

I. M. Baibich e J. R. Gregório

Instituto de Química, UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500, 91501-970 - Porto Alegre - RS

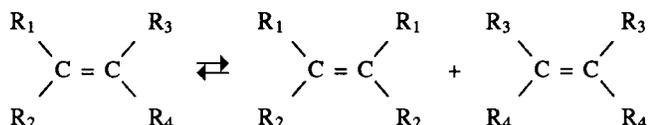
Recebido em 16/3/92; cópia revisada em 21/9/92

The metathesis olefin reaction was reviewed. All the different types of reactions in this field were covered. Reactions of non-functionalized and functionalized olefins were exemplified. The importance of these kind of reactions was shown with products that varied from pheromones to special polymers. Furthermore, the mechanisms involved in this reaction were discussed and the catalytic systems known were described.

Keywords: Metathesis olefin reaction; catalytic systems.

## 1. INTRODUÇÃO

A reação de metátese de olefinas é uma reação catalítica do tipo:



Este tipo de reação é muito importante por proporcionar a síntese em uma etapa dos mais variados produtos, desde olefinas especiais a polímeros.

A ausência de trabalhos em língua portuguesa nesta área e, ao nosso conhecimento, o fato de sermos o único grupo de pesquisa no Brasil a trabalhar em metátese, levaram-nos a escrever esta revisão bibliográfica.

## 2. ALGUNS ASPECTOS DA REAÇÃO DE METÁTESE

### 2.1. Apresentação

A reação de metátese foi descoberta em 1959 por pesquisadores da Phillips Petroleum Company<sup>1</sup>, 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 Mo(CO)<sub>6</sub> suportado em alumina, resultando em iso-octano<sup>2</sup>. 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<sup>3</sup>. A conclusão foi 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" e a denominação "metátese" foi introduzida alguns anos mais tarde, por cientistas da Goodyear Tire and Rubber Company<sup>4</sup>.

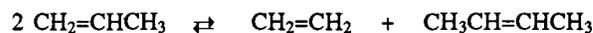
Estudos adicionais foram feitos com várias outras olefinas e sistemas catalíticos, e concluiu-se que havia sido descoberta uma nova reação, onde olefinas formavam novas olefinas. A primeira descrição da reação só foi publicada na literatura em 1964, para catalisadores heterogêneos suportados em alumina<sup>5</sup>.

### 2.2. Reagentes

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<sup>5</sup>, vários outros substratos foram testados. A olefina mais simples que pode ter a sua reação observada pela simples análise dos produtos obtidos 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.

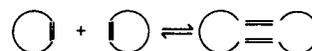
Define-se "autometátese" como uma reação entre duas moléculas idênticas, e "cometátese" como uma reação entre duas moléculas distintas. O termo "metátese" usualmente se refere a uma autometátese.

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<sup>6</sup>.

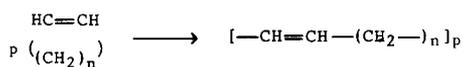
Grupos funcionais causam efeitos eletrônicos e serão discutidos adiante. A presença de outras ligações duplas entre carbonos, até mesmo conjugadas, não é impedimento para que ocorra a reação<sup>6,7</sup>.

#### 2.2.2. Alcenos Cíclicos

A metátese de olefinas cíclicas pode dar-se de maneira a formar macrociclos<sup>8-11</sup>:

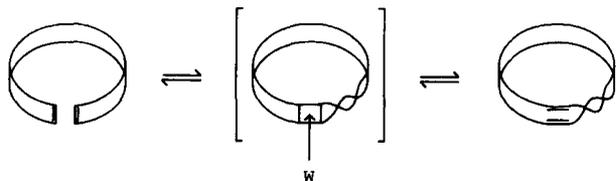


ou pode ocorrer a abertura do anel, com a formação de polímero<sup>8,9,12-15</sup>:



Apesar de a polimerização por abertura de anel ter sido patenteada pela DuPont, em 1957, para a polimerização do ciclopenteno<sup>13</sup>, somente cerca de dez anos mais tarde ela foi reconhecida como um caso especial de metátese<sup>16</sup>.

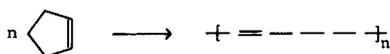
A síntese de macromoléculas cíclicas atualmente tem interesse quase que acadêmico. É interessante notar que moléculas contendo anéis maiores podem sofrer dobramento antes da metátese, dando origem a catenanos<sup>9,11,17-19</sup>:



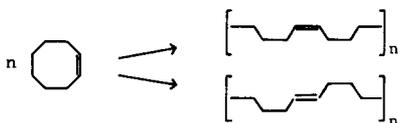
A polimerização por abertura de anel é de muito maior interesse industrial. Ela pode ser aplicada a várias classes de olefinas cíclicas, altamente tensionadas ou não, e até mesmo às bicíclicas (neste caso, ao invés ter-se vários grupos metileno entre as ligações duplas tem-se, além deste grupos, ciclos derivados do monômero de partida).

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

Alguns exemplos são o ciclopenteno:

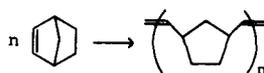


e o cicloocteno:



Os polímeros são obtidos nas formas *cis* ou *trans*, dependendo dos sistemas catalíticos utilizados<sup>21,22</sup>. São também lineares, sem resíduos cíclicos<sup>8</sup> e similares ao polibutadieno, mas, com seqüências de grupos metileno diferentes, dependendo do monômero. O polioctenâmico, 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:

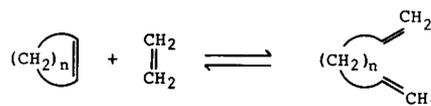


O polinorborneno tem uma estrutura esponjosa, sendo utilizado como adsorvente de líquidos e como barreira para sons<sup>23</sup>. O norbornadieno não sofre metátese na ligação dupla se ela estiver substituída<sup>24</sup>.

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<sup>11,12</sup>.

### 2.2.3. Cometátese de Olefinas Cíclicas com Acíclicas

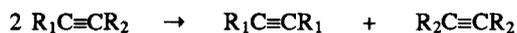
A maneira mais comum de se obter  $\alpha$ ,  $\omega$ -diolefinas é através da reação de uma cicloolefina com eteno:



A utilização de uma grande pressão de eteno impede a formação do produto de polimerização do anel<sup>22</sup>. A reação de uma olefina qualquer com eteno é chamada etenólise.

### 2.2.4. Alcinos

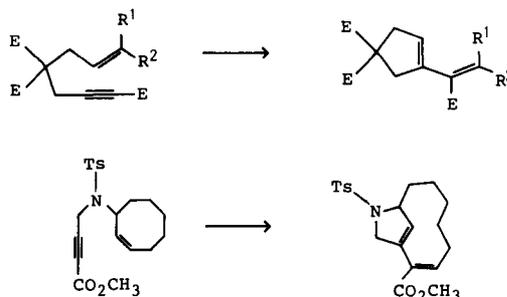
Tanto alcinos alifáticos como aromáticos sofrem reação de metátese facilmente<sup>25-29</sup>, os primeiros muito mais rapidamente que os últimos<sup>29</sup>, embora o contrário se verifique para alguns sistemas<sup>26,27</sup>:



A reação, da mesma maneira que para as olefinas, é reversível<sup>26</sup> e catalítica<sup>25</sup>. Uma desvantagem é que alguns catalisadores de metátese também catalisam a polimerização<sup>22,30,31</sup> e a ciclotrimerização<sup>22,31</sup> de alguns acetilenos. Por escolha adequada de sistemas catalíticos, vários compostos podem reagir<sup>26,32</sup>. Nunca foi observada isomerização da ligação acetilênica<sup>26</sup>. Os metil-acetilenos não reagem tão eficientemente quanto os etil-acetilenos, principalmente porque os 2-butinos que se formam polimerizam<sup>27</sup>. Via de regra, acetilenos terminais também não reagem eficientemente<sup>27</sup>.

