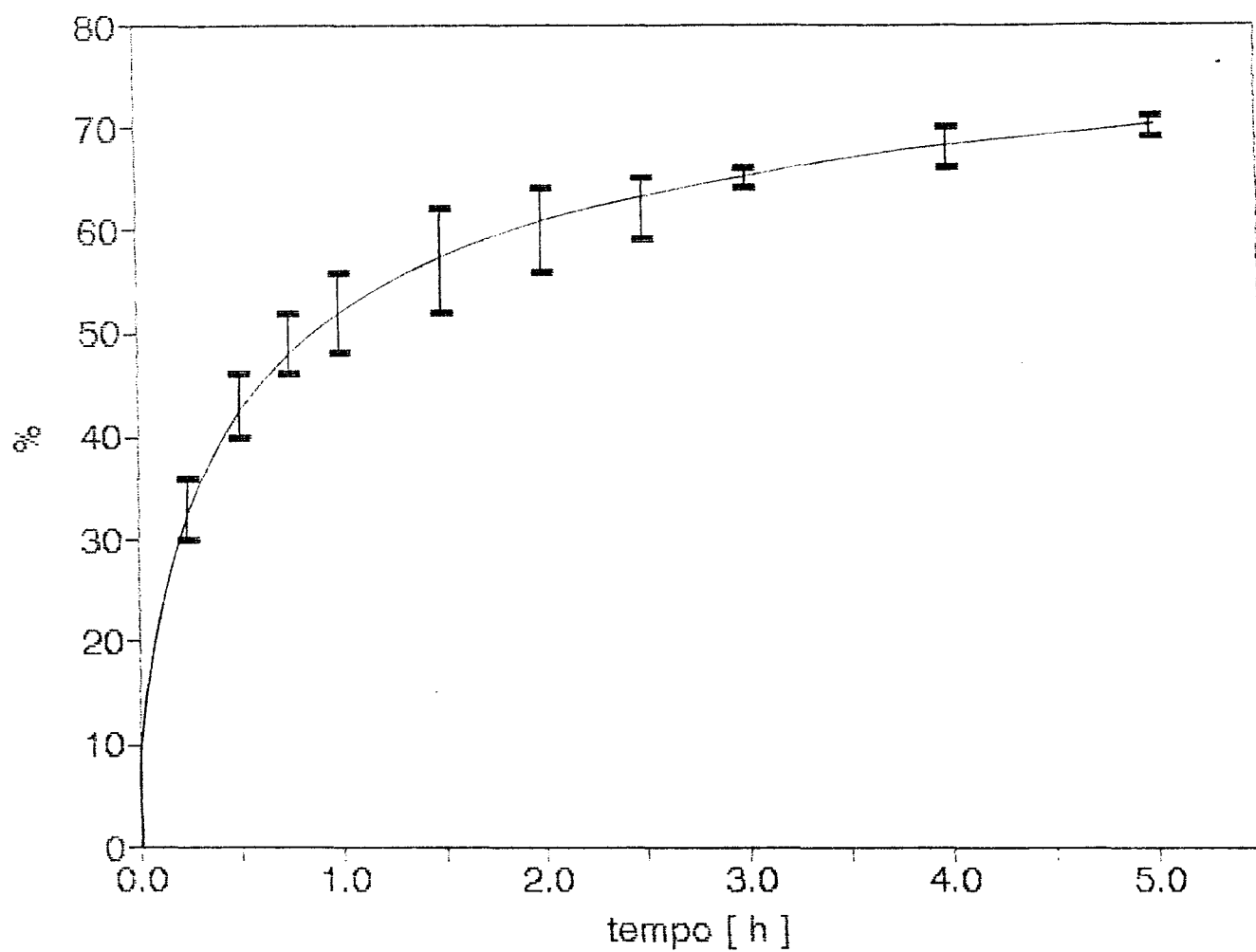


Figura 15: Variação da conversão com o tempo para o sistema catalítico  $WCl_6-Ph_2SiH_2$ .

Tabela 6: Variação do número de rotação com o tempo para os diversos sistemas catalíticos estudados

sistema	PMHS				SnMe <sub>4</sub>				Ph <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>			
	média				média				média			
0,25	3,0	3,9	3,6	3,5±0,5	3,5	3,3	3,3	3,4±0,1	4,4	3,9	4,2±0,4	
0,50	4,9	5,1	4,9	5,0±0,1	4,8	3,8	4,3	4,3±0,5	5,6	5,1	5,4±0,4	
0,75	5,1	5,9	5,5	5,5±0,4	5,9	4,9	5,1	5,3±0,5	6,4	5,9	6,2±0,4	
1,00	6,0	6,1	6,0	6,0±0,1	6,5	5,8	6,3	6,2±0,4	6,8	6,1	6,5±0,5	
1,50	6,6	6,6	6,6	6,6±0,0	6,8	6,5	6,9	6,7±0,2	7,5	6,6	7,1±0,6	
2,00	6,8	7,1	6,8	6,9±0,2	7,0	6,6	7,0	6,9±0,2	7,8	7,1	7,5±0,5	
2,50	7,0	7,5	7,8	7,4±0,4	7,3	6,6	7,4	7,1±0,4	8,0	7,5	7,8±0,4	
3,00	7,4	8,0	7,8	7,7±0,3	7,4	6,8	7,5	7,2±0,4	8,3	8,0	8,2±0,2	
4,00	7,4	8,3	7,9	7,9±0,5	7,4	7,0	7,5	7,3±0,3	8,6	8,3	8,5±0,2	
5,00	7,4	8,6	8,0	8,0±0,6	7,4	7,1	7,5	7,3±0,2	8,9	8,6	8,8±0,2	

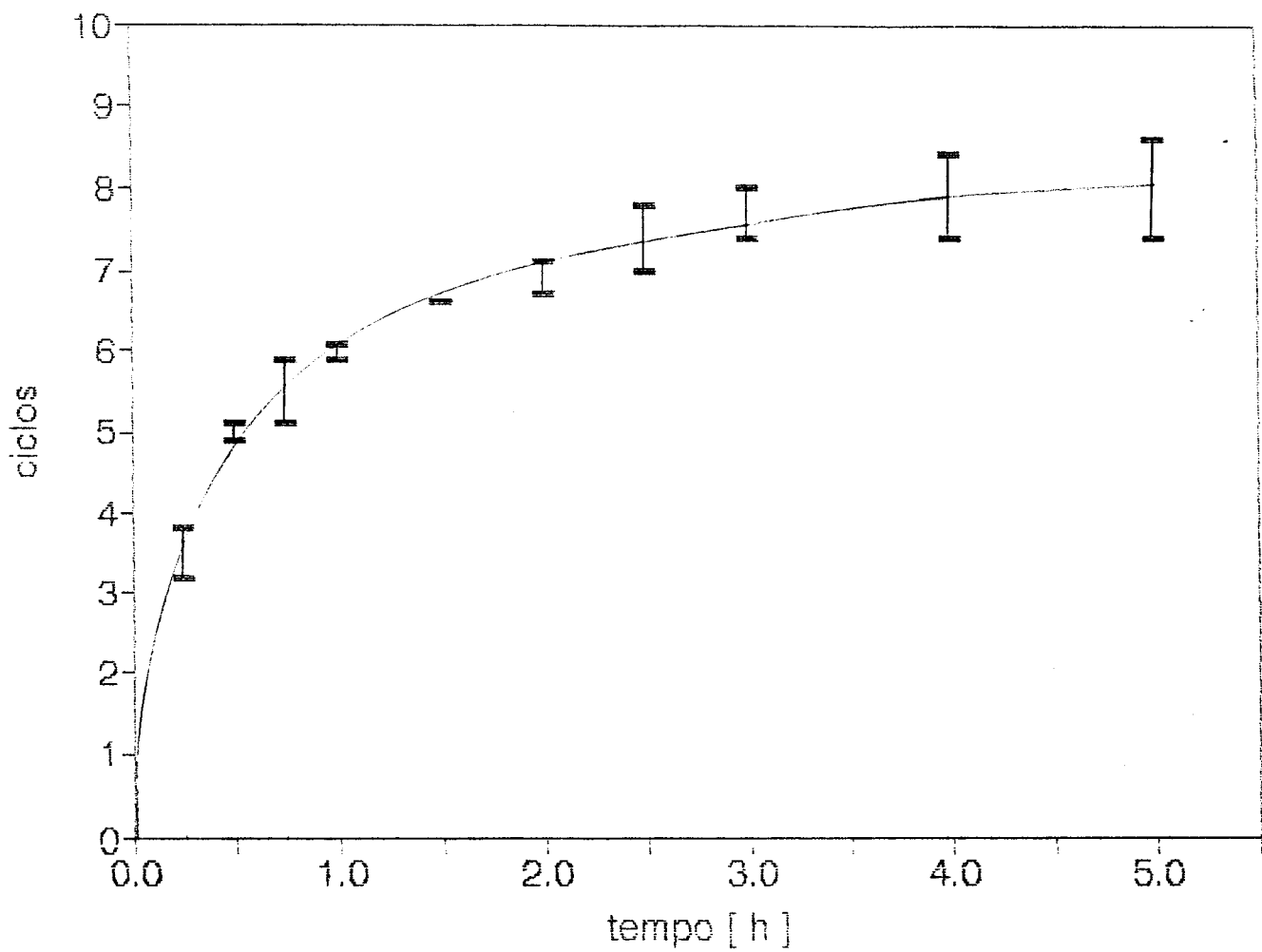


Figura 16: Variação do número de rotação com o tempo para o sistema catalítico  $WCl_6$ -PMHS.

