

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ESTUDO DE CATALISADORES A BASE  
DE TUNGSTÊNIO NA REAÇÃO DE  
METÁTESE DE OLEFINAS**

**Carla Kern**

dissertação apresentada ao curso  
de pós graduação em química para a  
obtenção do título de **Mestre em Química.**

O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado entre março/90 e agosto/93 no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob a orientação da Profa. Ione Maluf Baibich, inteiramente pela autora e julgado adequado para a obtenção do título de Mestre em Química pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

---

Dr. Antônio Eduardo Mauro  
Universidade Estadual Paulista

---

Dr. Celso Camilo Moro  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

---

Dr. Jairton Dupont  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

*Ao Rafael, por ser tão especial*  
*Aos meus pais, pelo amor e dedicação*

## AGRADECIMENTOS

À Prof. Ione Maluf Baibich, pela orientação, amizade e dedicação, imprescindíveis para a realização deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Organometálicos, José Gregório, Annelise Gerbase e Rony Garcia pelo agradável convívio e ajuda diária, bem como aos alunos de iniciação científica, especialmente ao Arthur Resende de Castro Filho que acompanhou mais intimamente este trabalho.

Aos meus pais e meus sogros, pelo apoio e incentivo sempre demonstrados.

Ao Luís Henrique pela compreensão e apoio.

À Prof. Maria do Carmo Peralba pela incansável ajuda na cromatografia em fase gasosa.

Ao Prof. Roberto Fernando de Souza, pela interação no projeto de metátese de olefinas não funcionalizadas.

Aos colegas do Laboratório de Síntese Assimétrica, bem como ao Prof. Jairton Dupont, pela disposição em colaborar com o trabalho.

À banca examinadora, por ter aceito julgar este trabalho.

À CAPES, pela bolsa de estudos.

Aos colegas, professores e funcionários do Instituto de Química, pela amizade e colaboração.

À todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

# ÍNDICE

Agradecimentos.....	i
Índice.....	ii
Índice de Figuras.....	v
Índice de Tabelas.....	vii
Sumário.....	ix
Abstract.....	x
1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica.....	4
2.1. Introdução.....	4
2.2. Aplicações da Reação de Metátese.....	5
2.2.1. Olefinas acíclicas não-funcionalizadas.....	5
2.2.2. Olefinas cíclicas.....	11
2.2.3. Cometátese entre olefinas cíclicas e acíclicas.....	15
2.2.4. Olefinas acíclicas funcionalizadas.....	16
2.3. Mecanismos da Reação de Metátese.....	27
2.4. Sistemas Catalíticos.....	34
2.4.1. Sistemas catalíticos homogêneos.....	34
2.4.1.1. Complexos Alquilideno.....	35
2.4.1.2. Sistemas bi-componentes.....	37
2.4.1.3. Sistemas sem ligante alquilideno e sem agente alquilante.....	42
2.4.2. Sistemas catalíticos heterogêneos.....	43
3. Procedimento Experimental.....	46
3.1. Reagentes e Solventes.....	46
3.2. Equipamentos e Condições Analíticas.....	48

3.2.1. Cromatografia em fase gasosa.....	48
3.2.2. Espectroscopia de Massas.....	50
3.2.3. Espectroscopia no Infravermelho.....	50
3.2.4. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.....	51
3.2.5. Análise Elementar.....	52
3.2.6. Cromatografia de Permeação em Gel.....	52
3.3. Sínteses dos Substratos.....	52
3.3.1. Síntese da 10-undecenoamida.....	52
3.3.2. Síntese da 10-undecenonitrila.....	53
3.4. Testes Catalíticos.....	54
3.4.1. Metátese da 10-undecenonitrila.....	54
3.4.1.1. Procedimento utilizando a técnica seringa-septo.....	54
3.4.1.2. Procedimento utilizando câmara de luvas.....	56
3.4.2. Metátese do Norborneno.....	56
3.4.3. Metátese de uma mistura de olefinas não funcionalizadas.....	57
3.5. Análise dos Resultados.....	57
3.5.1. Preparação de uma amostra para análise.....	57
3.5.2. Determinação dos parâmetros reacionais.....	58
3.5.2.1. Parâmetros calculados por RMN de <sup>1</sup> H.....	59
3.5.2.2. Conversão calculada por cromatografia gasosa.....	61
4. Resultados e Discussão.....	64
4.1. Separação e caracterização dos produtos de metátese da 10-undecenonitrila.....	64
4.2. O sistema WCl <sub>6</sub> -PMHS na metátese da nitrila.....	86
4.3. Estudo comparativo dos sistemas catalíticos.....	88
4.4. Metátese do norborneno.....	96
4.4.1. Caracterização do polinorborneno.....	97

4.4.2. Estudo do sistema catalítico $WCl_6$ -PMHS na metátese do norborneno.....	99
4.5. Metátese de uma mistura de olefinas não funcionalizadas.....	101
5. Conclusões.....	106
6. Sugestões para futuros trabalhos.....	107
7. Bibliografia.....	108
Apêndice A. Caracterização da 10-undecenoamida.....	116
Apêndice B. Lista de Abreviaturas.....	123

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3-1: Aparelhagem utilizada nas reações de metátese.....	55
Figura 3-2: Espectro de RMN de $^1\text{H}$ da região olefínica de uma mistura reacio- nal da metátese da 10-undecenonitrila.....	59
Figura 4-1: Espectro de IV da 10-undecenonitrila.....	65
Figura 4-2: Espectro de RMN de $^1\text{H}$ da 10-undecenonitrila.....	67
Figura 4-3: Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ da 10-undecenonitrila.....	69
Figura 4-4: Espectro de massas da 10-undecenonitrila.....	70
Figura 4-5: Espectro de IV da 10-eicosenodinitrila.....	72
Figura 4-6: Espectro de RMN de $^1\text{H}$ da 10-eicosenodinitrila.....	74
Figura 4-7: Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ da 10-eicosenodinitrila.....	76
Figura 4-8: Espectro de massas da 10-eicosenodinitrila.....	78
Figura 4-9: Espectro de IV da 10-cloroundecanonitrila.....	80
Figura 4-10: Espectro de RMN de $^1\text{H}$ da 10-cloroundecanonitrila.....	82
Figura 4-11: Espectro de massas da 10-cloroundecanonitrila.....	84
Figura 4-12: Curva cinética da metátese da 10-undecenonitrila utilizando o sistema $\text{WCl}_6\text{-PMHS}$ .....	91
Figura 4-13: Curva cinética da metátese da 10-undecenonitrila utilizando o sistema $\text{WCl}_6\text{-Ph}_2\text{SiH}_2$ .....	92
Figura 4-14: Curva cinética da metátese da 10-undecenonitrila utilizando o. sistema $\text{WCl}_6\text{-SnMe}_4$ .....	93
Figura 4-15: Espectro de IV do polinorborneno.....	98
Figura 4-16: Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do polinorborneno.....	99
Figura 4-17: Cromatogramas da mistura de olefinas não funcionalizadas.....	103
Figura 4-18: Distribuição dos produtos reacionais da mistura de olefinas não- funcionalizadas antes e depois da metátese.....	104