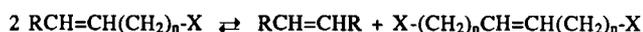
Sabe-se que acetilenos, bem como alenos, em baixas concentrações reduzem a massa molecular do produto da polimerização do norborneno<sup>33</sup>. Isso explica-se pelo maior poder de coordenação daqueles compostos em relação à esta olefina<sup>33</sup>.

Recentemente foi descoberto o primeiro exemplo de cometátese de olefina com acetileno. Esta foi feita intramolecularmente, com construção de anel acompanhada de rearranjo esquelético<sup>34</sup>:



### 2.2.5. Alcenos Funcionalizados

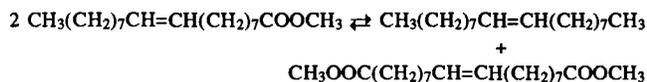
Através deste tipo de reação pode obter-se, em uma única etapa, moléculas telequéricas (do grego *tele* = distante, *chelos* = garra, significando que a molécula possui grupos funcionais nas suas extremidades), de grande importância industrial<sup>35-37</sup>:



A grande desvantagem desse tipo de substrato em comparação com as olefinas acíclicas simples é a pouca eficiência dos sistemas catalíticos conhecidos, devido ao envenenamento que grupos polares causam nos catalisadores<sup>1,15,20,22,36-47</sup>, diminuindo o número de sítios ativos. Outro problema encontrado é a baixa reprodutibilidade, mesmo para reações feitas aparentemente nas mesmas condições<sup>22,43,48-50</sup>, o que dificulta a obtenção de conclusões sobre a verdadeira eficiência de um sistema. Dessa forma, nenhum processo industrial existe ain-

da para este tipo de substrato.

A primeira metátese de uma olefina funcionalizada foi descrita quase dez anos após o anúncio da descoberta da metátese de olefinas: Van Dam *et alii*<sup>51</sup> realizaram a reação do oleato de metila com um catalisador homogêneo (WCl<sub>6</sub>.SnMe<sub>4</sub>):



Em seguida estenderam essa reação a outros ésteres insaturados<sup>52</sup>.

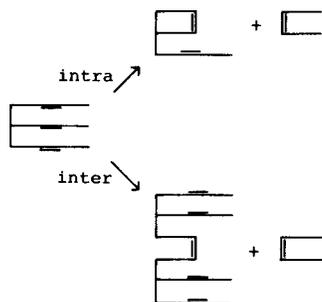
Outros compostos olefínicos oxigenados também são passíveis de sofrer reação. Assim, alquenil-ésteres<sup>38</sup> (ésteres insaturados na porção álcool), cetonas<sup>22,35,37,41</sup>, éteres<sup>22,35,37,41,42</sup> e tosilatos<sup>43</sup> são convertidos nos respectivos produtos difuncionalizados. Este último é de potencial interesse, devido à facilidade com que o grupo tosilato pode ser substituído por outros grupos funcionais<sup>43</sup>. Ácidos e álcoois insaturados só podem sofrer reação na forma de ésteres ou com outros grupos protetores<sup>39,53</sup>. Aparentemente, os grupos -OH destroem o catalisador<sup>15,35,37,39,42</sup>.

Após o trabalho de Van Dam *et alii*, Verkuijlen *et alii*<sup>54</sup> também estudaram a metátese do oleato de metila para um sistema catalítico heterogêneo: Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> suportado em alumina e ativado por SnMe<sub>4</sub>.

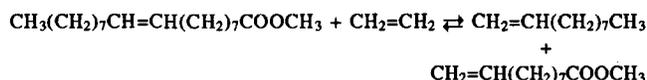
O número de grupos metileno entre a ligação dupla e a porção funcionalizada da molécula tem importância fundamental na reação<sup>33,41,55,56</sup>.

A conversão é independente da temperatura para a faixa de 40 a 80°C, 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<sup>20,22,37,38,46,49,52,57</sup>.

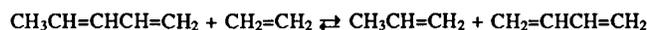
Ésteres poliinsaturados são capazes de sofrer reação<sup>15,22,37,45,52</sup>, mas há a formação de uma mistura de produtos. Óleos naturais também podem sofrer reação. Estes compostos se apresentam na natureza na forma de triglicérides, e podem reagir intra ou intermolecularmente<sup>15,45,52</sup>, sendo os produtos da reação intermolecular predominantes<sup>15,52</sup>:



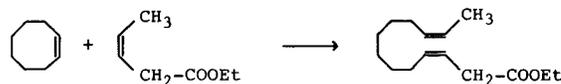
É possível a reação de cometátese entre ésteres insaturados e olefinas<sup>20,44,46,53,58</sup>:



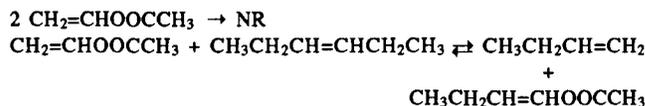
mesmo sendo estas conjugadas<sup>6</sup>:



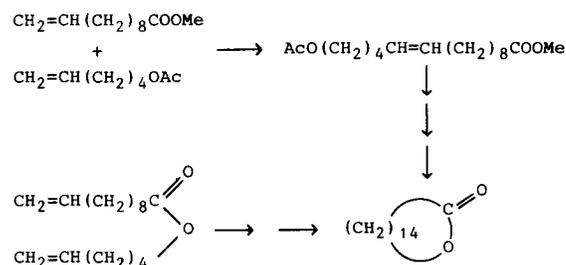
ou cíclicas<sup>55</sup>



Ésteres que não sofrem reação de autometátese podem reagir, dando exclusivamente os produtos de cometátese<sup>38</sup>:



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<sup>59</sup>.



Em geral, aminas são inativas à reação de metátese<sup>35</sup> mas, em alguns casos, estas são capazes de sofrer a reação<sup>60-62</sup>.

Amidas que reagissem eficientemente nunca foram relatadas, quaisquer que fossem os substituintes no nitrogênio<sup>35,50</sup>.

Nitrilas reagem facilmente<sup>11,35,37,39,44,50,63,64</sup>, desde que o número de grupos metileno entre a ligação dupla e a porção funcionalizada da molécula seja diferente de zero<sup>33,63</sup>. 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)<sup>39</sup>.

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<sup>83</sup>.

Haletos insaturados são capazes de reagir<sup>41,42</sup>, mesmo se o halogênio estiver ligado a um carbono olefínico<sup>22,37,44,65</sup>. O 5-bromo-1-hexeno é quase tão reativo quanto a olefina correspondente<sup>65</sup>.

Olefinas contendo silício reagem tão facilmente quanto olefinas normais<sup>15,22,37,44,64,66,67</sup>, devido à semelhança entre o carbono e o silício<sup>37,44</sup>. Esses compostos são interessantes, uma vez que o grupo trimetilsilila é um excelente protetor de funções orgânicas<sup>53</sup>. Olefinas contendo silício e oxigênio também reagem, mas os exemplos conhecidos apresentam baixas conversões<sup>22,35,37,39,44,68</sup>.

Alcinos funcionalizados do tipo Ph-C≡C-(CH<sub>2</sub>)-Y também podem sofrer metátese<sup>69</sup>:



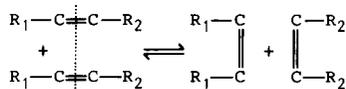
Os melhores resultados foram, analogamente às olefinas, para Y = COOCH<sub>3</sub> e OCOCH<sub>3</sub>. Surpreendentemente, para Y = OH houve considerável reação, mas para Y = COOH a conversão foi nula.