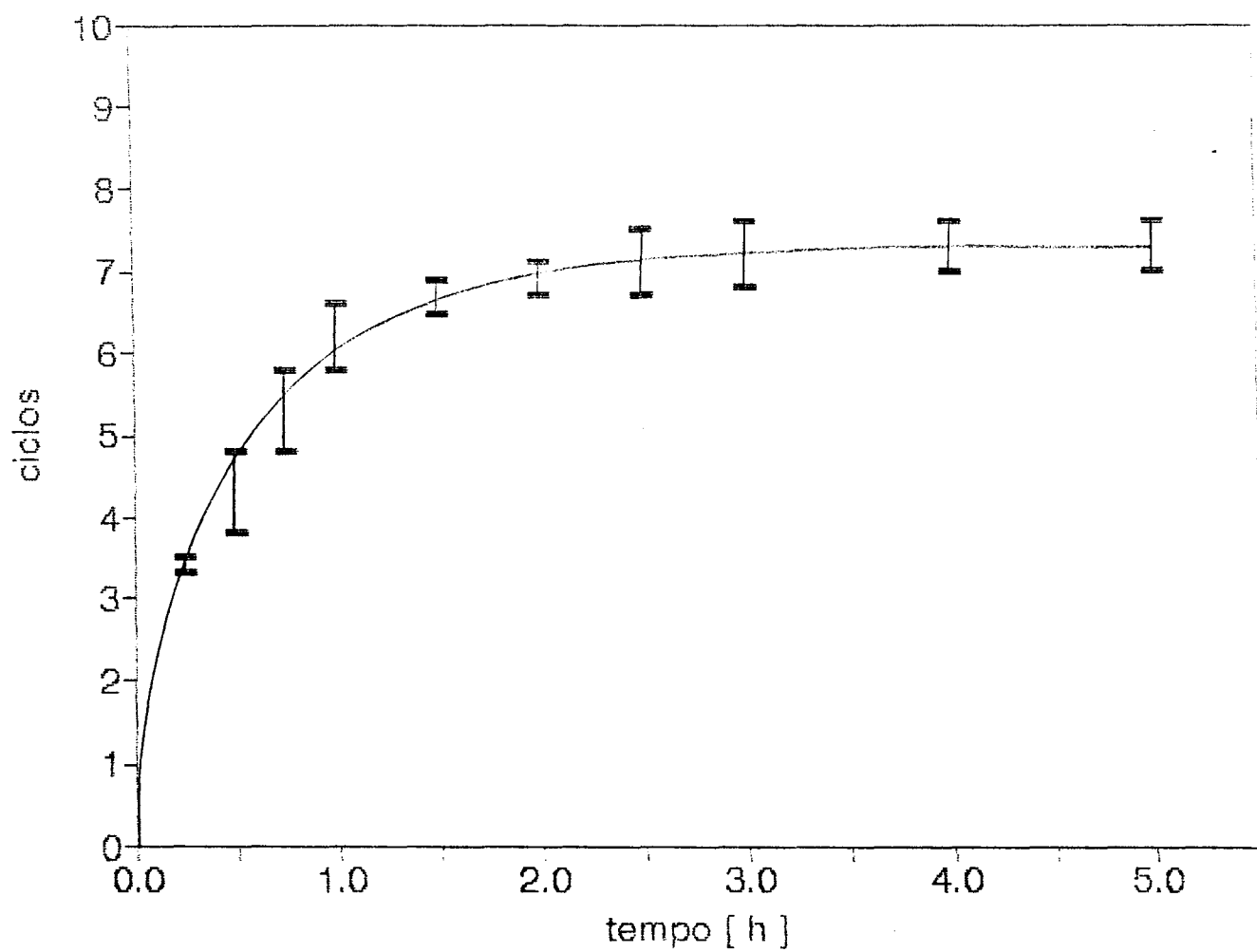


Figura 17: Variação do número de rotação com o tempo para o sistema catalítico  $WCl_6-SnMe_4$ .

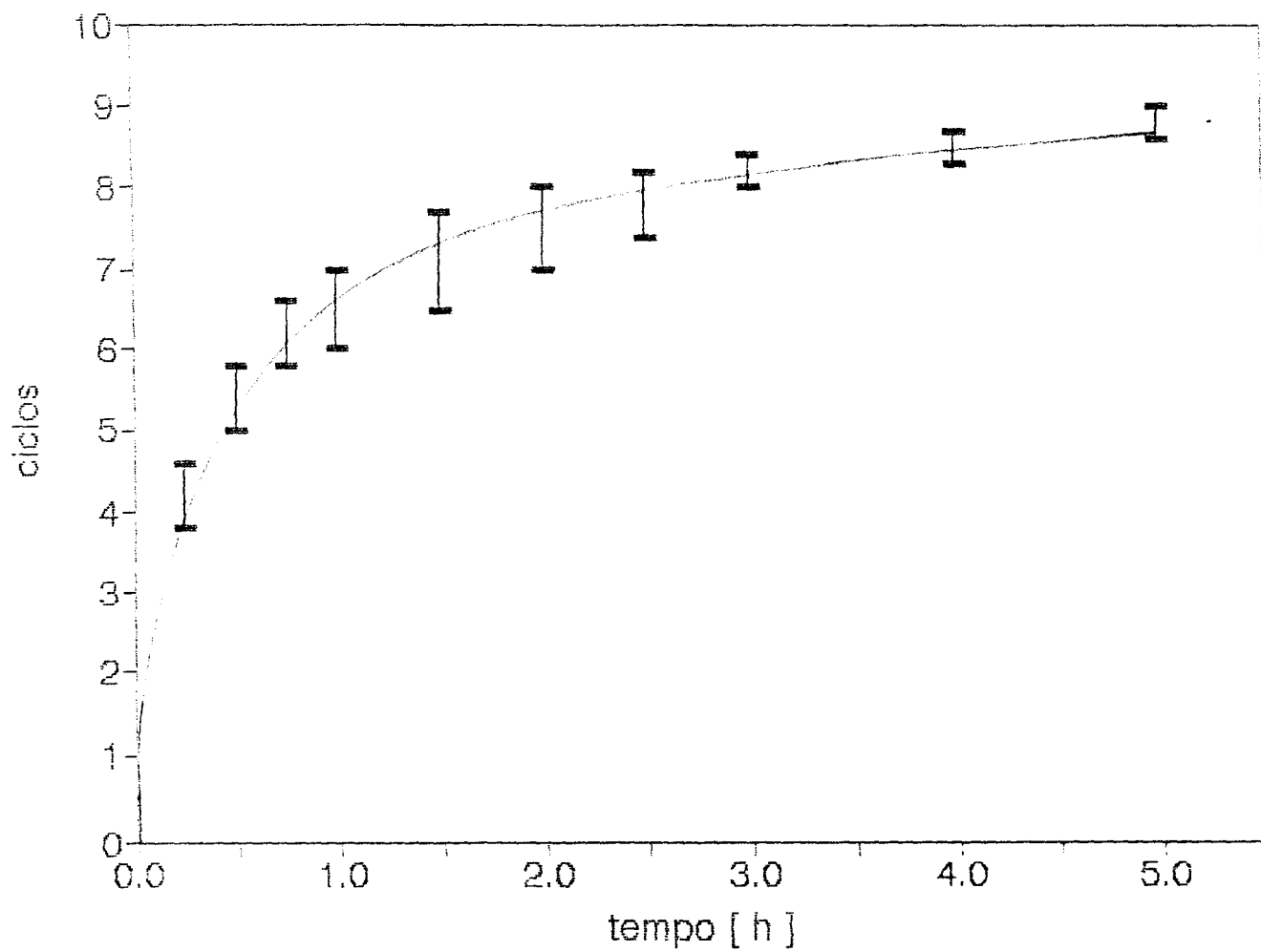


Figura 18: Variação do número de rotação com o tempo para o sistema catalítico  $WCl_6-Ph_2SiH_2$ .



Tabela 7: Variação da frequência de rotação com o tempo para os diversos sistemas catalíticos estudados

sistema	PMHS				SnMe <sub>4</sub>				Ph <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>			
	média				média				média			
0,25	12,0	15,5	14,5	14,0±1,8	14,0	13,0	13,0	13,3±0,6	17,5	15,5	16,5±1,4	
0,50	9,8	10,3	9,8	10,0±0,3	9,5	7,5	8,5	8,5±1,0	11,3	10,3	10,8±0,7	
0,75	6,8	7,8	7,3	7,3±0,5	7,8	6,5	6,8	7,0±0,7	8,5	7,8	8,2±0,5	
1,00	6,0	6,1	6,0	6,0±0,1	6,5	5,8	6,3	6,2±0,4	6,8	6,1	6,5±0,5	
1,50	4,4	4,4	4,4	4,4±0,0	4,5	4,3	4,6	4,5±0,2	5,0	4,4	4,7±0,4	
2,00	3,4	3,6	3,4	3,5±0,1	3,5	3,3	3,5	3,4±0,1	3,9	3,6	3,8±0,2	
2,50	2,8	3,0	3,1	3,0±0,2	2,9	2,7	3,0	2,9±0,2	3,2	3,0	3,1±0,1	
3,00	2,5	2,7	2,6	2,6±0,1	2,5	2,3	2,5	2,4±0,1	2,8	2,7	2,8±0,1	
4,00	1,8	2,1	2,0	2,0±0,2	1,8	1,8	1,9	1,8±0,1	2,2	2,1	2,2±0,1	
5,00	1,5	1,7	1,6	1,6±0,1	1,5	1,4	1,5	1,5±0,1	1,8	1,8	1,8±0,0	