Figura A-1: Espectro de IV da 10-undecenoamida.....	116
Figura A-2: Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ da 10-undecenoamida.....	119
Figura A-3: Espectro de RMN de $^1\text{H}$ da 10-undecenoamida.....	121

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2-1: Distância entre o grupo funcional e a dupla ligação numa olefina funcionalizada.....	18
Tabela 2-2: Conversão em produtos de metátese de nitrilas de fórmula geral $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{CN}$ .....	25
Tabela 2-3: Atividades de complexos alquilideno de W, Mo e Re na metátese do 2-penteno.....	37
Tabela 2-4: Sistemas catalíticos ativos na metátese do 2-penteno.....	38
Tabela 2-5: Sistemas catalíticos ativos na metátese do cicloocteno.....	39
Tabela 2-6: Sistemas catalíticos ativos na metátese do 10-undecenoato de metila.....	41
Tabela 2-7: Sistemas catalíticos ativos na metátese do propeno.....	44
Tabela 3-1: Características dos gases utilizados.....	46
Tabela 3-2: Características dos reagentes utilizados.....	47
Tabela 3-3: Características dos solventes utilizados.....	48
Tabela 3-4: Fatores de resposta para as olefinas não-funcionalizadas.....	63
Tabela 4-1: Atribuição das absorções da 10-undecenonitrila no IV.....	66
Tabela 4-2: Atribuição dos sinais de RMN de $^1\text{H}$ da 10-undecenonitrila.....	68
Tabela 4-3: Atribuição dos sinais de RMN de $^{13}\text{C}$ da 10-undecenonitrila.....	70
Tabela 4-4: Esquema da fragmentação da 10-undecenonitrila no GC/MS.....	71
Tabela 4-5: Atribuição das absorções da 10-eicosenodinitrila no IV.....	73
Tabela 4-6: Atribuição dos sinais de RMN de $^1\text{H}$ da 10-eicosenodinitrila.....	75
Tabela 4-7: Atribuição dos sinais de RMN de $^{13}\text{C}$ da 10-eicosenodinitrila.....	77
Tabela 4-8: Esquema da fragmentação da 10-eicosenodinitrila no GC/MS.....	79
Tabela 4-9: Atribuição das absorções da 10-cloroundecanitrila no IV.....	81
Tabela 4-10: Atribuição dos sinais de RMN de $^1\text{H}$ da 10-cloroundecanitrila...	83

Tablea 4-11: Esquema da fragmentação da 10-cloroundecanonitrila no GC/MS.....	85
Tabela 4-12: Rendimento da metátese da 10-undecenonitrila utilizando $WCl_6$ -PMHS como sistema catalítico, cuidadosa exclusão de ar.....	86
Tabela 4-13: Rendimento da metátese da 10-undecenonitrila utilizando $WCl_6$ -PMHS como sistema catalítico, rigorosa exclusão de ar.....	87
Tabela 4-14: Rendimento da metátese da 10-undecenonitrila utilizando $WCl_6$ - $Ph_2SiH_2$ e $WCl_6-SnMe_4$ , rigorosa exclusão de ar.....	89
Tabela 4-15: Atribuição das absorções do polinorboreneno no IV.....	98
Tabela 4-16: Resultado da metátese do norborreneno para os sistemas catalíticos $WCl_6$ -PMHS e $WCl_6$ .....	100
Tabela A-1: Atribuição das absorções da 10-undecenoamida no IV.....	117
Tabela A-2: Análise elementar de CHN da 10-undecenoamida.....	118
Tabela A-3: Deslocamentos químicos do espectro de RMN de $^{13}C$ da 10-undecenoamida.....	120
Tabela A-4: Deslocamentos químicos do espectro de RMN de $^1H$ da 10-undecenoamida.....	122

## SUMÁRIO

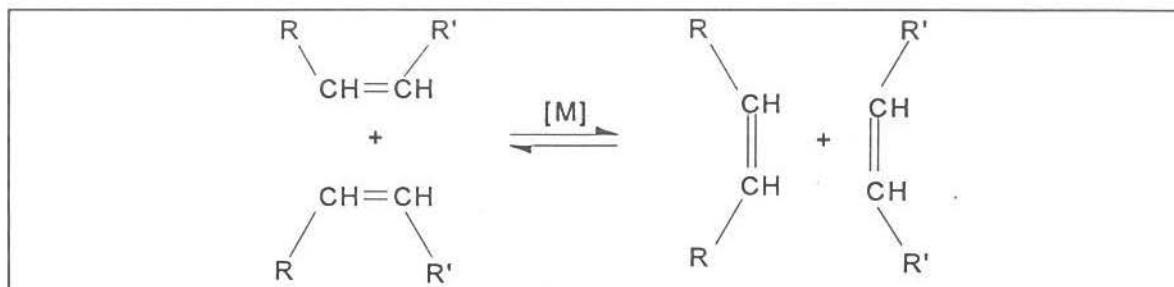
Neste trabalho estudou-se o sistema catalítico  $WCl_6$ -PMHS em reações de metátese de olefinas. Na reação de metátese da 10-undecenonitrila este sistema catalítico foi ativo com atividades e seletividades comparáveis aos melhores sistemas catalíticos homogêneos conhecidos na literatura, isto é,  $WCl_6$ - $SnMe_4$  e  $WCl_6$ - $Ph_2SiH_2$ , com as vantagens de não ser tóxico e ter um baixo custo. Na reação de metátese do norborneno o sistema catalítico  $WCl_6$ -PMHS mostrou vantagens sobre a utilização de  $WCl_6$  sem cocatalisador, pois a quantidade de polímero reticulado formado é menor. Além disso, a reação de metátese de olefinas não-funcionalizadas também foi estudada, levando a melhores resultados do que se o  $WCl_6$  fosse utilizado sem cocatalisador.