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

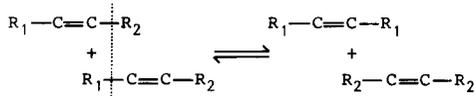
### 2.3. Mecanismos

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<sup>70</sup>.

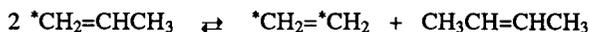
Na investigação sobre mecanismos para a reação, primeiramente foi necessário estabelecer se a reação se dava, conforme se imaginou, pela troca de grupos alquilideno



ou pela troca de grupos alquila

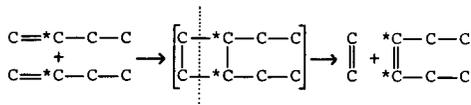


Esse estudo foi realizado quase que simultaneamente em dois grupos distintos, sendo utilizado propeno marcado com <sup>14</sup>C como substrato<sup>71,72</sup>. Quando o carbono marcado foi o carbono 1, a radioatividade apareceu praticamente toda no eteno:

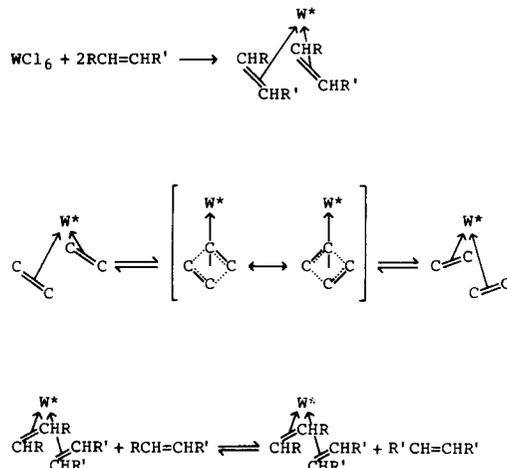


Traços de buteno marcado também foram detectados na reação acima, devido à prévia isomerização do propeno. Já na reação do propeno marcado no carbono 2 a radioatividade apareceu toda no 2-buteno pois, mesmo ocorrendo a isomerização, o resultado é o mesmo. Dessa maneira, ficou estabelecido que a reação se dava por transalquilidenação. Essa conclusão foi estendida para sistemas homogêneos<sup>73</sup> onde, reagindo-se 2-buteno com 2-buteno-d<sub>8</sub><sup>73</sup>, o único novo produto observado foi o 2-buteno-d<sub>4</sub>. Reforçando esta hipótese, também foi descrita a cometação do 2-buteno-d<sub>8</sub> com o 3-hexeno, observando-se um único novo produto, o 2-penteno-d<sub>4</sub><sup>73</sup>. Também para a polimerização por abertura de anel foi constatado que a ligação dupla era rompida<sup>13,74</sup>.

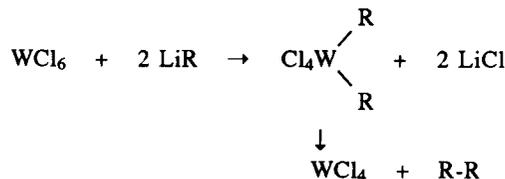
A primeira proposição para o mecanismo da reação foi de Bradshaw *et alii*<sup>75</sup> que, pela análise dos produtos da autometação do 1-buteno, postularam a intervenção de um intermediário "quasiciclobutano", formado pelo alinhamento de duas olefinas:



Essa proposição foi aceita durante alguns anos<sup>71,73,76-81</sup>. De maneira geral, a reação se daria pela redução do metal<sup>76,79</sup>, coordenação de duas olefinas<sup>73,76,78</sup>, 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, conforme mostra o esquema abaixo:



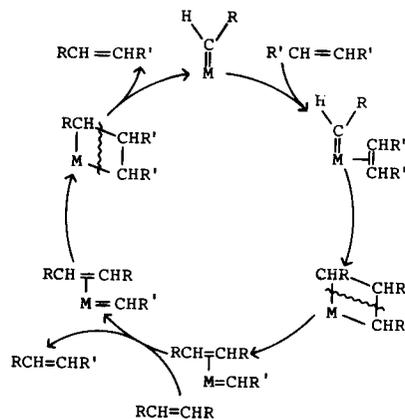
O papel do metal seria o de coordenar as olefinas de maneira adequada e redistribuir as densidades eletrônicas entre as moléculas reagentes<sup>78</sup>. O papel dos ligantes do metal, bem como o dos cocatalisadores era desconhecido. Organoaluminídeos eram conhecidos como redutores<sup>79</sup>, assim como alquil-lítio poderia ter como função primeiramente deslocar dois cloros do WCl<sub>6</sub>, alquilando-o e depois reduzindo-o<sup>76</sup>:



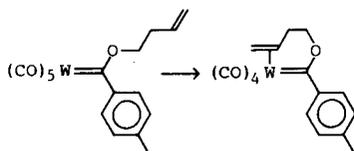
Algumas variações em torno deste mecanismo foram descritas<sup>82-86</sup>, pois nenhum dos catalisadores de metátese conhecidos havia convertido ciclobutano em eteno em velocidades comparáveis à da metátese<sup>74,82,83</sup>. Além disso, esse mecanismo não explicava por exemplo a formação de produtos lineares a partir de olefinas cíclicas, nem de ciclopropanos como produtos laterais.

Hérisson e Chauvin<sup>87</sup>, através de estudos cinéticos, propuseram que a reação se daria por transferência de grupos alquilideno, sendo o metal um agente de transferência, na forma de metais-carbenos, M=CHR. Apesar de não se saber como estes intermediários eram inicialmente formados, a sua existência explicava os resultados anômalos que a hipótese do "quasiciclobutano" não explicava<sup>2,3,5,8,9,11-15,23,48,88-99</sup>. Depois da síntese de metais-carbenos que deram diretamente metátese ou metátese combinada com ciclopropanação<sup>2,3,5,14,48,61,70,88-91,94-97</sup>, este mecanismo passou a ser genericamente aceito.

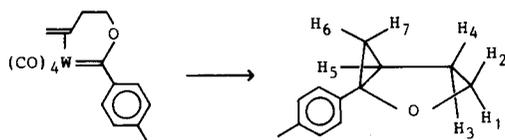
O mecanismo geral, a partir da formação do primeiro metal-carbeno, pode ser resumido assim<sup>57,86,88</sup>:



O intermediário-chave então, ao invés do "quasiciclobutano" é o metalaciclobutano. A evidência direta para este mecanismo foi a síntese de um complexo olefina-metal-carbeno estável, o butenilóxi-carbeno<sup>98</sup>

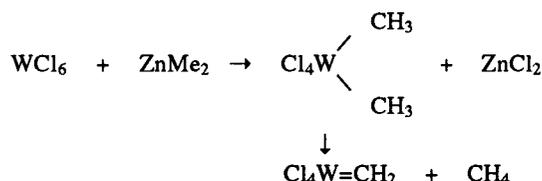


que, por termólise, deu ciclopropanação



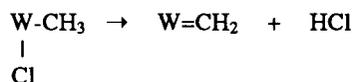
Essa ciclopropanação foi a primeira na qual o complexo metal-carbeno-olefina foi observado como intermediário.

Muetterties<sup>86</sup> observou que, ao se reagir  $WCl_6$  com  $ZnMe_2$  havia evolução de metano e propôs que, para formar o primeiro metal-carbeno, haveria a alquilação do  $WCl_6$ , ocorrendo após uma  $\alpha$ -abstração de hidrogênio seguida de eliminação redutiva:

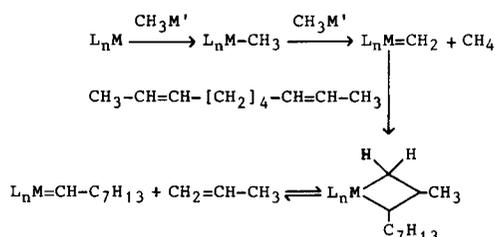


Além disso, o alquilante seria convertido em haleto de metais, capaz de interagir com o complexo de tungstênio<sup>86,99</sup> (através de pontes). Assim se explicaria as diferentes reatividades para alquilantes baseados em diferentes metais.