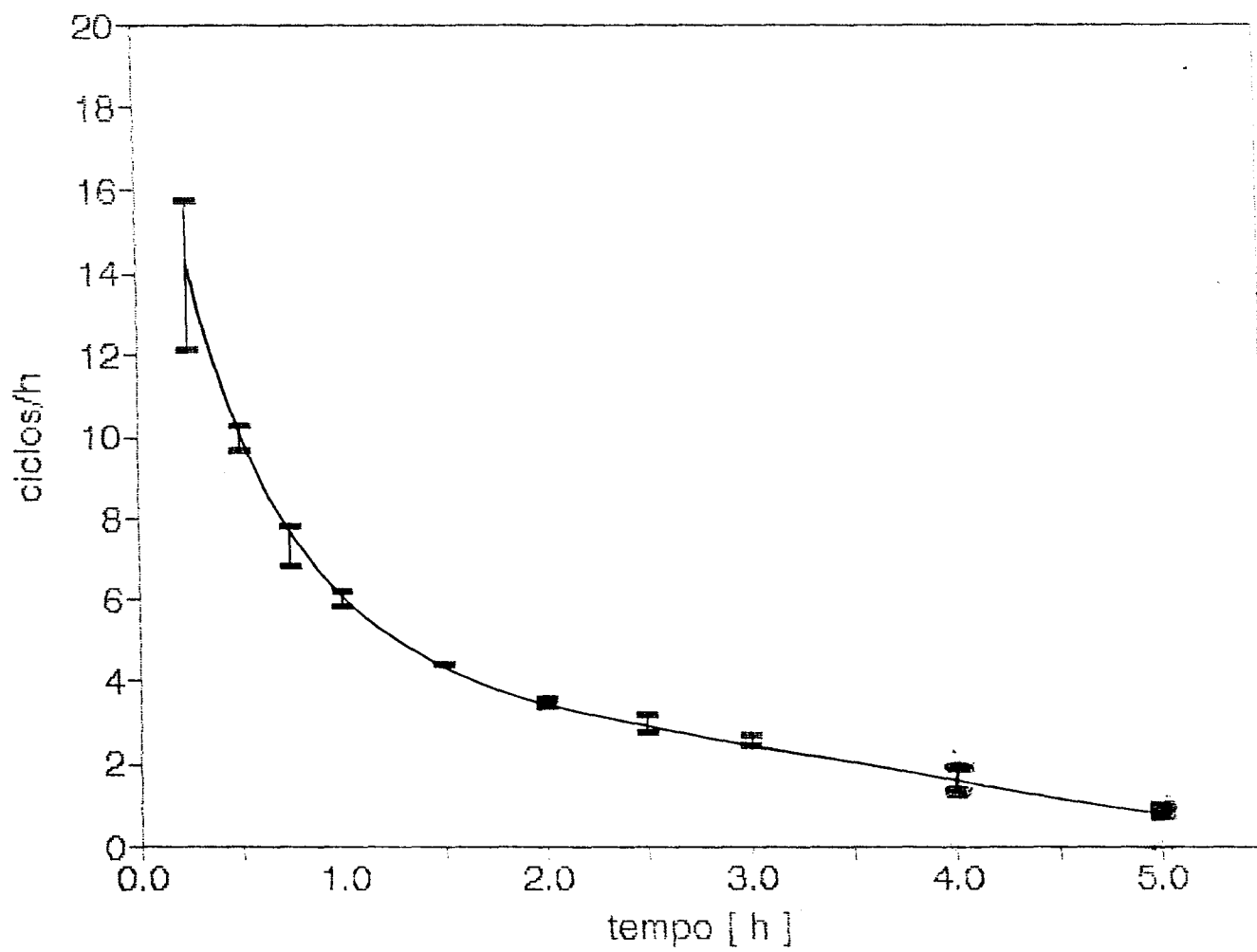


Figura 19: Variação da frequência de rotação com o tempo para o sistema catalítico WCl<sub>6</sub>-PMHS.

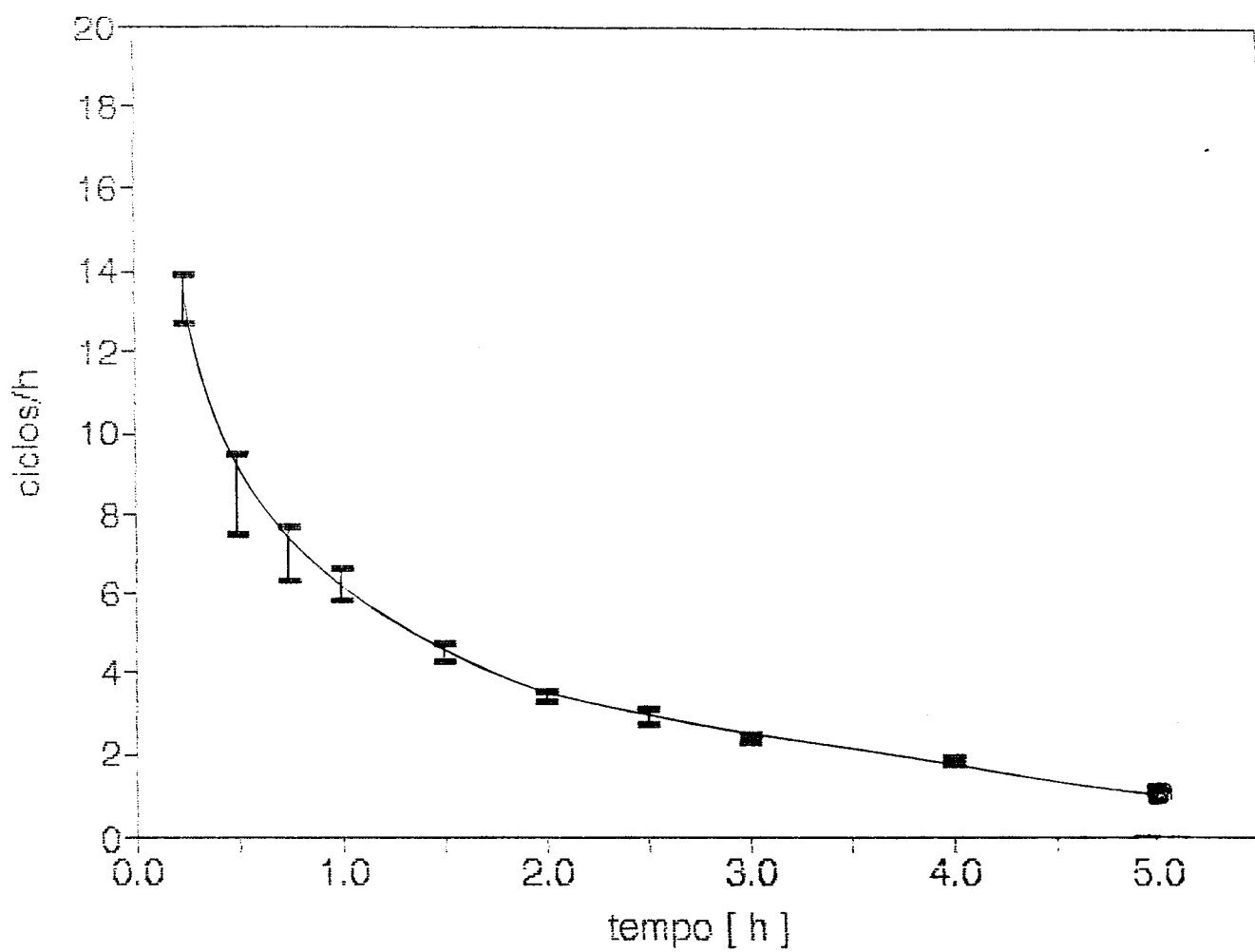


Figura 20: Variação da frequência de rotação com o tempo para o sistema catalítico  $WCl_6-SnMe_4$ .