## ABSTRACT

In this work, the catalyst system  $WCl_6$ -PMHS was studied in several metathesis reactions. In the 10-undecenitrile metathesis this catalyst system was active with activities and selectivities analogous to the best homogeneous systems known in the literature,  $WCl_6$ - $SnMe_4$  and  $WCl_6$ - $Ph_2SiH_2$  with the advantage of being not toxic and not expensive. In the norbornene metathesis, the catalyst system  $WCl_6$ -PMHS produced the polymer with less cross-linked ratio than when  $WCl_6$  was used without cocatalyst. Furthermore, the use of the system in non-functionalized olefin metathesis also showed an improvement over the  $WCl_6$  without cocatalyst.

# 1. INTRODUÇÃO

A reação de metátese de olefinas é uma desproporção catalítica de alquenos onde ocorre a troca de fragmentos alquilidenos entre duas olefinas:



Este tipo de reação possibilita a síntese em uma única etapa de produtos de estrutura bem definida que só poderiam ser sintetizadas mais dificilmente. Por isso a metátese de olefinas possui aplicações em muitas áreas da química, tais como, indústria de surfactantes, indústria petroquímica, indústria de perfumes, síntese orgânica, química analítica e bioquímica.

Particularmente a metátese de olefinas funcionalizadas tem sido objeto de muito estudo, pois grande número de compostos de interesse possuem grupos funcionais. Entretanto, existem poucos sistemas catalíticos compatíveis com os grupos funcionais, sendo a maioria dos sistemas facilmente envenenados por estes. Os sistemas mais ativos em metátese de olefinas funcionalizadas conhecidos são os sistemas homogêneo  $\text{WCl}_6\text{-SnMe}_4$  e heterogêneo  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnMe}_4$ . Porém estes compostos de estanho conhecidos como cocatalisadores interagem no meio reacional formando cloretos de triálquilestanho, que são muito tóxicos ao ser humano, impedindo que a reação seja utilizada em escala industrial.

Como alternativa aos compostos de tetraálquilestanho existem alguns trabalhos que utilizam compostos de silício e que já apresentaram bons

resultados em reações de metátese de olefinas funcionalizadas. Em estudos preliminares realizados neste laboratório o polimetilhidrosiloxano, PMHS, apresentou, na metátese do 10-undecenoato de metila, quando utilizado junto com o  $WCl_6$ , atividades tão altas quanto às daquelas do sistema  $WCl_6-SnMe_4$  com a vantagem de não ser tóxico, ser líquido não-volátil, portanto de fácil manuseio e ter um custo dez vezes inferior ao  $SnMe_4$ .

O objetivo deste trabalho foi estudar o sistema catalítico  $WCl_6-PMHS$  na reação de metátese da 10-undecenonitrila, do norborneno e de uma mistura de olefinas não funcionalizadas.

No caso da metátese da 10-undecenonitrila procurou-se estender o estudo do sistema catalítico  $WCl_6-PMHS$  na área de metátese de olefinas funcionalizadas, estudo este já iniciado neste laboratório na metátese do 10-undecenoato de metila, e comparar a atividade deste sistema com os sistemas catalíticos conhecidos na literatura,  $WCl_6-SnMe_4$  e  $WCl_6-Ph_2SiH_2$ . Para tanto foram feitos testes catalíticos realizados em condições de cuidadosa exclusão de ar e de rigorosa exclusão de ar, sendo os resultados analisados em termos de conversão total e seletividade no produto desejado.

No caso do norborneno o resultado da reação de metátese é uma polimerização por abertura de anel, já que se trata de uma olefina cíclica. Como esta reação pode acontecer mesmo sem a adição de cocatalisador, foi feito um estudo comparativo entre os sistemas catalíticos  $WCl_6-PMHS$  e  $WCl_6$ . Os testes catalíticos foram executados em condições de cuidadosa exclusão de ar, utilizando-se tetracloreto de carbono como solvente e a análise dos resultados baseou-se na quantidade de polímero solúvel formado em relação à quantidade total, uma vez que em ambos os casos a conversão foi considerada 100%.

No caso da mistura de olefinas não funcionalizadas o substrato é uma mistura que é o resultado de uma reação de oligomerização de modo que há

uma distribuição de olefinas na faixa  $C_6$  a  $C_{16}$ . O objetivo desta parte do trabalho foi fazer uma analogia ao processo SHOP da Shell que visa produzir, a partir de olefinas leves, olefinas na faixa de número de carbonos desejada para a produção de detergentes. Para tanto utilizou-se o sistema catalítico  $WCl_6$ -PMHS e comparou-se sua eficiência com aquela do catalisador  $WCl_6$ , dentro do procedimento de cuidadosa exclusão de ar.

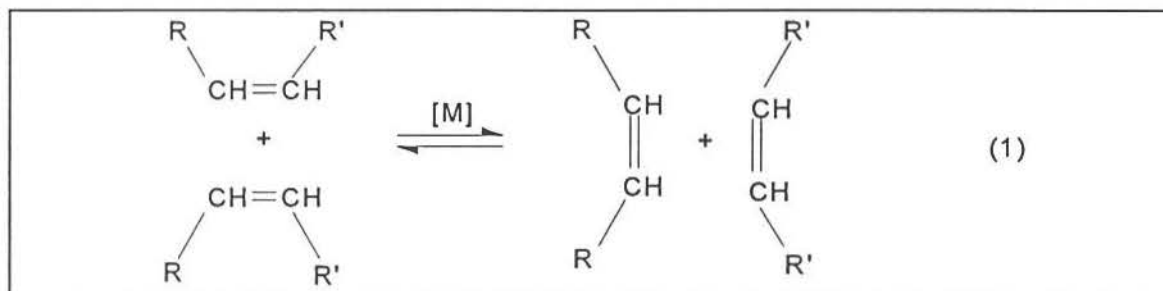


## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 INTRODUÇÃO

A reação de metátese de olefinas foi descoberta independentemente por pesquisadores das companhias Du Pont de Nemours, Standard Oil of Indiana e Phillips Petroleum Co. no final dos anos 50 [1]. As primeiras publicações científicas foram a polimerização por abertura do anel do norborneno usando  $TiCl_4/LiAlR_4$  como sistema catalítico feita por Truet *et alii*. [2] e a desproporção catalítica do propeno usando  $Mo(CO)_6/Al_2O_3$  como sistema catalítico feita por Banks e Bailey [3].