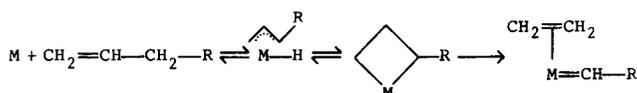
A observação de traços de  $HCl$ <sup>22,86</sup> sugere outra possível iniciação:



Grubbs e Hoppin<sup>100</sup>, pela observação dos produtos formados nos primeiros estágios da reação e por estudos com olefinas e cocatalisadores deuterados, propuseram os seguintes passos para a iniciação:



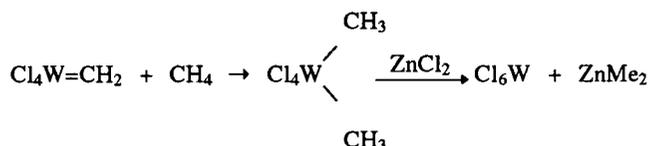
Na ausência de cocatalisadores, o catalisador pode ser ativado pela própria olefina<sup>70,101</sup>, formando um complexo  $\pi$ -alílico:



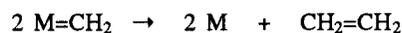
Desta maneira, a isomerização, muitas vezes observada<sup>5,73,75,76,80,102</sup>, pode ser explicada. Suportando essa teoria tem-se o fato de não ser possível a cometátese entre o etileno e o etileno deuterado na ausência de cocatalisadores<sup>22,70</sup>, enquanto que a adição de traços de outra olefina, como por exemplo propeno, possibilita a reação<sup>22</sup>. Também a observação de efeito isotópico na metátese de olefinas deuteradas e a ausência deste na presença de cocatalisador<sup>103</sup> suporta a hipótese de formação de complexos  $\pi$ -alílicos.

Uma vez formado o metal-carbeno, inicia-se o ciclo catalítico, prosseguindo um determinado número de vezes até a desativação que pode se dar através

a) das reações reversas da iniciação<sup>22</sup>:

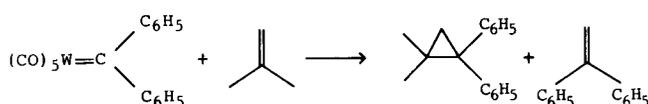


b) da reação entre dois complexos metal-carbeno:



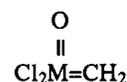
Essa hipótese é suportada pela observação de eteno na metátese do 1,8-decadieno e de eteno-d<sub>4</sub> quando se trabalha com  $Sn(CD_3)_4$  como cocatalisador<sup>55,100</sup>

c) da eliminação redutiva, formando ciclopropanos<sup>2,3,5,20,48,70,88-91</sup>.



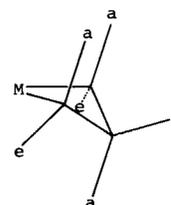
A reação inversa desta possibilidade justifica o efeito do ciclopropano como cocatalisador<sup>104</sup>, pois este tem uma considerável deslocalização eletrônica<sup>105</sup>, podendo se coordenar a metais.

Rappé e Goddard<sup>99</sup>, sugeriram que o intermediário precursor do metalaciclobutano seria um oxoalquilideno:



Justificar-se-ia, desta maneira, a maior atividade de alguns catalisadores na presença de quantidades catalíticas de compostos oxigenados<sup>10,15,36,49,73,74,106-109</sup>, embora a vida do catalisador seja afetada, talvez por formação de  $WO_2Cl_2$ , que é inativo<sup>36,99,107-110</sup>. Contudo, o ambiente estérico e eletrônico em torno do metal-carbeno ainda é motivo de muita controvérsia<sup>78,80,99,106,111-113</sup>, assim como o papel do cocatalisador em favorecer a reação<sup>91,97</sup>.

O anel metalaciclobutano não é planar, mas ligeiramente dobrado<sup>70,114</sup>:



Quanto maiores forem os substituintes, maior será o ângulo diedro, afetando a estereosseletividade da reação<sup>21,70,73,90,113-117</sup>. Outros fatores que influenciam a estereosseletividade são

a natureza da olefina de partida<sup>47,60,70,73,77,78,80,106,113-116</sup>, o metal usado como catalisador<sup>22,60,70,77,113,114,116-118</sup>, os ligantes no complexo precursor<sup>70,106,113-116,119</sup> e o cocatalisador empregado<sup>22,113,114,119</sup>, cada um destes fatores com importâncias relativas diferentes de acordo com o sistema catalítico empregado<sup>118</sup>.

Por analogia com as olefinas, supõe-se que a espécie ativa na metátese de acetilenos seja também um metal-carbeno, o qual coordenaria o acetileno e formaria um metalacilobuteno<sup>27,28</sup>, mas um metal-carbino como precursor de um metalacilobutadieno também foi sugerido<sup>20,25,38</sup>, pois metais-carbinos que promoveram a metátese de acetilenos foram sintetizados<sup>20,27</sup>. O metal mais utilizado para a metátese de acetilenos é o molibdênio, com vários tipos de ligantes<sup>25,26,28,29,32,69</sup>.

Estudos com alcinos marcados com <sup>14</sup>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<sup>26</sup>. Desse modo, como também para olefinas, espera-se que a reação seja termoneutra, sendo a contribuição entrópica a determinante na variação da energia livre do processo<sup>11,15,73,86,87</sup>. Conseqüentemente, deve-se esperar uma distribuição aproximadamente randômica dos fragmentos alquilidinos (para olefinas) e alquilidinos (para acetilenos). Para cicloolefinas, devido à tensão anelar, a contribuição entálpica é bastante considerável, levando a uma composição bastante afastada da conversão de equilíbrio (50%) (vide tabela 3 adiante).

A maneira mais fácil de se deslocar o equilíbrio no sentido de obtenção dos produtos é quando um destes é um gás em um sistema aberto, e este é continuamente removido. Assim, conversões muito altas podem ser obtidas<sup>20,22,37,38,46,52,57</sup>.

## 2.4. Sistemas Catalíticos

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

- catalisadores suportados, normalmente óxidos ou carbonilas de metais de transição;
- 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.

**Tabela 1.** Metais ativos na metátese de olefinas.

Polimerização de cicloolefinas não tensionadas	(Ti) (V) (Zr)(Nb) <b>Mo</b>				
		Ta	W	Re	
Polimerização de cicloolefinas altamente tensionadas	Ti	V			(Ni)
			<b>Mo</b>		Ru (Rh) (Pd)
			<b>W</b>		Os Ir
Metátese de olefinas	(Ti)	(Cr)	(Fe) (Co)	(Cu)	
	(Zr)	Nb	<b>Mo</b>	(Ru) Rh	(Ag)
			<b>W</b>		
Metátese de acetilenos			<b>Mo</b>		
Metátese de olefinas funcionalizadas			<b>Mo</b>		
			<b>W</b>	Re	

( ) indicam atividade catalítica fraca, os metais em negrito apresentam maior atividade catalítica (adaptada da referência 74).

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<sup>20,108,120</sup>, e alguns novos sistemas são combinações de sólidos com ativadores contendo ligantes orgânicos,

como Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> promovido por SnMe<sub>4</sub><sup>38</sup> ou MoCl<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> por SnMe<sub>4</sub><sup>121</sup>.