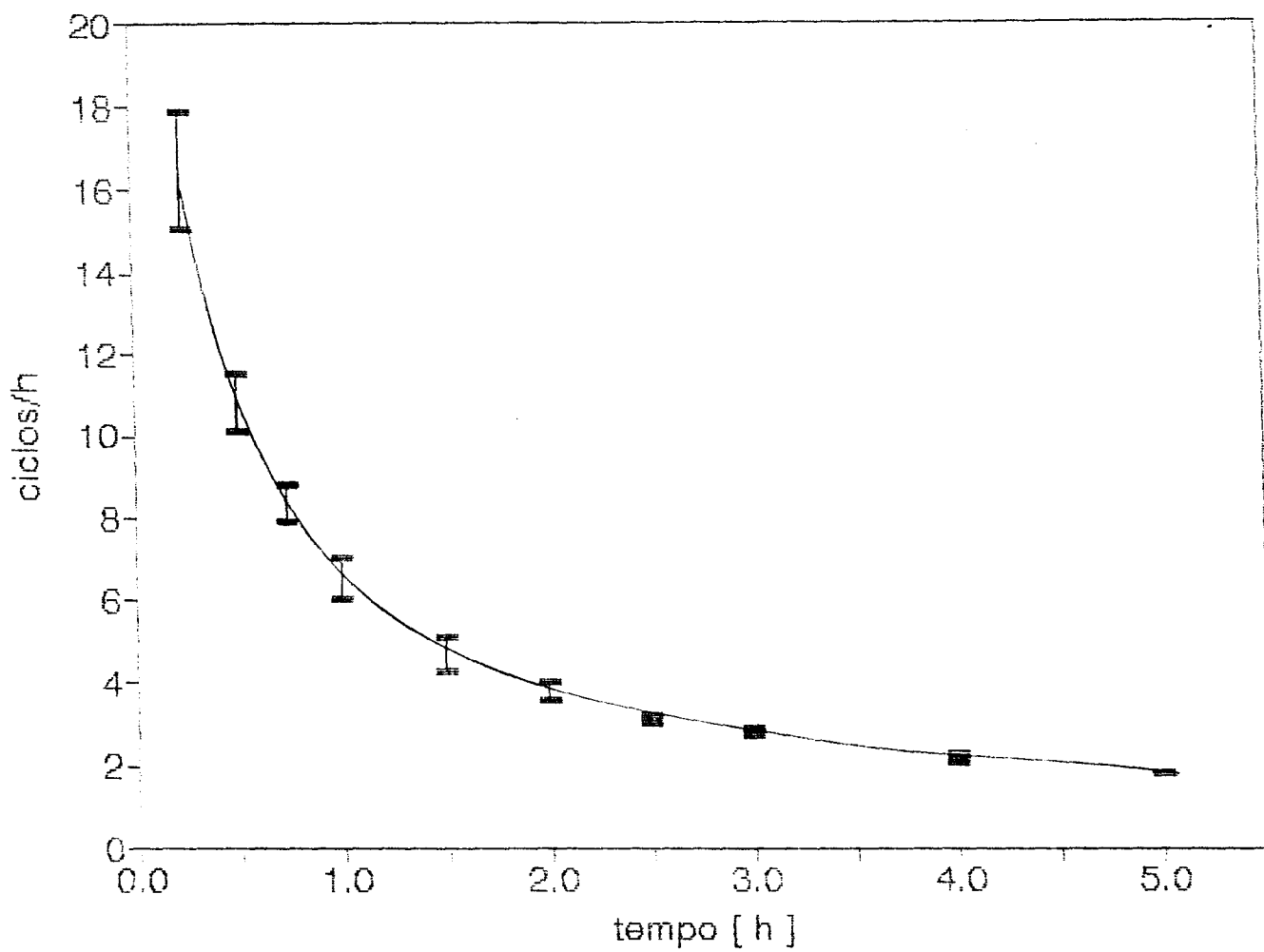


Figura 21: Variação da frequência de rotação com o tempo para o sistema catalítico  $WCl_6-Ph_2SiH_2$ .

Tabela 8: Variação da atividade com o tempo para os diversos sistemas catalíticos estudados

sistema	PMHS			SnMe <sub>4</sub>			Ph <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>				
	média			média			média				
0,25	96	124	116	112±14	112	104	104	107± 5	140	124	132±11
0,50	60	40	40	47±12	40	16	32	29±12	40	40	40± 0
0,75	8	24	20	17± 8	36	36	28	33± 5	24	24	24± 0
1,00	28	8	16	17±10	20	28	36	28± 8	12	8	10± 3
1,50	10	8	10	9± 1	4	12	10	9± 4	12	8	10± 3
2,00	2	8	2	4± 4	4	2	2	3± 1	4	8	6± 3
2,50	4	6	16	9± 6	4	0	6	3± 3	4	6	5± 1
3,00	6	8	0	5± 4	2	2	2	2± 0	4	8	6± 3
4,00	0	2	1	1± 1	0	2	0	1± 1	3	2	3± 1
5,00	0	3	1	1± 2	0	1	0	0± 1	2	3	3± 1

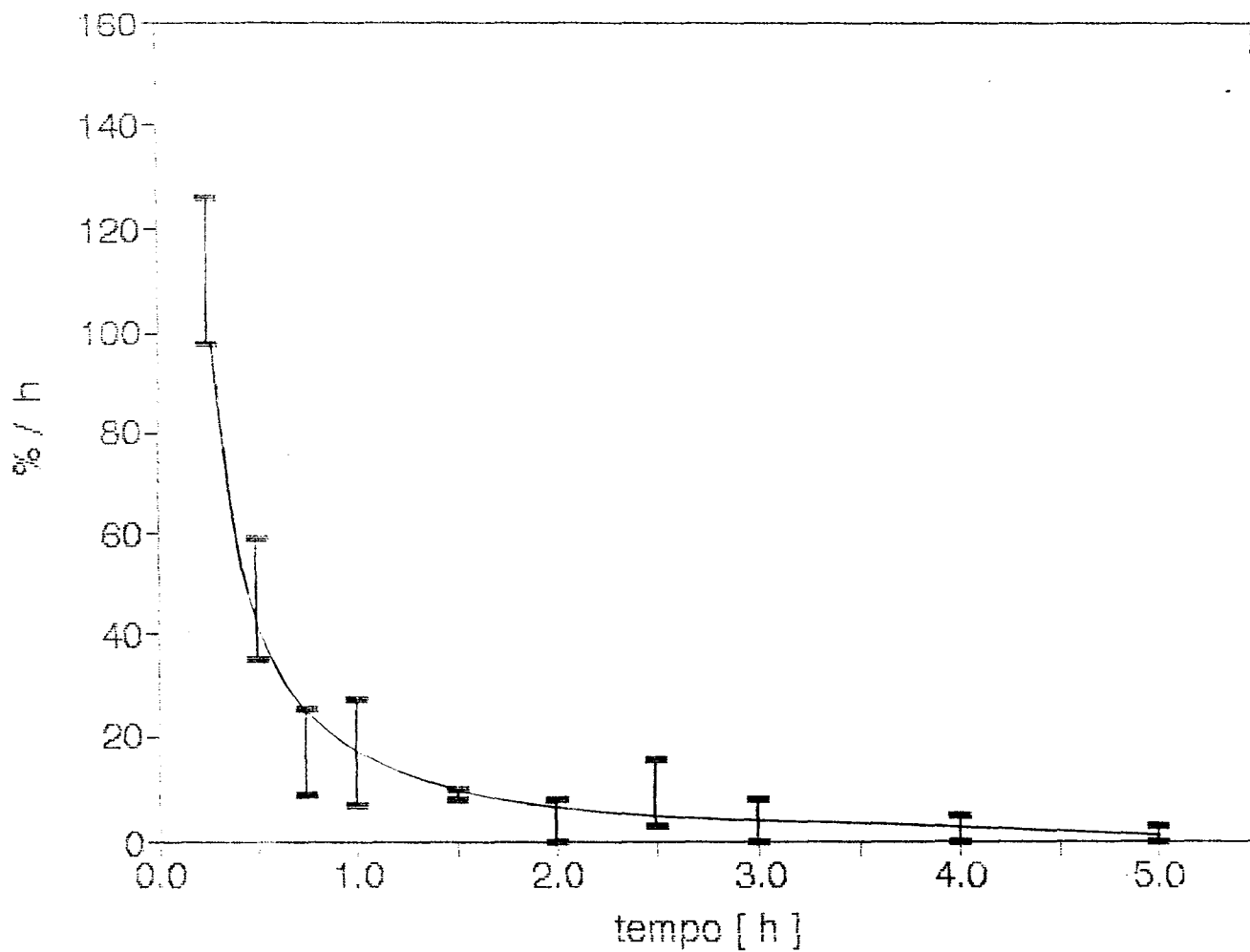


Figura 22: Variação da atividade com o tempo para o sistema catalítico  $WCl_6$ -PMHS.