O termo metátese foi utilizado pela primeira vez por Calderon [4] e denomina uma reação catalítica que consiste no intercâmbio de fragmentos alquilideno entre duas olefinas (Eq. 1). A reação de metátese entre duas olefinas do mesmo composto é chamada de autometátese, enquanto que a reação entre olefinas de compostos distintos é chamada de cometátese.



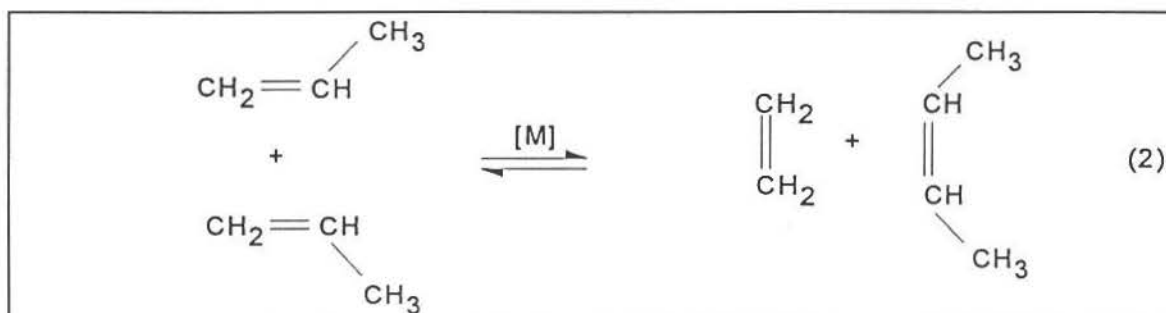
Esse tipo de reação abre novas possibilidades sintéticas, tornando possível a produção de compostos que só poderiam ser sintetizados em um número muito grande de etapas. Entre os diversos campos de interesse dessa reação citam-se as indústrias petroquímica, de cosméticos e de polímeros; química orgânica, bioquímica e química analítica [5].

A reação tem bons rendimentos, a pressão e temperatura moderadas, em presença de uma grande variedade de catalisadores, principalmente a base de tungstênio, molibdênio e rênio, tanto em fase homogênea como em fase heterogênea e para uma grande variedade de substratos, desde alcenos acíclicos, funcionalizados ou não, até alcenos cíclicos também funcionalizados ou não. A metátese cruzada (cometátese) entre compostos olefínicos diferentes também é possível [6].

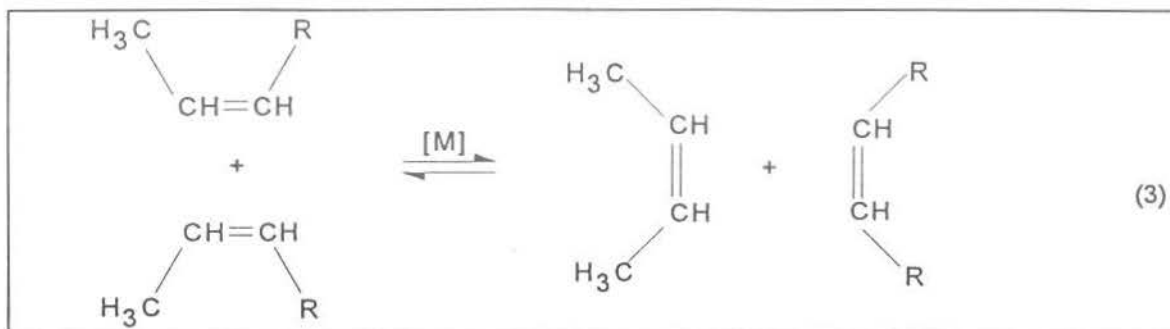
## 2.2 APLICAÇÕES DA REAÇÃO DE METÁTESE

### 2.2.1 OLEFINAS ACÍCLICAS NÃO FUNCIONALIZADAS

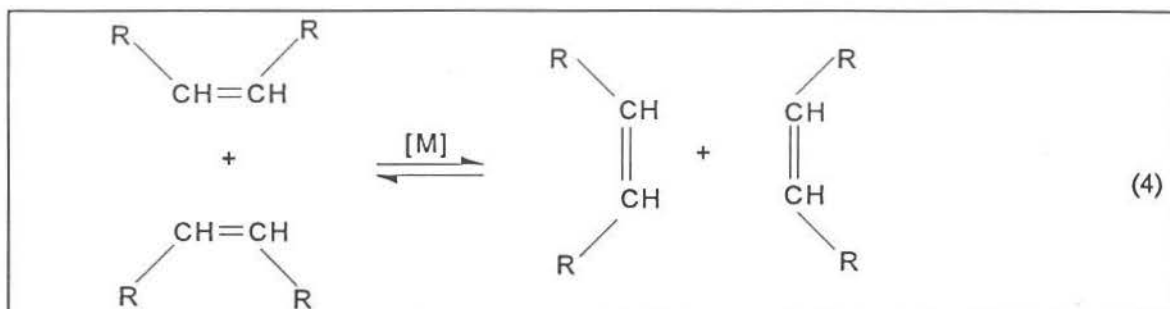
A reação de metátese entre olefinas acíclicas não funcionalizadas acontece facilmente. O exemplo mais comum e mais estudado é a metátese do propeno (Eq. 2).



A metátese de  $\alpha$ -olefinas sempre produz eteno e uma olefina interna simétrica. A metátese de  $\beta$ -olefinas produz 2-buteno e uma olefina interna simétrica (Eq. 3).