### 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<sup>8,11</sup>. O papel do cocatalisador não é bem claro, mas, usualmente, é o de formar o primeiro metal-carbeno e/ou ajudar a estabilizá-lo<sup>22,38,48,62,91,97,112</sup>, uma vez que carbenos do tipo W=C(Ph)<sub>2</sub> dão reação quase que estequiométrica na ausência de cocatalisadores e catalítica na presença destes<sup>48</sup>.

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<sup>22</sup>.

Sistema catalítico	Conversão	Seletividade
WCl <sub>6</sub> -EtAlCl <sub>2</sub> -EtOH	49,9	99,6
WCl <sub>6</sub> -Et <sub>3</sub> Al	51	96
WCl <sub>6</sub> -nBuLi	50	100
WCl <sub>6</sub> -nBuLi-AlCl <sub>3</sub>	48	93
WCl <sub>6</sub> -LiAlH <sub>4</sub>	50	
WCl <sub>6</sub> -(nPr)MgBr	31	
W(pyr) <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> -EtAlCl <sub>2</sub> -CO	47	
MoCl <sub>2</sub> (NO) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Me <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	24	95
MoCl <sub>5</sub> -Et <sub>3</sub> Al-O <sub>2</sub>	14	71
ReCl <sub>5</sub> -nBu <sub>4</sub> Sn	41	84
WCl <sub>6</sub> -SnPh <sub>4</sub>	48	
WCl <sub>6</sub> -SnMe <sub>4</sub>	52	

**Tabela 3.** Alguns sistemas catalíticos ativos na polimerização por abertura de anel de cicloolefinas<sup>22</sup>.

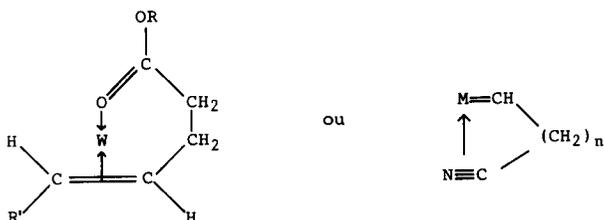
Sistema catalítico	Reagente	Conversão
WCl <sub>6</sub> -EtAlCl <sub>2</sub>	cicloocteno	84
WCl <sub>6</sub> -EtAlCl <sub>2</sub> -EtOH	cicloocteno	80
WOCl <sub>4</sub> -Et <sub>2</sub> AlCl-(PhCOO) <sub>2</sub>	cicloocteno	65
MoCl <sub>5</sub> -Et <sub>3</sub> Al	cicloocteno	49

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<sup>5,22,36,73,76,79,80,102,108,122</sup>. A extensão das reações laterais depende não somente do sistema catalítico empregado, mas também do procedimento experimental adotado<sup>22,50,76,107</sup>, 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<sup>8,22,48,49,55,109,123,124</sup>.

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 eficien-

tes para olefinas portadoras de grupos funcionais. Os sistemas conhecidos mais ativos e seletivos para ésteres olefinicos são  $WCl_6-SnR_4$  ( $R = \text{alquil}$ )<sup>38,48,50,55</sup> e  $WCl_6-Cp_2TiMe_2$ <sup>125</sup>. Alguns sistemas do tipo  $Cl_4W(OR)_2$ ,  $W(OR)_6$  ou  $WO(OR)_4$  promovidos por cocatalisadores também foram descritos<sup>46,107,119</sup>, mas são facilmente desativados<sup>46</sup>, resultando em números de rotação mais baixos, provavelmente por bloqueio dos sítios de coordenação no metal-carbeno pelo grupo funcional, impedindo a coordenação de uma nova olefina e, portanto, a propagação:

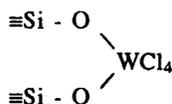


Combinações como  $WCl_6$ -alquil-alumínio, muito usadas para a metátese de olefinas, são praticamente inativas para olefinas funcionalizadas. Quando são ativas, a seletividade é muito baixa<sup>22,37,44</sup>.

Recentemente, alguns catalisadores à base de  $WCl_6$  combinado com compostos de silício têm sido descritos<sup>50,64,126-129</sup>.

#### 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  $Re_2O_7/Al_2O_3$ . Compostos de metais de transição zerovalentes, como carbonilas, também são ativos. O suporte também pode ser sílica, que é mais resistente ao envenenamento<sup>2,3</sup>. As fórmulas dadas para os catalisadores, como  $WCl_6/SiO_2$  ou  $Re_2O_7/Al_2O_3$  não devem ser tomadas literalmente, pois elas apenas descrevem o precursor do catalisador. Por exemplo, a espécie ativa no sistema  $WCl_6/SiO_2$  é pensada ser<sup>110</sup>



Assim, a atividade catalítica e a seletividade variam consideravelmente com as condições de pré-tratamento do catalisador suportado<sup>22,102,110,112,130</sup>.

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<sup>99</sup>. Existe também a possibilidade de formação de cristais de catalisador<sup>22</sup>.

O mesmo problema de envenenamento encontrado para olefinas funcionalizadas se repete no caso de sistemas heterogêneos. O sistema mais ativo conhecido é  $Re_2O_7/Al_2O_3$ , que necessita ser promovido por  $SnMe_4$ <sup>22,38</sup>. 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<sup>38</sup>.

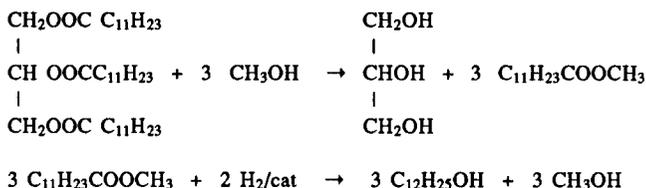
A dificuldade em se estabelecer a maneira pela qual os átomos dos metais de transição estão ligados ao suporte, quais os seus estados de oxidação, quais os ligantes remanescentes na espécie ativa e qual a proporção de sítios ativos formados, faz com que a maioria dos mecanismos pelos quais a metátese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

#### 2.5. 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<sup>2,3,15,22,36,42</sup>. A unidade começou a operar com plena capacidade duas semanas após o início da operação e a sua performance excedeu a esperada após os estudos em menor escala, principalmente devido à efetiva eliminação de possíveis venenos na olefina de partida<sup>3</sup>. Após seis anos de operação, a planta foi desativada por alterações de demanda<sup>3,22,42</sup>.

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<sup>36</sup>.

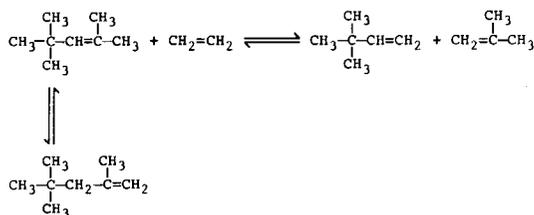
Uma aplicação muito mais elaborada é o Processo SHOP (Shell Higher Olefin Process), operado a partir de 1977<sup>3,15</sup>. Este processo tem como objetivo principal a produção de álcoois graxos primários e lineares na faixa  $C_{11}-C_{15}$ , pois estes são detergentes mais biodegradáveis e menos tóxicos para os peixes que os alquilbenzenosulfonatos lineares convencionais utilizados<sup>131</sup>. Uma rota simples para a síntese desses compostos é a alcoólise de óleos vegetais aos seus ésteres metílicos, e a hidrogenação destes álcoois primários:



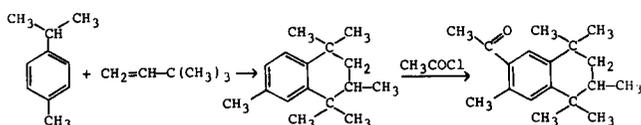
Entretanto, substratos naturais apresentam a desvantagem de que os seus suprimentos não são constantes, dependendo de fatores como o clima e possíveis ataques por pestes, sendo por isso preferíveis substratos provenientes da petroquímica. O processo SHOP consiste então na oligomerização do eteno, dando uma mistura de várias  $\alpha$ -olefinas com número par de carbonos, normalmente variando entre  $C_4$  e  $C_{40}$ . Essa mistura é separada em duas frações, a intermediária  $C_{10}-C_{14}$  e outra, consistindo na mistura de oligômeros nas faixas  $C_4-C_8$  e  $C_{16}-C_{40}$ . A fração do meio é hidroformilada a aldeído linear  $C_{11}-C_{15}$ , 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<sup>20,131</sup>. Por sucessivos ciclos, quase todo o eteno pode ser convertido em álcool na faixa  $C_{11}-C_{15}$ <sup>3,20,36,70,131,132</sup>. O processo também pode ser utilizado para a produção de álcoois na faixa  $C_7-C_{13}$ , úteis como plastificantes<sup>131</sup>.