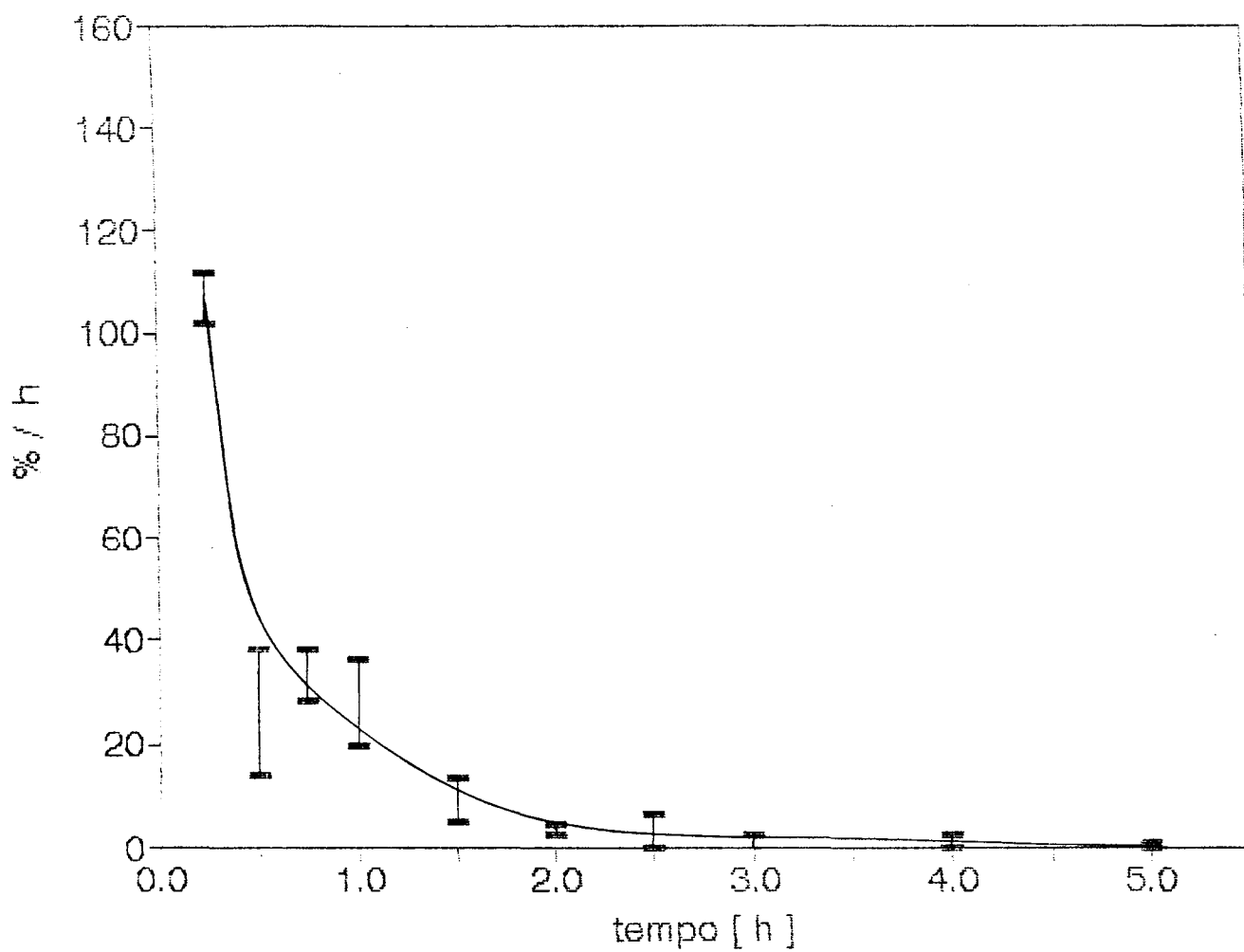


Figura 23: Variação da atividade com o tempo para o sistema catalítico  $WCl_6-SnMe_4$ .

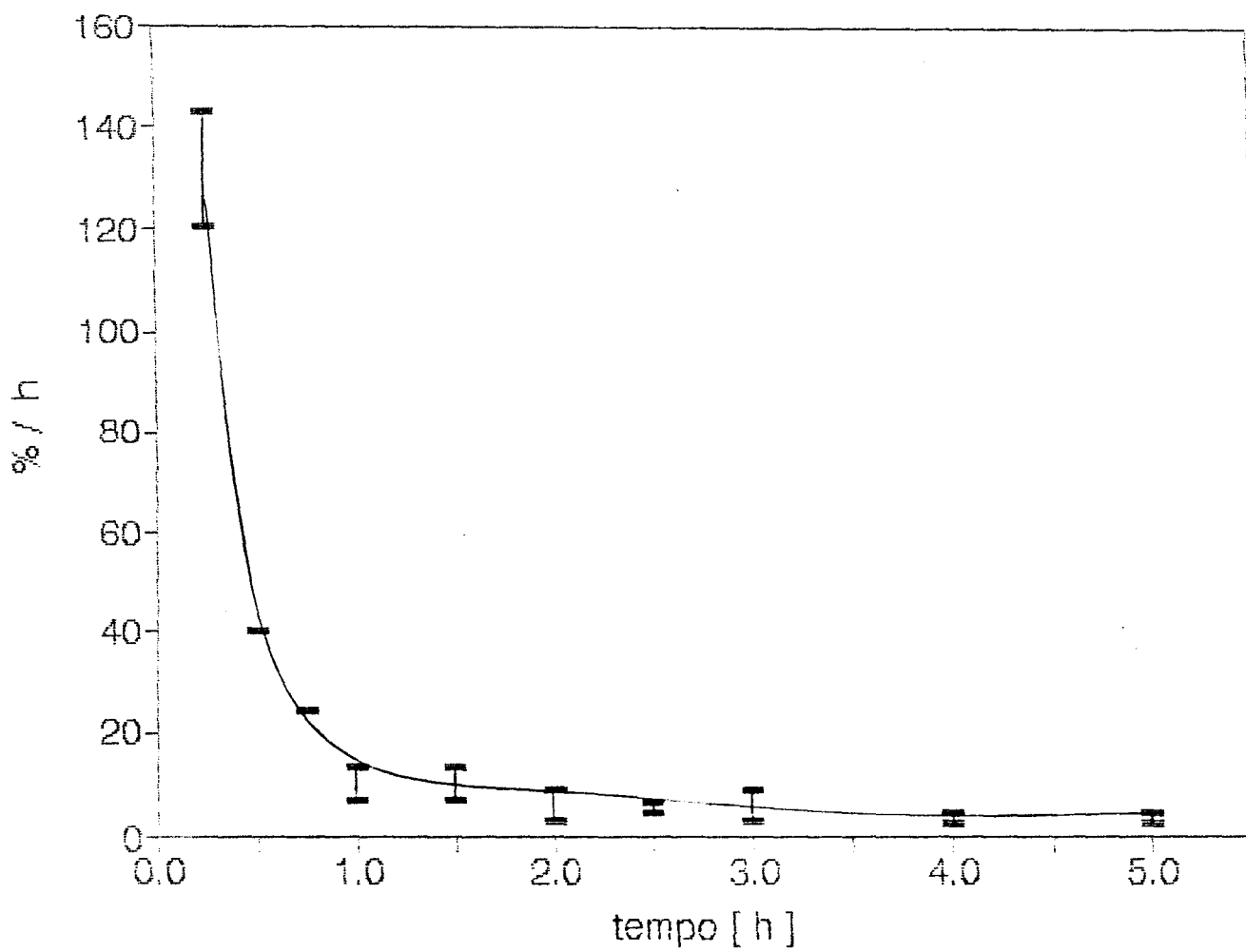


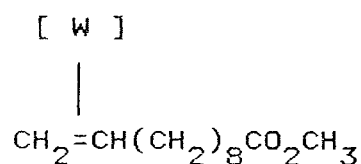
Figura 24: Variação da atividade com o tempo para o sistema catalítico  $WCl_6-Ph_2SiH_2$ .



polares presentes [1,15,20,22,36,37,38,42,43,44,45,46,47], uma vez que os reatantes foram inicialmente purificados, e repete-se no caso do sistema cocatalisado por PMHS.

#### 4.4.4. Espectros de Infravermelho

Otton e colaboradores [55] observaram a coordenação do pentenoato de etila ao  $WCl_6$  através da ligação olefínica (uma nova absorção no IV a  $1610\text{ cm}^{-1}$ ) e através da ligação carbonílica (nova absorção a  $1655\text{ cm}^{-1}$ ). Neste trabalho, o monitoramento da reação por IV permitiu observar um ombro vizinho ao estiramento C=C (em  $1636\text{ cm}^{-1}$ ), cerca de  $20\text{ cm}^{-1}$  abaixo deste, como pode ser visto na figura 25. Este ombro foi interpretado como sendo uma banda da olefina coordenada ao metal de acordo com o ciclo catalítico anteriormente proposto:



A observação da banda relativa à carbonila coordenada não pôde ser assegurada como no caso de Otton *et alii* [55], pois ambos, éster e diéster, têm a banda relativa ao estiramento C=O larga e com ombros. Apesar disto, os ombros vizinhos ao estiramento da carbonila no espectro de amostras reacionais são mais visíveis do os que aparecem no éster e no diéster isoladamente.

A formação do composto oxo, sugerido por Rappé e Goddard

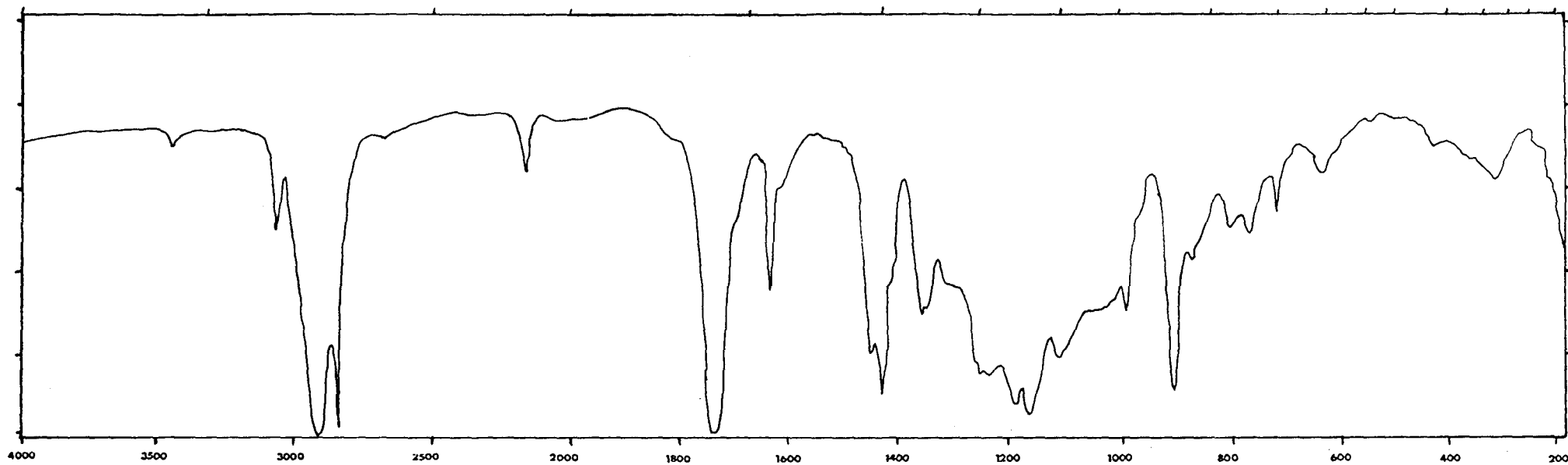
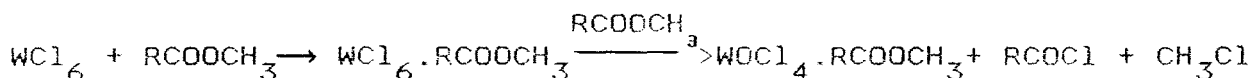


Figura 25: Espectro de IV da reação (undecilenato de metila + PMHS +  $WCl_6$ ). Filme líquido em célula de CsI.