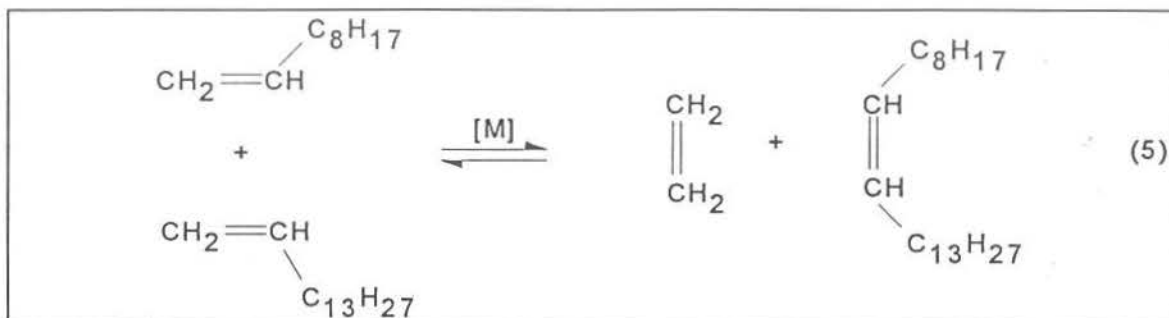
A metátese de olefinas internas simétricas regenera a olefina inicial, sendo exemplo de uma reação totalmente degenerada (Eq. 4).



Quando a reação de metátese acontece em fase homogênea, o processo é seletivo e acontece de acordo com as Eqs. 2 a 4, com exceção de alguns casos especiais em que o solvente é menos seletivo ou o solvente utilizado promove reações laterais [7], porém em fase heterogênea o processo é mais complexo uma vez que nestes casos os sistemas catalíticos promovem reações de isomerização, polimerização e oligomerização de olefinas. Os produtos de isomerização podem facilmente reagir via cometátese com a olefina inicial, produzindo novos produtos de reação [8].

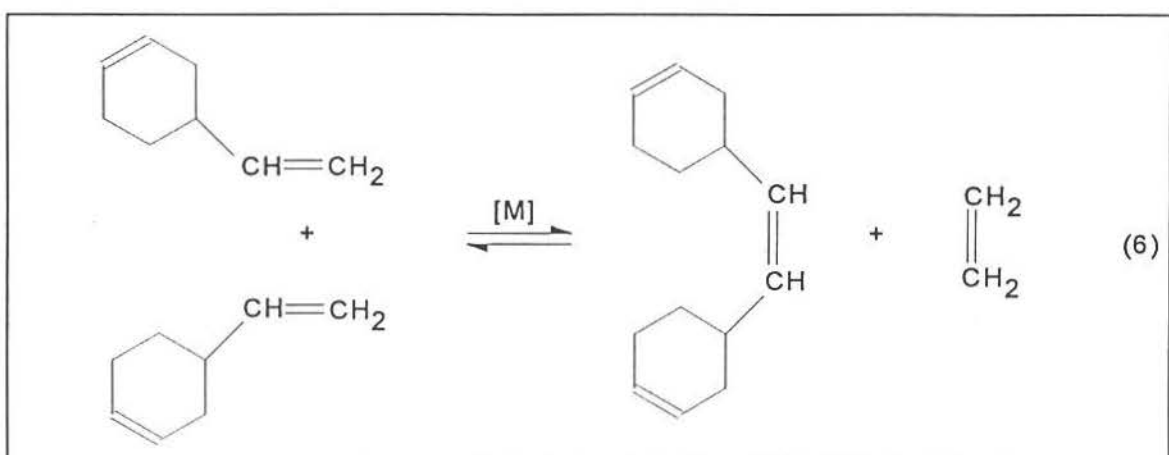
A reação de metátese oferece uma nova rota de síntese de olefinas de estrutura complexa. Através da metátese de olefinas terminais de longa cadeia, é possível sintetizar compostos orgânicos biologicamente ativos, tais como os ferormonas, sendo a síntese do *cis*-9-tricoseno, ferormona da mosca doméstica

(*musca domestica*), via cometátese entre o 1-deceno e o 1-pentadeceno, um exemplo dessa aplicação (Eq. 5) [9].

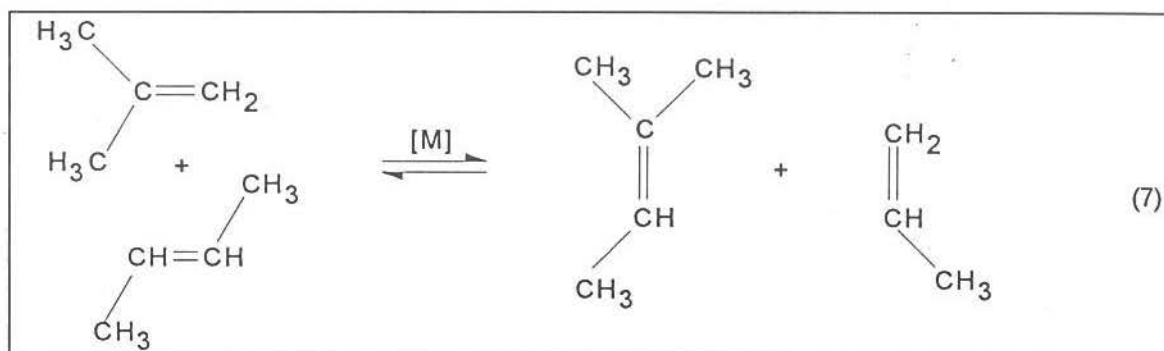


Naturalmente, além dos produtos de cometátese, os produtos de autometátese são formados, reduzindo a seletividade no produto desejado. Como a reação de metátese conduz à mistura termodinâmica de isômeros *cis* e *trans*, a quantidade do produto *cis*, biologicamente ativo, é baixa e o seu isolamento é um processo caro e difícil. Esses inconvenientes restringem a aplicabilidade da reação de metátese a esses tipos de compostos.

Outro composto formado facilmente pela reação de metátese é o 1,2-bis(3-ciclohexenil)eteno a partir do 4-vinilciclohexeno (Eq. 6). Este produto pode ser um intermediário na produção de um composto ignífugo [10].