Outras olefinas lineares, ao reagirem, resultam em intermediários para lubrificantes sintéticos, fibras, surfactantes, polímeros modificados ou retardantes de chama<sup>2,15,22,36,42,44</sup>.

Outra aplicação comercial da metátese é o Processo Neo-Hexeno, desenvolvido pela Phillips Petroleum Company<sup>1,3,15,22,36,42</sup>. 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<sup>1-3,22,36,42</sup>.



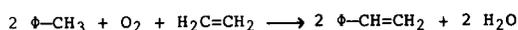
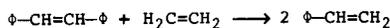
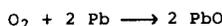
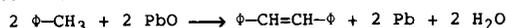
O neo-hexeno é empregado na síntese de almíscares bicíclicos, por reação com o p-cimeno e posterior acetilação<sup>42</sup>:



$\alpha$ -olefinas são obtidas a partir da cometátese de olefinas internas com eteno (etenólise)<sup>2,36,42,44,45,132</sup>, 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<sup>2,3,22,36,42,80</sup>. Estas são rotas muito aplicadas para a síntese de  $\alpha$ -olefinas- $d_2$  ou  $1,14C$  e  $\alpha,\omega$ -diolefinas- $d_4$  ou  $1,n,14C$ <sup>2,36</sup>, a partir do eteno  $d_4$  ou  $1,2,14C$ , facilmente obtidos comercialmente.

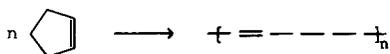
$\alpha$ -olefinas podem ser epoxidadas e, a partir do epóxido, uma série de produtos como álcoois, dióis, hidróxi-ésteres, hidróxi-éteres, entre outros, pode ser sintetizada<sup>15,132</sup>.

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

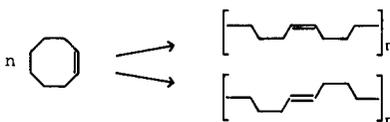


(Monsanto)

Através da polimerização por abertura de anel, polímeros úteis podem ser preparados. O polipentenâmero<sup>22</sup>



é um polímero que, na forma *trans*, tem as propriedades da borracha natural<sup>133</sup>, enquanto que o polioctenâmero<sup>10,12</sup>

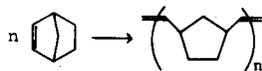


(Hülls)

apresenta as propriedades de elastômero.

De maior aplicação é o polinorboreneno<sup>23,70,134,135</sup>

(CdF Chimie)

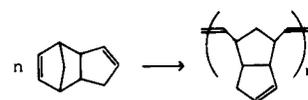


(Cyanimid)

ou Norsorex, que tem aplicações em química ambiental, como

adsorvente de líquidos e óleos derramados, além de ser útil como barreira contra sons.

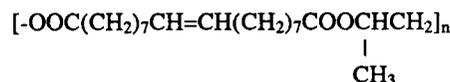
Outro material que pode ser preparado por polimerização com abertura de anel é o polidiclopentadieno<sup>136,137</sup>,



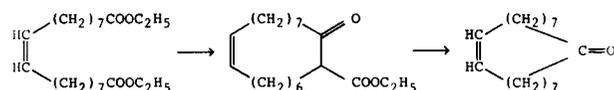
(Hercules)

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

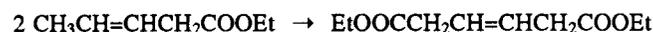
Olefinas funcionalizadas podem dar origem a produtos  $\alpha,\omega$ -difuncionalizados<sup>2,35,36,129</sup>, importantes na produção de poliésteres e poliamidas<sup>15,22,36,37,45,52</sup>



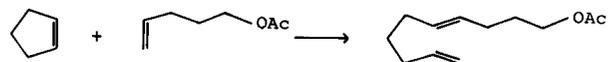
de cetonas cíclicas<sup>15,22,36,37,44,45,125</sup>



ou surfactantes<sup>55</sup>



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<sup>42</sup>:



Muitos outros feromônios podem ser sintetizados dessa maneira<sup>1,15,20,22,35,37,44-48</sup>. Nestes casos, conforme já discutido anteriormente, as limitações são os sistemas catalíticos conhecidos, que são facilmente envenenáveis.

### 3. CONSIDERAÇÕES GERAIS

A reação catalítica de metátese de olefinas é um campo importante na obtenção em uma etapa de produtos especiais, desde feromônios até olefinas difuncionalizadas e diversos tipos de polímeros.

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.

### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e FAPERGS pelo apoio financeiro e bolsa de estudos concedida pelo MCT-RHAE para J.R.G.