[99], observada para o undecilenato de metila por Balcar *et alii* [124] (através de espectroscopia de IV) a  $1010\text{ cm}^{-1}$ , não pôde ser observada, devido ao PMHS apresentar forte absorção nessa região (figura 26), causada por estiramentos Si-O-Si [136], e encobrir essa banda, se porventura presente.

Balcar *et alii* [109,124] sugeriram a formação desse composto oxo por abstração de oxigênio do éster pelo  $\text{WCl}_6$ :



Desta maneira, o  $\text{WOCl}_4$  seria o verdadeiro precursor do metal-carbeno, o que justificaria o resultado obtido por van Roosmalen *et alii* [110], em que a atividade do  $\text{WCl}_6$  foi paralela a do  $\text{WOCl}_4$ . Entretanto, nas condições deste trabalho não foi possível observar a formação daqueles produtos organoclorados.

Também a evolução de HCl sugere que a espécie  $\text{WCl}_6 \cdot \text{RCO}_2\text{CH}_3$  não se forma neste caso.

Levisalles *et alii* [50] observaram, para o sistema  $\text{WCl}_6\text{-Ph}_2\text{SiH}_2$ , a adição ao tungstênio de hidreto e do grupo  $\text{Ph}_2(\text{H})\text{Si}$ , com a formação de  $\text{Ph}_2\text{SiHCl}$ , mas não chegaram nenhuma conclusão sobre o papel do silano, que poderia ser somente o de reduzir o  $\text{WCl}_6$  ou de formar um complexo silileno. Esse resultado, aliado ao fato de se ter observado a evolução de HCl, e de ser a alquilação seguida de  $\alpha$ -abstração de hidrogênio a maneira mais comum de se chegar a metais-carbenos [70,86,89,91,100,112], leva a propor-se neste trabalho o seguinte mecanismo para a iniciação:

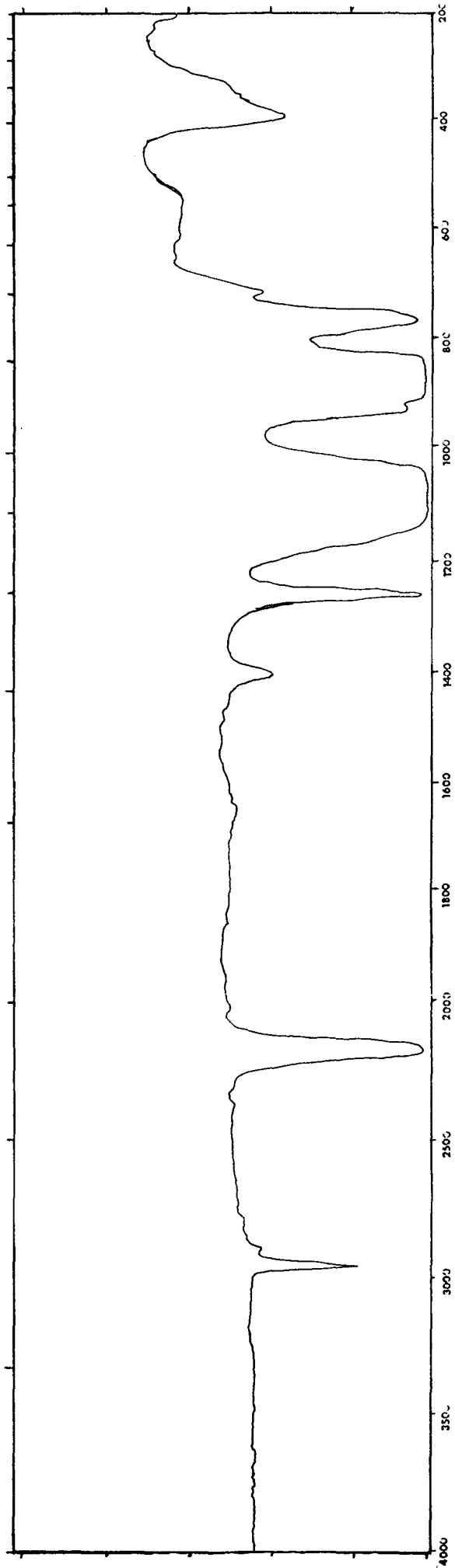
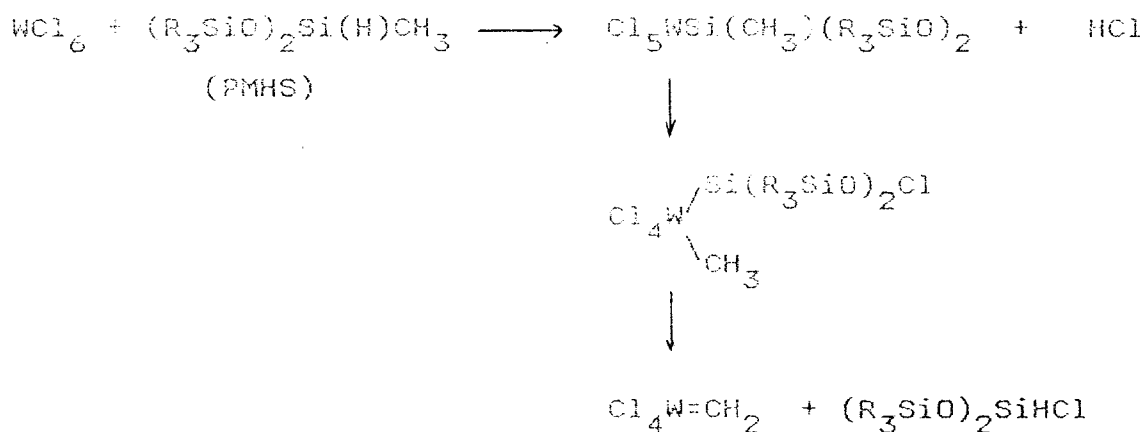


Figura 26: Espectro de IV do PMHS. Filme líquido em célula de CsI.



O primeiro e o terceiro passos da iniciação proposta podem ocorrer via transferência de hidreto ao tungstênio, já que se sabe que esse metal suporta oito ligantes [78].

O composto de silício formado no mecanismo de iniciação, proposto neste trabalho, é análogo ao encontrado por Levisalles [50], e o metal-carbeno formado seria o iniciador do ciclo, conhecido a partir da formação do primeiro metal-carbeno. Essa iniciação é uma proposta e necessita de maiores estudos para ser confirmada ou contestada. A possibilidade de formação do primeiro metal-carbeno via um composto  $\pi$ -alílico é menos provável, devido a não se ter encontrado o éster  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{CH}_3$ , que seria formado desta maneira. De modo análogo, a iniciação através de um complexo metal-silileno, proposta por Levisalles [50], não parece provável, pois a rota para atingi-lo envolveria uma série de passos, não sendo esse dado coerente com a alta velocidade inicial da reação. Estudos mais aprofundados sobre mecanismos da reação são necessários, pois a quantidade de trabalhos publicados nesse campo não é a desejada, talvez por tradição, uma vez que a reação foi descoberta na indústria, e as pesquisas foram na

maioria das vezes dirigidas no sentido de otimizar sistemas catalíticos conhecidos, encontrar outros e estender reações-modelo para a síntese de outros produtos de grande interesse industrial. Além disso, é necessário entender o que acontece com o catalisador até formar a espécie ativa, e o que acontece com esta depois de formada, para se poder atacar o problema da reprodutibilidade dos sistemas catalíticos conhecidos.

#### 4.4.5. Outros Sistemas Catalíticos Estudados

Levisalles *et alii* [50] sugeriram que a ligação Si-H em um silano era a condição necessária para que ele pudesse ser efetivo como cocatalisador de metátese. Essa hipótese foi testada neste trabalho: polidimetilsilano  $((\text{Me}_2\text{Si})_n)$  e octafenilciclotetrasilano  $(\text{Ph}_2\text{Si})_4$  foram utilizados como cocatalisadores e não apresentaram atividade. Por outro lado, quando o polimetilsilano  $((\text{MeSiH})_n)$  foi utilizado na proporção de 3:1 (Si-H/W), observou-se 16% de conversão após 5 horas de reação. Desta maneira, a presença da ligação Si-H foi confirmada neste trabalho, apesar de recentemente terem sido relatados casos de silanos como 1,1,3,3-tetrametil-1,3-disilaciclobutano [64] e ciclo  $\text{Si}_6\text{Me}_{12}$  e  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{SiMe}_2)_2\text{SiMe}_3$  [126] que, apesar da ausência de hidrogênio ligado ao silício, apresentaram atividade para olefinas funcionalizadas como nitrilas e ésteres (o primeiro caso) ou não funcionalizadas como o 5-deceno (os outros dois silanos).