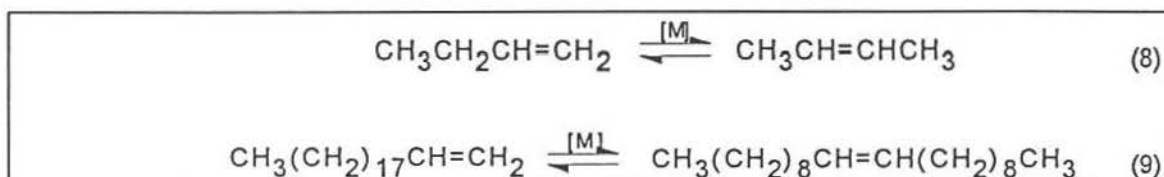
Olefinas ramificadas também sofrem metátese e esta reação pode conduzir à formação de produtos especiais. Um exemplo é a cometátase entre o isobuteno e o 2-buteno formando o 2-metil-2-buteno (Eq. 7), um precursor do poliisopreno [11].



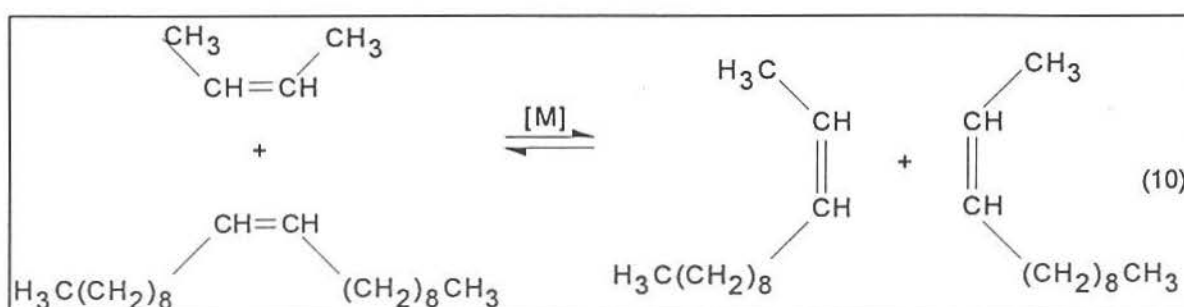
A primeira aplicação comercial da reação de metátese foi o "Phillips Triolefin Process" que esteve em operação de 1966 a 1972 no Canadá com uma capacidade de 50 mil toneladas anuais [12]. Este processo realizava a conversão de propeno em eteno e buteno (Eq. 2) usando  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$  como catalisador. Os produtos eram separados por destilação fracionada e o propeno que não reagia era reciclado. A fração de 2-buteno obtido dessa forma tem muitas aplicações: pode ser usada como material inicial para síntese de gasolina, pode ser isomerizada a 1-buteno de alta pureza que é co-monômero na produção de polietileno e também pode ser matéria base na produção de butadieno de alta pureza. Por razões econômicas, atualmente o processo inverso é o mais interessante de modo que a Atlantic Richfield Co. (EUA, 1985) utiliza a tecnologia Phillips para a produção de propeno [13].

O processo SHOP (*Shell Higher Olefins Process*) é um exemplo da versatilidade da reação de metátese [14]. O objetivo do processo é produzir

álcoois primários de comprimento de cadeia no intervalo de C<sub>11</sub> a C<sub>15</sub>, a partir de eteno. Estes álcoois são usados na manufatura de detergentes biodegradáveis. A rota tradicional envolve a alcoólise de óleos vegetais que são convertidos a álcoois primários por hidrogenólise. O problema de se utilizar matéria-prima agrícola é que esta depende de muitos parâmetros tais como clima e ataque por pestes que provocam flutuações no fornecimento. Para produzir os álcoois primários de comprimento de cadeia desejado, o processo SHOP utiliza as reações de oligomerização, isomerização, metátese e hidroformilação linear. Primeiramente, eteno é oligomerizado e fornece  $\alpha$ -olefinas com números de carbonos na faixa de C<sub>4</sub> a C<sub>40</sub>. A fração C<sub>10</sub> a C<sub>14</sub>, que é a fração desejada, alimenta um reator de hidroformilação [15]. As frações leves e pesadas alimentam um reator de isomerização, onde  $\alpha$ -olefinas são isomerizadas a olefinas internas (Eqs. 8 e 9).

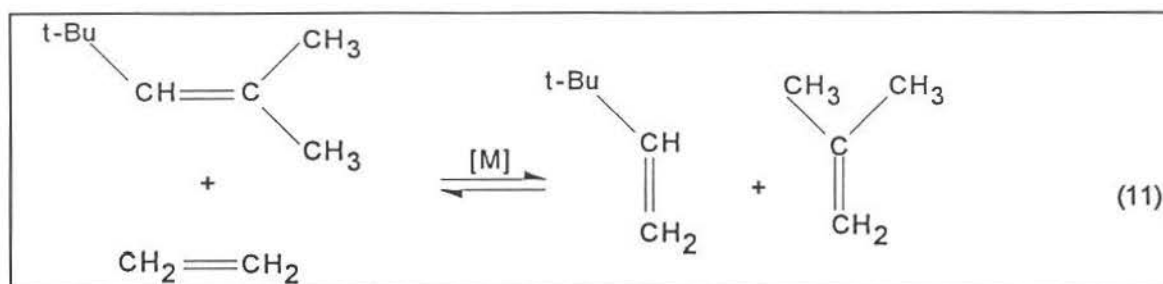


As olefinas internas passam por um reator de metátese onde as olefinas de cadeias curta e longa se desproporcionam (Eq. 10).