#### 4. REFERÊNCIAS

1. Cooper, E. D.; Banks, R. L., *Olefin Production Through Metathesis Chemistry*, "Phillips Olefin Conversion Technology Review" (1985).
2. Banks, R. L., *CHEMTECH*, (1979), **9** (agosto), 494.
3. Banks, R. L., *Heterogeneous Catalysis*, (1983), 403.
4. Calderon, N.; Chen, H. Y.; Scott, K. W., *Tetrahedron Letters*, (1967), **34**, 3327.
5. Banks, R. L.; Bailey, G. C., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, (1964), **3**, 170.
6. Woerlee, E. F. G.; Bosma, R. H. A.; van Eijl, J. M. M.; Mol, J. C., *App. Catalysis*, (1984), **10**, 219.
7. Heckelsberg, L. F.; Banks, R. L.; Bailey, G. C., *J. Catalysis*, (1969), **13**, 99.
8. Marshall, P. R.; Ridgewell, B. J., *Eur. Polym. J.*, (1969), **5**, 29.
9. Wasserman, E.; Ben-Efraim, D. A.; Wolovsky, R., *J. Am. Chem. Soc.*, (1968), **90** (12), 3286.
10. Hocker, H.; Jones, F. R., *Makromol. Chem.*, (1972), **161**, 251.
11. Calderon, N., *Acc. Chem. Res.*, (1972), **5**, 127.
12. Calderon, N.; Morris, M. C., *J. Polym. Sci., Part A-2*, (1967), **5**, 1283.
13. Dall'Asta G.; Motroni, G., *Eur. Polym. J.*, (1971), **7**, 707.
14. Katz, J.; McGinnis, J.; Altus, C., *J. Am. Chem. Soc.*, (1976), **98** (2), 606.
15. Boelhouwer, C.; Mol, J. C., *Prog. Lipid Res.*, (1985), **24**, 243.
16. Scott, K. W.; Calderon, N., *Adv. Chem. Ser.*, (Am. Chem. Soc.), (1969), **91**, 399.
17. Frisch, H. L.; Wasserman, E., *J. Am. Chem. Soc.*, (1961), **83** (18), 3789.
18. Wolovsky, R., *J. Am. Chem. Soc.*, (1970), **92** (7), 2133.
19. Ben-Efraim, D. A.; Batich, C.; Wasserman, E., *J. Am. Chem. Soc.*, (1970), **92** (7), 2132.
20. Collman, J. P.; Hegedus, L. S.; Norton, J. R.; Finke, R. G., "Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry", University Science Books, Mill Valley (1987).
21. Ofstead, E. A.; Lawrence, J. P.; Senyck, M. L.; Calderon, N., *J. Mol. Catal.*, (1980), **8**, 227.
22. Mol, J. C., *Catalytic Metathesis of Alkenes*, "Catalysis-Science and Technology", vol. 8, Editado por J. R. Anderson and M. Boudart, Springer-Verlag, Berlin (1987).
23. Ohm, R. F., *CHEMTECH*, (1980), **10** (Março), 183.
24. Feast, W. J.; Wilson, B., *J. Mol. Catal.*, (1980), **8**, 277.
25. Devarajan, S.; Walton, D. R.; Leigh, G. G., *J. Organometal. Chem.*, (1979), **181**, 99.
26. Mortreux, A.; Petit, F.; Blanchard, M., *J. Mol. Catal.*, (1980), **8**, 97.
27. Wengrovius, J. H.; Sancho, J.; Schrock, R. R., *J. Am. Chem. Soc.*, (1981), **103** (13), 3932.
28. Bencheick, A.; Petit, M.; Mortreux, A.; Petit, F., *J. Mol. Catal.*, (1982), **15**, 93.
29. Mortreux, A.; Delgrange, J. C.; Blanchard, M.; Lubochinsky, B., *J. Mol. Catal.*, (1977), **2**, 73.
30. Masuda, T.; Higashimura, T., *Macromolecules*, (1979), **12** (1), 9.
31. Du Plessis, J. A. K.; Vosloo, H. C. M., *J. Mol. Catal.*, (1991), **65**, 51.
32. Mortreux, A.; Dy, N.; Blanchard, M., *J. Mol. Catal.*, (1975/76), **1**, 101.
33. Matsumoto, S.; Komatsu, K.; Igarashi, K., *Polym. Prepr.*, (1977), **18**, 110.
34. Trost, B. M.; Trost, M. K., *J. Am. Chem. Soc.*, (1991), **113** (5), 1850.
35. Nakamura, R.; Matsumoto, S.; Echigoya, E., *Chem. Lett.*, (1976), 1019.
36. Banks, R. L., *J. Mol. Catal.*, (1980), **8**, 269.
37. Mol, J. C., *CHEMTECH*, (1983), **13** (Abril), 250.
38. Bosma, R. H. A.; van den Aardweg, G. C. N., Mol, J. C., *J. Organometal. Chem.*, (1983), **255**, 159.
39. Mol, J. C., *J. Mol. Catal.*, (1991), **65**, 145.
40. Nakamura, R.; Fukuhara, S.; Matsumoto, S.; Komatsu, K., *Chem. Lett.*, (1976), 253.
41. Mol, J. C.; Woerlee, E. F. G., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1979), 330.
42. Banks, R. L.; Banasiak, D. S.; Hudson, P. S.; Norell, J. R., *J. Mol. Catal.*, (1982), **15**, 21.
43. Daly, D. G.; McKervey, M. A., *Tetrahedron Letters*, (1982), **23** (29), 2997.
44. Mol, J. C., *J. Mol. Catal.*, (1982), **15**, 35.
45. Boelhouwer, C.; Mol, J. C., *JAOCS*, (1984), **61** (2), 425.
46. Crisp, G. T.; Collis, M. P., *Aust. J. Chem.*, (1988), **41**, 935.
47. Banks, R. L., *Olefin Metathesis*, "Catalysis", vol. 4, pag. 100, Editado por C. Kemball, D. A. Dowden, The Royal Society of Chemistry, Londres (1981).
48. Verkuiljen, E., *J. Mol. Catal.*, (1980), **8**, 107.
49. Balcar, H.; Dosedlová, A.; Hanus, V.; Petrusova, L.; Matyska, B., *Collec. Czech. Chem. Commun.*, (1983), **49**, 1736.
50. Levisalles, J.; Rudler, H.; Cuzin, D.; Rull, T., *J. Mol. Catal.*, (1984), **26**, 231.
51. van Dam, P. B.; Mittelmeijer, M. C.; Boelhouwer, C., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1972), 1221.
52. van Dam, P. B.; Mittelmeijer, M. C.; Boelhouwer, C.; *JAOCS*, (1974), **51** (9), 389.
53. Warwel, S.; Doering, N.; Biermanns, F. J., *Fett. Wiss. Technol.*, (1987), **89** (9), 335.
54. Verkuiljen, E.; Kapteijn, F.; Mol, J. C.; Boelhouwer, C., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1977), 198.
55. Otton, J.; Colleuille, Y.; Varagnat, J., *J. Mol. Catal.*, (1980), **8**, 313.
56. Levisalles, J.; Rudler, H.; Villemin, D., *J. Organometal. Chem.*, (1979), **164**, 251.
57. Yamamoto, A., "Organotransition Metal Chemistry", John Wiley & Sons, Nova York (1986).
58. Warwel, S.; Deckers, A., *Tenside, Surfactants, Deterg.*, (1989), **26** (4), 252.
59. Villemin, D., *Tetrahedron Letters*, (1980), **21** (18), 1715.
60. Laval, J. P.; Lattes, A., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1977), 502.
61. Cardin, D. J.; Cetinkaya, B.; Lappert, M. F., *Chem. Rev.*, (1972), **5**, 545.
62. Edwige, C.; Lattes, A.; Laval, J. P.; Mutin, R.; Basset, J. M.; Nougier, R., *J. Mol. Catal.*, (1980), **8**, 297.
63. Bosma, R. H.; van den Aardweg, G. C. N.; Mol, J. C., *J. Organometal. Chem.*, (1985), **280**, 115.
64. Bepalova, N. B.; Bovina, M.A., *Bull. Acad. Sci USSR, Div. Chem. Sci.*, (1990), **39** (1), Part 2, 156.
65. Fridman, R. A.; Bashkirov, A. N.; Liberov, L. G.; Nosakova, S. M.; Verbovetskaya, R. M., *Dokl. Akad. Nauk USSR*, (1977), **234** (6), 1354.
66. Marciniak, B.; Gulinski, J., *J. Organometal. Chem.*, (1984), **266**, C19.
67. Warwel, S.; Doering, N.; Deckers, A., *Fett. Wiss. Technol.*, (1988), **90** (4), 125.
68. Foltynowicz, Z.; Marciniak, B.; Pietnaszuk, C., *J. Mol. Catal.*, (1991), **65**, 113.
69. Villemin, D.; Cadiot, P., *Tetrahedron Letters*, (1982), **23** (49), 5139.
70. Basset, J. M.; Leconte, M., *CHEMTECH*, (1980), **10** (Dezembro), 762.
71. Mol, J. C.; Moulajn, J. A.; Boelhouwer, C., *Chem. Comm.*, (1968), 633.
72. Clark, A.; Cook, C., *J. Catalysis*, (1969), **15**, 420.
73. Calderon, N.; Ofstead, E.; Ward, J. P.; Judy, W. A.;