## 5. CONCLUSÕES

Foi constatado que o novo sistema catalítico  $WCl_6$ -PMHS, estudado pela primeira vez neste trabalho, tem eficiência bastante semelhante a alguns sistemas descritos na literatura, apresentando como vantagens o seu custo, muitas vezes inferior ao dos outros sistemas, e a sua facilidade de utilização, por ser o PMHS um líquido não volátil e não tóxico.

Foi verificado que o sistema necessita da presença tanto de catalisador quanto de cocatalisador para ser ativo.

A presença de impurezas, como traços de ar, não impede a reação, mas afeta a reprodutibilidade dos resultados. Esse resultado, conhecido para os sistemas comumente estudados, repete-se no caso do PMHS, sendo então necessário trabalhar em condições de rigorosa exclusão de ar e com uma boa purificação dos reagentes a serem utilizados.

Por estudos de infravermelho, obtiveram-se evidências da coordenação da olefina ao metal, indicando mais uma vez que a reação se dá através da formação de um intermediário metalociclobutano.

Através da análise dos produtos secundários da reação, e por analogia com rotas descritas na literatura para a formação de metais-carbenos, foi feita uma proposta sobre o papel do cocatalisador na geração do primeiro metal-carbeno.

A necessidade da presença da ligação Si-H em um silano para

que esse tipo de composto seja efetivo como cocatalisador foi também confirmada através do estudo comparativo dos sistemas cocatalisados por outros polímeros de silício.



## 6. BIBLIOGRAFIA

1. E.D. Cooper, R.L. Banks, *Olefin Production Through Metathesis Chemistry*, "Phillips Olefin Conversion Technology Review" (1985).
2. R.L. Banks, *CHEMTECH*, 9 (Agosto), 494 (1979).
3. R.L. Banks, *Heterogeneous Catalysis*, 403 (1983).
4. N. Calderon, H.Y. Chen, K.W. Scott, *Tetrahedron Letters*, 34, 3327 (1967).
5. R.L. Banks, G.C. Bailey, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, 3, 170 (1964).
6. E.F.G. Woerlee, R.H.A. Bosma, J.M.M. van Eijl, J.C. Mol, *App. Catalysis*, 10, 219 (1984).
7. L.F. Heckelsberg, R.L. Banks, G.C. Bailey, *J. Catalysis*, 13, 99 (1969).
8. P.R. Marshall, B.J. Ridgewell, *Eur. Polym. J.*, 5, 29 (1969).
9. E. Wasserman, D.A. Ben-Efraim, R. Wolovsky, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (12), 3286 (1968).

10. H. Hocker, F.R. Jones, *Makromol. Chem.*, 161, 251 (1972).
11. N. Calderon, *Acc. Chem. Res.*, 5, 127 (1972).
12. N. Calderon, M.C. Morris, *J. Polym. Sci., Part A-2*, 5, 1283 (1967).
13. G. Dall'Asta, G. Motroni, *Eur. Polym. J.*, 7, 707 (1971).
14. J. Katz, J. McGinnis, C. Altus, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (2), 606 (1976).
15. C. Boelhouwer, J.C. Mol, *Prog. Lipid Res.*, 24, 243 (1985).
16. K.W. Scott, N. Calderon, *Adv. Chem. Ser.*, (Am. Chem. Soc.), 91, 399 (1969).
17. H.L. Frisch, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (18), 3789 (1961).
18. R. Wolovsky, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (7), 2133 (1970).
19. D.A. Ben-Efraim, C. Batich, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (7), 2132 (1970).
20. J.P. Collman, L.S. Hegedus, J.R. Norton, R.G. Finke, "Principles and Applications of Organotransition Metal

Chemistry", University Science Books, Mill Valley (1987).

21. E.A. Ofstead, J.P. Lawrence, M.L. Senyck, N. Calderon, J. Mol. Catal., 8, 227 (1980).

22. J.C. Mol, *Catalytic Metathesis of Alkenes*, "Catalysis-Science and Technology", vol. 8, Edited by J.R. Anderson and M. Boudart, Springer-Verlag, Berlin (1987).

23. R.F. Ohm, *CHEMTECH*, 10 (March), 183 (1980).

24. W.J. Feast, B. Wilson, J. Mol. Catal., 8, 277 (1980).

25. S. Devarajan, D.R. Walton, G.G. Leigh, J. Organometal. Chem., 181, 99 (1979).

26. A. Mortreux, F. Petit, M. Blanchard, J. Mol. Catal., 8, 97 (1980).

27. J.H. Wengrovius, J. Sancho, R.R. Schrock, J. Am. Chem. Soc., 103 (13), 3932 (1981).

28. A. Bencheick, M. Petit, A. Mortreux, F. Petit, J. Mol. Catal., 15, 93 (1982).

29. A. Mortreux, J.C. Delgrange, M. Blanchard, B. Lubochinsky, J. Mol. Catal., 2, 73 (1977).

30. T. Masuda, T. Higashimura, *Macromolecules*, 12 (1), 9 (1979).
31. J.A.K. Du Plessis, H.C.M. Vosloo, *J. Mol. Catal.*, 65, 51 (1991).
32. A. Morteux, N. Dy, M. Blanchard, *J. Mol. Catal.*, 1, 101 (1975/76).
33. S. Matsumoto, K. Komatsu, K. Igarashi, *Polym. Prepr.*, 18, 110 (1977).
34. B.M. Trost, M.K. Trost. *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (5), 1850 (1991).
35. R. Nakamura, S. Matsumoto, E. Echigoya, *Chem. Lett.*, 1019 (1976).
36. R.L. Banks, *J. Mol. Catal.*, 8, 269 (1980).
37. J.C. Mol, *CHEMTECH*, 13 (Abril), 250 (1983).
38. R.H.A. Bosma, G.C.N. van den Aardweg, J.C. Mol, *J. Organometal. Chem.*, 255, 159 (1983).
39. J.C. Mol, *J. Mol. Catal.*, 65, 145 (1991).
40. R. Nakamura, S. Fukuhara, S. Matsumoto, K. Komatsu, *Chem.*

Lett., 253 (1976).

41. J.C. Mol, E.F.G. Woerlee, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 330 (1979).

42. R.L. Banks, D.S. Banasiak, P.S. Hudson, J.R. Norell, *J. Mol. Catal.*, 15, 21 (1982).

43. D.G. Daly, M.A. McKervey, *Tetrahedron Letters*, 23 (29), 2997 (1982).

44. J.C. Mol, *J. Mol. Catal.*, 15, 35 (1982).

45. C. Boelhouwer, J.C. Mol, *JAOCS*, 61 (2), 425 (1984).

46. G.T. Crisp, M.P. Collis, *Aust. J. Chem.*, 41, 935 (1988).

47. R.L. Banks, *Olefin Metathesis*, "Catalysis", vol. 4, pag. 100, Edited by C. Kemball, D.A. Dowden, The Royal Society of Chemistry, London (1981).

48. E. Verkuijlen, *J. Mol. Catal.*, 8, 107 (1980).

49. H. Balcar, A. Dosedlová, V. Hanus, L. Petrusova, B. Matyska, *Collec. Czech. Chem. Commun.*, 49, 1736 (1983).

50. J. Levisalles, H. Rudler, D. Cuzin, T Rull, *J. Mol. Catal.*,

26, 231 (1984).

51. P.B. van Dam, M.C. Mittelmeijer, C. Boelhouwer, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1221 (1972).

52. P.B. van Dam, M.C. Mittelmeijer, C. Boelhouwer, *JAACS*, 51 (9), 389 (1974).

53. S. Warwel, N. Doering, F.J. Biermanns, *Fett. Wiss. Technol.*, 89 (9), 335 (1987).

54. E. Verkuijlen, F. Kapteijn, J.C. Mol, C. Boelhouwer, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 198 (1977).

55. J. Otton, Y. Colleuille, J. Varagnat, *J. Mol. Catal.*, 8, 313 (1980).

56. J. Levisalles, H. Rudler, D. Villemin, *J. Organometal. Chem.*, 164, 251 (1979).

57. A. Yamamoto, "Organotransition Metal Chemistry", Jonh Wiley & Sons, New York (1986).

58. S. Warwel, A. Deckers, *Tenside, Surfactants, Deterg.*, 26 (4), 252 (1989).

59. D. Villemin, *Tetrahedron Letters*, 21 (18), 1715 (1980).

60. J.P. Laval, A. Lattes, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 502 (1977).
61. D.J. Cardin, B. Cetinkaya, M.F. Lappert, *Chem. Rev.*, 5, 545 (1972).
62. C. Edwige, A. Lattes, J.P. Laval, R. Mutin, J.M. Basset, R. Nougier, *J. Mol. Catal.*, 8, 297 (1980).
63. R.H. Bosma, G.C.N. van den Aardweg, J.C. Mol, *J. Organomet. Chem.*, 280, 115 (1985).
64. N.B. Bepalova, M.A. Bovina, *Bull. Acad. Sci USSR, Div. Chem. Sci.*, 39 (1), Part 2, 156 (1990).
65. R.A. Fridman, A.N. Bashkirov, L.G. Liberov, S.M. Nosakova, R.M. Verbovetskaya, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 234 (6), 1354 (1977).
66. B. Marciniac, J. Gulinski, *J. Organometall. Chem.*, 266, C19 (1984).
67. S. Warwel, N. Doering, A. Deckers, *Fett. Wiss. Technol.*, 90 (4), 125 (1988).
68. Z. Foltynowicz, B. Marciniac, C. Pietnaszuk, *J. Mol. Catal.*, 65, 113 (1991).