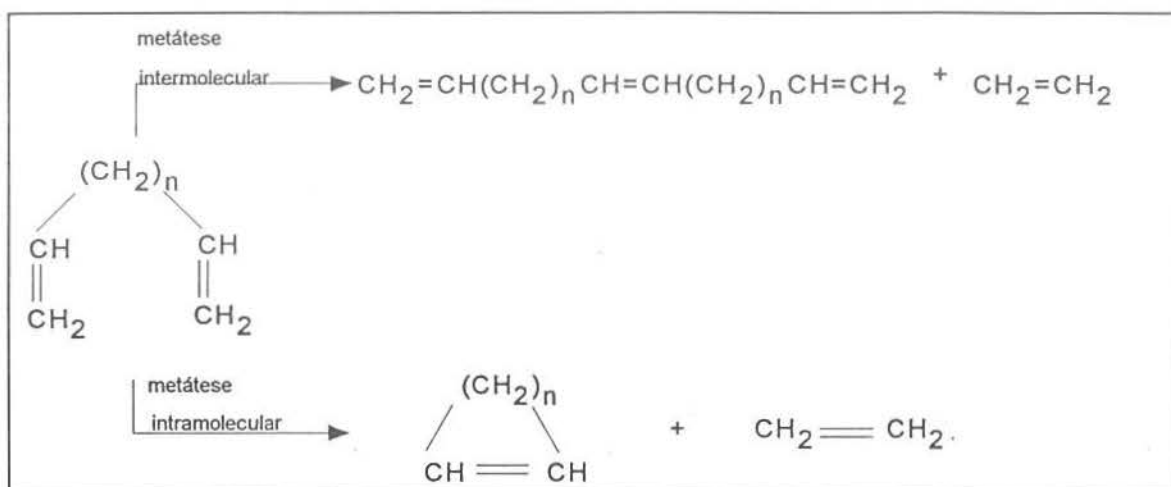
Como a reação de metátese entre as diversas olefinas presentes no meio reacional é aleatória, é formada uma mistura de várias olefinas internas de diferentes tamanho de cadeia, de modo que uma reciclagem até a exaustão converte todo o eteno em álcoois primários de cadeia aberta no intervalo C<sub>11</sub> a C<sub>15</sub>. Há duas usinas operando o processo SHOP atualmente, uma nos EUA desde 1979 (270 mil toneladas anuais) e outra no Reino Unido desde 1982 (120 mil toneladas anuais) [13].

Um exemplo de aplicação da metátese no setor de especialidades químicas é a produção de neohexeno pela etenólise de diisobuteno (Eq. 11).



Os produtos são separados e o neohexeno obtido é um intermediário na manufatura de almíscar sintético. O isobuteno é reciclado para um reator de dimerização e pode novamente participar da reação. Este processo é comercializado pela Phillips Petroleum Co., no Texas, produzindo 1,4 mil toneladas anuais [16].

Além das monoolefinas, dienos e polienos sofrem metátese, só que neste caso, além da metátese intermolecular, metátese intramolecular também pode acontecer (Esquema I).

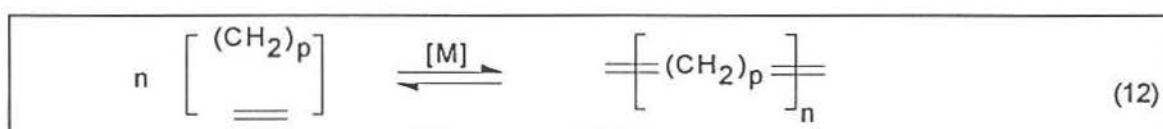


Esquema I

A metátese intramolecular será tanto mais favorecida quanto mais estável for a olefina cíclica formada. Assim, a metátese intramolecular do 1,7-octadieno produz ciclohexeno com 99% de seletividade enquanto o 1,5-hexadieno sofre apenas metátese intermolecular, sem nenhuma produção de ciclobuteno [17].

### 2.2.2 OLEFINAS CÍCLICAS

A metátese de olefinas cíclicas conduz, por abertura do anel, à formação de polímeros insaturados, conhecidos como polialquenâmeros (Eq. 12) [18].



Este tipo de polimerização difere dos outros pelo fato de o número de ligações duplas ser conservado. A reação pode ser aplicada a diferentes olefinas, desde altamente tensionadas (ciclobuteno) a pouco tensionadas (ciclopenteno), ciclopolienos (1,5-ciclooctadieno), olefinas bicíclicas (norborneno) e olefinas cíclicas funcionalizadas [19]. Quanto mais tensionada



for a cicloolefina mais deslocado para a direita será o equilíbrio da Eq. 12. Casos extremos são o norborneno, em que a reação de polimerização via metátese por abertura de anel (ROMP, *Ring Opening Metathesis Polymerization*) é irreversível e o ciclohexeno, que não sofre reação de ROMP devido a grande estabilidade do anel de 6 carbonos do esqueleto carbonado [20].

A reação pode proceder estereoespecificamente, isto é, as ligações duplas do polialquênâmero podem ser essencialmente *cis* ou essencialmente *trans*, conferindo diferentes propriedades físicas aos polímeros. A estereosseletividade pode ser determinada por espectroscopia de RMN de  $^{13}\text{C}$  [22]. Diversos fatores dirigem a estereosseletividade da ROMP, entre eles citam-se o número e a natureza dos ligantes ao redor do metal de transição, a natureza do metal de transição [23], o estado de oxidação do metal de transição [24], o tipo de cocatalisador, a geometria e natureza dos intermediários catalíticos [25], a natureza da cicloolefina reagente, a natureza do polialquênâmero resultante, a temperatura da reação e a natureza do solvente [26]. Contrabalançando devidamente os diversos parâmetros envolvidos na estereosseletividade da reação pode obter-se, por exemplo, polipentenâmero (a partir do ciclopenteno) em formas altamente *cis* ou *trans* [27]. O polipentenâmero *cis* é elastômero a baixa temperatura, enquanto que o *trans* tem propriedades elásticas comparáveis às da borracha natural.

Ao contrário das olefinas acíclicas funcionalizadas, olefinas cíclicas substituídas por grupos funcionais reagem via metátese facilmente [28], desde que a substituição não seja na ligação dupla [29]. O grupo funcional altera as propriedades do polímero, permitindo a fabricação de novos materiais com propriedades interessantes. Polímeros derivados do norborneno substituído com amina e grupos amônio apresentam solubilidades específicas em meio polar tais como água e propriedades trocadoras de íons [30].

A fim de combinar a boa propriedade elastomérica registrada para o polipentenâmero com a conhecida estabilidade térmica e resistência ao solvente de polímeros fluorados, Feast e Wilson [29] registraram, pela primeira vez, a metátese bem sucedida de derivados parcialmente fluorados do norborneno, já que a metátese do hexafluorociclopenteno fracassara. Esse tipo de polímero apresenta altas temperaturas de transição vítrea, baixos índices de refração e estabilidade térmica e frente a oxidação, podendo servir para fabricação de fibras óticas [30].