- Scott, K. W., *J. Am. Chem. Soc.*, (1968), **90** (15), 4133.
74. Dall'Asta, G., *Makromol. Chem.*, (1972), **154**, 1.
75. Bradshaw, C. P. C.; Howman, E. J.; Turner, L., *J. Catalysis*, (1967), **7**, 269.
76. Wang, J. L.; Menapace, H. R., *J. Org. Chem.*, (1968), **33** (10), 3794.
77. Hughes, W., *Chem. Comm.*, (1969), 431.
78. Hughes, W. B., *J. Am. Chem. Soc.*, (1970), **92** (3), 532.
79. Kothari, V. M.; Tazuma, J. J., *J. Org. Chem.*, (1971), **36** (20), 2951.
80. Zuech, E. A.; Hughes, W. B.; Kubicek, D. H.; Kittleman, E. T., *J. Am. Chem. Soc.*, (1970), **92** (3), 528.
81. Pennella, F.; Banks, R. L., *J. Catalysis*, (1973), **31**, 304.
82. Lewandos, G. S.; Pettit, R., *J. Am. Chem. Soc.*, (1971), **93** (25), 7087.
83. Lewandos, G. S.; Pettit, R., *Tetrahedron Letters*, (1971), **11**, 789.
84. Grubbs, R. H.; Brunck, T. K., *J. Am. Chem. Soc.*, (1972), **94** (7), 2538.
85. Bielefeld, C. G.; Eick, H. A.; Grubbs, R. H., *Inorg. Chem.*, (1973), **12** (9), 2166.
86. Muetterties, E. L., *Inorg. Chem.*, (1975), **14** (4), 951.
87. Hérisson, J. L.; Chauvin, Y., *Makromol. Chem.*, (1970), **141**, 161.
88. Casey, C. P.; Burkhardt, T. J., *J. Am. Chem. Soc.*, (1974), **96** (25), 7808.
89. Calderon, N.; Ofstead, E. A.; Judy, W. A., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, (1976), **15**, 401.
90. Casey, C. P.; Polichnowski, S. W., *J. Am. Chem. Soc.*, (1977), **99** (18), 6097.
91. Tebbe, F. N.; Parshall, G. W.; Reddy, G. S., *J. Am. Chem. Soc.*, (1978), **100** (11), 3611.
92. Katz, T. J.; McGinnis, J., *J. Am. Chem. Soc.*, (1975), **97** (6), 1592.
93. Dolgoplosk, B. A., *J. Mol. Catal.*, (1982), **15**, 193.
94. Casey, C. P.; Burkhardt, T. J., *J. Am. Chem. Soc.*, (1973), **95** (17), 5833.
95. McGinnis, J.; Katz, T. J.; Hurwitz, S., *J. Am. Chem. Soc.*, (1976), **98** (2), 605.
96. Schrock, R. R., *J. Am. Chem. Soc.*, (1975), **97** (22), 6577.
97. Tebbe, F. N.; Parshall, G. W.; Ovenall, D. W., *J. Am. Chem. Soc.*, (1979), **101** (17), 5074.
98. Casey, C. P.; Shusterman, A. L., *J. Mol. Catal.*, (1980), **8**, 1.
99. Rappé, A. K.; Goddard III, W. A., *J. Am. Chem. Soc.*, (1982), **104** (2), 448.
100. Grubbs, R. H.; Hoppin, C. R., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1977), 634.
101. Adam, G. J. A.; Davies, S. G.; Ford, K. A.; Ephritikhine, M.; Todd, P. F.; Green, M. L. H., *J. Mol. Catal.*, (1980), **8**, 15.
102. Olsthoorn, A. A.; Moulijn, J. A., *J. Mol. Catal.*, (1980), **8**, 147.
103. Grubbs, R. H.; Swetnick, S. J., *J. Mol. Catal.*, (1980), **8**, 25.
104. Shelimov, B. N.; Elev, I. V.; Kazansky, V. B., *J. Mol. Catal.*, (1988), **46**, 187.
105. Adams, D. M.; Chatt, J.; Guy, R. G.; Sheppard, N., *J. Chem. Soc.*, (1961), 738.
106. Basset, J. M.; Bilhou, J. L.; Mutin, R.; Theolier, A., *J. Am. Chem. Soc.*, (1975), **97** (25), 7376.
107. Mocella, M. T.; Rovner, R.; Muetterties, E. L., *J. Am. Chem. Soc.*, (1976), **98** (15), 4689.
108. Mocella, M. T.; Busch, M. A.; Muetterties, E. L., *J. Am. Chem. Soc.*, (1976), **98** (5), 1283.
109. Balcar, H.; Dosedlová, A.; Matyska, B., *J. Mol. Catal.*, (1987), **41**, 367.
110. van Roosmalen, A. J.; Polder, K.; Mol, J. C., *J. Mol. Catal.*, (1980), **8**, 185.
111. Garnier, F.; Krausz, P., *J. Mol. Catal.*, (1980), **8**, 91.
112. Thomas, R.; Moulijn, J. A., *J. Mol. Catal.*, (1982), **15**, 157.
113. Taghizadeh, N.; Quignard, F.; Leconte, M.; Basset, J. M.; Larroche, C.; Laval, J. P.; Lattes, A., *J. Mol. Catal.*, (1982), **15**, 219.
114. Kapteijn, F.; Mol, J. C., *J. Chem. Soc., Faraday Trans I*, (1982), **78** (8), 2583.
115. Bilhou, J. L.; Basset, J. M.; Mutin, R.; Graydon, W. F., *J. Am. Chem. Soc.*, (1977), **99** (12), 4083.
116. Leconte, M.; Basset, J. M., *J. Am. Chem. Soc.*, (1979), **101** (24), 7296.
117. Leconte, M.; Bilhou, J. L.; Reimann, W.; Basset, J. M., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1978), 341.
118. Katz, T. J.; Hersh, W. H., *Tetrahedron Letters*, (1977), **6**, 585.
119. Quignard, F.; Leconte, M.; Basset, J. M., *J. Mol. Catal.*, (1986), **36**, 13.
120. Muetterties, E. L.; Busch, M. A., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1974), 754.
121. Bykov, V. I.; Butenko, T. A.; Finkel'shtein, E. Sh., *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, (1990), **39** (1), Part 2, 151.
122. Baker, R.; Crimmin, M. J., *Tetrahedron Letters*, (1977), **5**, 441.
123. Balcar, H.; Dosedlová, A.; Petrusova, L.; Matyska, B., *Czech CS 253,761 (Cl. C07C69/593)* (1984); *Chem. Abst.* **110:214168z** (1989).
124. Balcar, H.; Dosedlová, A.; Matyska, B., *Collec. Czech. Chem. Commun.*, (1986), **51**, 753.
125. Tsuji, J.; Hashiguchi, S., *Tetrahedron Letters*, (1980), **21** (31), 2955.
126. Bespalova, N. B.; Popov, A. V.; Bovina, M. A.; Kuz'min, O. V.; Vdvovin, V. M., *J. Gen. Chem. USSR*, (1987), **57** (12), 2478.
127. Baibich, I. M.; Rudler, H., *5<sup>o</sup> Seminário Brasileiro de Catálise, Guarujá (SP)* (1989).
128. Gregório, J. R., *Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre, janeiro de 1992*.
129. Baibich, I. M.; Gregório, J. R.; Rudler, H., submetido ao *J. Mol. Catal.*
130. Banks, R. L.; Kukes, S. G., *J. Mol. Catal.*, (1985), **28**, 117.
131. Reuben, B.; Wittcoff, H., *J. Chem. Educ.* (1988), **65** (7), 605.
132. Boelhouwer, C., *JAOCs*, (1983), **60** (2), 457.
133. Katz, T. J., *The Olefin Metathesis Reaction*, "Advances in Organometallic Chemistry", vol. 16, pag. 283, Editado por F. G. A. Stone and R. West, Academic Press, Nova York, (1977).
134. Ivin, K. J.; Laverty, T.; Rooney, J. J., *Makromol. Chem.*, (1977), **178**, 1545.
135. Fr. 1,536,305 (Cl. C08f); *Chem. Abst.* **71:13965j** (1967).
136. Martin, A. E., *Patente Brasileira BR 8 904 776*.
137. Bell, A., *Patente Brasileira BR 8 904 922*.