69. D. Villemin, P. Cadiot, *Tetrahedron Letters*, 23 (49), 5139 (1982).
70. J.M. Basset, M. Leconte, *CHEMTECH*, 10 (Dezembro), 762 (1980).
71. J.C. Mol, J.A. Moulijn, C. Boelhouwer, *Chem. Comm.*, 633 (1968).
72. A. Clark, C. Cook, *J. Catalysis*, 15, 420 (1969).
73. N. Calderon, E. Ofstead, J.P. Ward, W.A. Judy, K.W. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (15), 4133 (1968).
74. G. Dall'Asta, *Makromol. Chem.*, 154, 1 (1972).
75. C.P.C. Bradshaw, E.J. Howman, L. Turner, *J. Catalysis*, 7, 269 (1967).
76. J.L. Wang, H.R. Menapace, *J. Org. Chem.*, 33 (10), 3794 (1968).
77. W. Hughes, *Chem. Comm.*, 431 (1969).
78. W.B. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (3), 532 (1970).
79. V.M. Kothari, J.J. Tazuma, *J. Org. Chem.*, 36, (20), 2951 (1971).



80. E.A. Zuech, W.B. Hughes, D.H. Kubicek, E.T. Kittleman, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (3), 528 (1970).
81. F. Pennella, R.L. Banks, *J. Catalysis*, 31, 304 (1973).
82. G.S. Lewandos, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (25), 7087 (1971).
83. G.S. Lewandos, R. Pettit, *Tetrahedron Letters*, 11, 789 (1971).
84. R.H. Grubbs, T.K. Brunck, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (7), 2538 (1972).
85. C.G. Bielefeld, H.A. Eick, R.H. Grubbs, *Inorg. Chem.*, 12 (9), 2166 (1973).
86. E.L. Muetterties, *Inorg. Chem.*, 14 (4), 951 (1975).
87. J.L. Hérisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.*, 141, 161 (1970).
88. C.P. Casey, T.J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (25), 7808 (1974).
89. N. Calderon, E.A. Ofstead, W.A. Judy, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 15, 401 (1976).

90. C.P. Casey, S.W. Polichnowski, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (18), 6097 (1977).
91. F.N. Tebbe, G.W. Parshall, G.S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (11), 3611 (1978).
92. T.J. Katz, J. McGinnis, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (6), 1592 (1975).
93. B.A. Dolgoplosk, *J. Mol. Catal.*, 15, 193 (1982).
94. C.P. Casey, T.J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (17), 5833 (1973).
95. J. McGinnis, T.J. Katz, S. Hurwitz, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (2), 605 (1976).
96. R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (22), 6577 (1975).
97. F.N. Tebbe, G.W. Parshall, D.W. Ovenall, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (17), 5074 (1979).
98. C.P. Casey, A.L. Shusterman, *J. Mol. Catal.*, 8, 1 (1980).
99. A.K. Rappé, W.A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (2), 448 (1982).

100. R.H. Grubbs, C.R. Hoppin. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 634 (1977).
101. G.J.A. Adam, S.G. Davies, K.A. Ford, M. Ephritikhine, P.F. Todd, M.L.H. Green, *J. Mol. Catal.*, 8, 15 (1980).
102. A.A. Olsthoorn, J.A. Moulijn, *J. Mol. Catal.*, 8, 147 (1980).
103. R.H. Grubbs, S.J. Swetnick, *J. Mol. Catal.*, 8, 25 (1980).
104. B.N. Shelimov, I.V. Elev, V.B. Kazansky, *J. Mol. Catal.*, 46, 187 (1988).
105. D.M. Adams, J. Chatt, R.G. Guy, N. Sheppard, *J. Chem. Soc.*, 738 (1961).
106. J.M. Basset, J.L. Bilhou, R. Mutin, A. Theolier, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (25), 7376 (1975).
107. M.T. Mocella, R. Rovner, E.L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (15), 4689 (1976).
108. M.T. Mocella, M.A. Busch, E.L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (5), 1283 (1976).
109. H. Balcar, A. Dosedlová, B. Matyska, *J. Mol. Catal.*, 41, 367 (1987).

110. A.J. van Roosmalen, K. Polder, J.C. Mol, *J. Mol. Catal.*, 8, 185 (1980).
111. F. Garnier, P. Krausz, *J. Mol. Catal.*, 8, 91 (1980).
112. R. Thomas, J.A. Moulijn, *J. Mol. Catal.*, 15, 157 (1982).
113. N. Taghizadeh, F. Quignard, M. Leconte, J.M. Basset, C. Larroche, J.P. Laval, A. Lattes, *J. Mol. Catal.*, 15, 219 (1982).
114. F. Kapteijn, J.C. Mol, *J. Chem. Soc., Faraday Trans I*, 78 (8), 2583 (1982).
115. J.L. Bilhou, J.M. Basset, R. Mutin, W.F. Graydon, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (12), 4083 (1977).
116. M. Leconte, J.M. Basset, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (24), 7296 (1979).
117. M. Leconte, J.L. Bilhou, W. Reimann, J.M. Basset, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 341 (1978).
118. T.J. Katz, W.H. Hersh, *Tetrahedron Letters*, 6, 585 (1977).
119. F. Quignard, M. Leconte, J.M. Basset, *J. Mol. Catal.*, 36, 13 (1986).

120. E.L. Muetterties, M.A. Busch, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 754 (1974).
121. V.I. Bykov, T.A. Butenko, E.Sh. Finkel'shtein, *Bull. Acad. Sci USSR, Div. Chem. Sci.*, 39 (1), Part 2, 151 (1990).
122. R. Baker, M.J. Crimmin, *Tetrahedron Letters*, 5, 441 (1977).
123. H. Balcar, A. Dosedlová, L. Petrusova, B. Matyska, *Czech CS* 253,761 (Cl. C07C69/593) (1984); *Chem. Abst.* 110:214168z (1989).
124. H. Balcar, A. Dosedlová, B. Matyska, *Collec. Czech. Chem. Commun.*, 51, 753 (1986).
125. J. Tsuji, S. Hashiguchi, *Tetrahedron Letters*, 21 (31), 2955 (1980).
126. N.B. Bepalova, A.V. Popov, M.A. Bovina, O.V. Kuz'min, V.M. Vdvovin, *J. Gen. Chem. USSR*, 57 (12), 2478 (1987).
127. I.M. Baibich, H. Rudler, 5<sup>o</sup> Seminário Brasileiro de Catálise, Guarujá (SP) (1989).
128. R.L. Banks, S.G. Kukes, *J. Mol. Catal.*, 28, 117 (1985).
129. B. Reuben, H. Wittcoff, *J. Chem. Educ.*, 65 (7), 605 (1988).

130. C. Boelhouwer, *JAOCS*, 60 (2), 457 (1983).
131. T.J. Katz, *The Olefin Metathesis Reaction*, "Advances in Organometallic Chemistry", vol. 16, pag. 283, Edited by F.G.A. Stone and R. West, Academic Press, New York, (1977).
132. K.J. Ivin, T. Laverty, J.J. Rooney, *Makromol. Chem.*, 178, 1545 (1977).
133. Fr. 1,536,305 (Cl. C08f); *Chem. Abst.* 71:13965j (1967).
134. a. A.E. Martin, *Patente Brasileira* BR 8 904 776;  
b. A. Bell, *Patente Brasileira* BR 8 904 922.
135. W. Kemp, "Organic Spectroscopy", 2<sup>nd</sup> Edition, MacMillan Education Ltd., London (1987).
136. "The Aldrich Library of Infrared Spectra", Edition II, Edited by C.J. Pouchert, Aldrich Chemical Company Inc., (1981).
137. N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberly, "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", Academic Press, New York (1975).
138. L.J. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules", vol. 1, 3<sup>rd</sup> Edition, Chapman and Hall Ltd., London (1975).

139. F.W. McLafferty, "Interpretation of Mass Spectra", University Science Books, 3<sup>rd</sup> Edition, Mill Valley (1980).

140. R. Ryhage, E. Stenhagen, *Mass Spectrometry of Long Chain Esters*, "Mass Spectrometry of Organic Ions", Edited by F.W. McLafferty, Academic Press, New York (1963).

141. J. Lipowitz, S.A. Bowman, *J. Org. Chem.*, 38 (1), 162 (1973).

142. M. Fieser, L.F. Fieser, "Reagents for Organic Synthesis", John Wiley & Sons, New York (1974).

## APÊNDICE 1: Abreviaturas e Símbolos

A : atividade

C : conversão

CIENTEC : Fundação de Ciência e Tecnologia do Estado do Rio Grande do Sul

D : sinal referente aos prótons olefínicos do diéster

[D] : concentração de diéster

[E] : concentração de éster

[E<sub>0</sub>] : concentração inicial de éster

E1 : sinal referente ao próton olefínico interno do éster

E2 : sinal referente aos prótons olefínicos terminais do éster

FR : frequência de rotação

h : hora

IV : infravermelho

NR : número de rotação

PMHS : polimetilhidrosiloxano

ppm : partes por milhão

RMN : ressonância magnética nuclear

s : segundo

t : tempo

TLC : *thin layer chromatography* (cromatografia em camada delgada)

v : volume

[W<sub>0</sub>] : concentração inicial de átomos de tungstênio