Em alguns casos a velocidade de reação da olefina cíclica substituída pode superar aquela de sua análoga não substituída [27, 31, 34]. É o que acontece com o 7-butóxinorbornadieno que possui velocidades de polimerização mais altas do que o próprio norbornadieno. Hamilton e Rooney [33] atribuíram esse efeito benéfico do substituinte à repulsão que os pares isolados do átomo de oxigênio exercem sobre os pares de elétrons das duplas ligações aumentando a facilidade do ataque eletrofílico pelo metal.

Como já foi citado anteriormente, a reação de metátese por abertura de anel apresenta aplicações potenciais importantes no campo de ciência dos materiais e no que se refere à metátese de olefinas é a área que mais tem se salientado no número de publicações e patentes [32]. Apesar disso o número de aplicações comerciais da ROMP é pequeno porque polimerizações mais tradicionais já ocuparam o mercado oferecendo ampla variedade de polímeros e um baixo preço. Dessa maneira, as aplicações comerciais da ROMP ficam limitadas aos casos em que o monômero é muito barato ou quando o polímero formado possui propriedades especiais que compensem um alto preço.

Algumas companhias como a Bayer, Goodyear, Japan Synthetic Rubber, desenvolveram uma planta piloto para a produção do polipentenâmero, que possui propriedades como as da borracha natural. Entretanto, a sofisticada

produção do monômero e a conversão incompleta tornam esse polímero um pouco mais caro que seu competidor, impedindo a comercialização. Porém um aumento do preço da borracha natural justificaria a produção do polipentenâmero [13].

Atualmente são três os produtos comercializados através da polimerização por abertura de anel:

a) VESTENÂMERO<sup>®</sup> (Hüls AG, RFA, 12.000 t/ano) obtido pela polimerização do cicloocteno utilizando  $WCl_6/EtAlCl_2$  como sistema catalítico [35]. Seu uso foi estabelecido em várias blends elastoméricas. É também utilizado na fabricação de borrachas para pneumáticos.

b) NORSOREX<sup>®</sup> (CDF-Chimie, França, 5.000t/ano), obtido pela polimerização do norborneno utilizando  $RuCl_3$ /butanol como catalisador [27]. O polinorborneno é um polímero que possui propriedades muito interessantes como adsorção de solventes, óleos e petróleo em quantidades de até cinco vezes o seu peso. Este polímero vulcanizado apresenta a propriedade de isolamento acústico e amortecedor de choques e vibrações.

c) METTON<sup>®</sup> (Hercules Inc., Canadá, 13.600t/ano), obtido pela polimerização do diciticlopentadieno utilizando  $WCl_6$ /fenol/ $Et_2AlCl$  como sistema catalítico. Os polidiciticlopentadienos reticulados possuem propriedades notáveis quanto à dureza, rigidez e resistência a choques. Esses polímeros são fabricados pelo moderno processo RIM (*Reaction Injection Molding*) [36, 37].

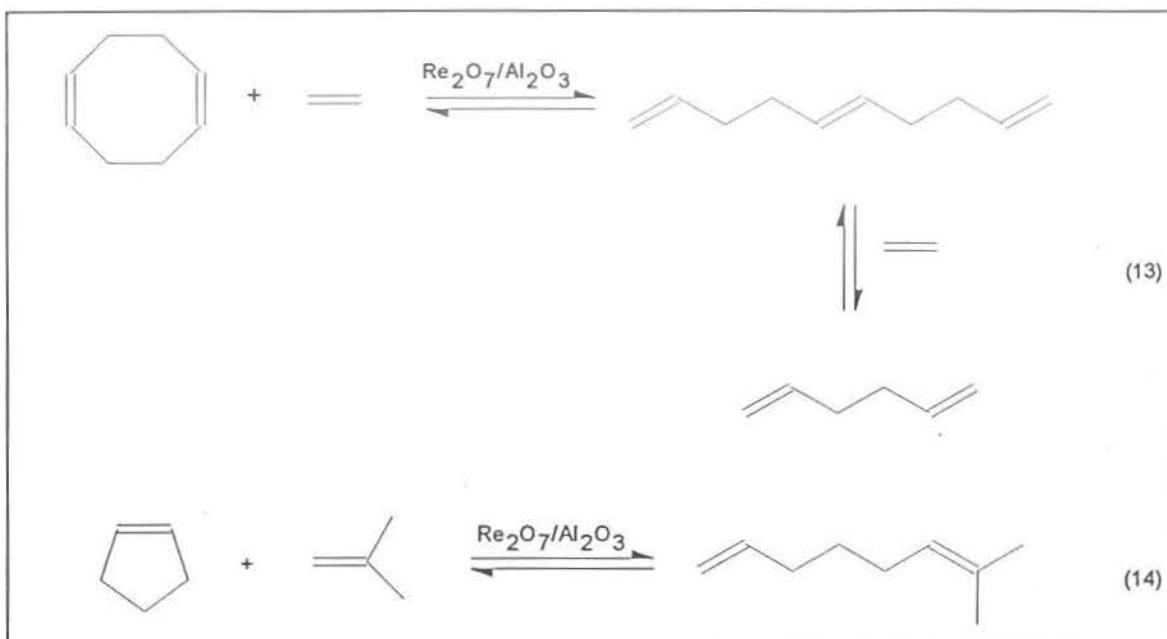
A tecnologia RIM é uma técnica de moldagem por injeção de reação de duas correntes. A primeira corrente é uma solução que inclui o monômero, o catalisador e um estabilizante que impede a polimerização prematura; a segunda corrente inclui a segunda parte do monômero, um ativador do catalisador (cocatalisador) e um moderador da velocidade de reação. Essas duas correntes são combinadas em um molde, onde se realiza a polimerização

e a moldagem, originando um formato permanentemente fixo. Na ausência de um moderador de velocidade a polimerização acontece muito rapidamente antes mesmo de chegar ao molde. Exemplos de compostos usados como moderadores de velocidade são ésteres, éteres, cetonas e nitrilas [36, 37]. Ao invés de se usar um moderador, pode-se utilizar também pequenas quantidades de uma cicloolefina funcionalmente substituída, por exemplo, norbornenonitrila, que reduz a velocidade de polimerização ao mesmo tempo em que é copolimerizada junto, não originando componentes residuais de baixo peso molecular que complicariam o processo RIM [38].

A degradação de polialquênâmeros via metátese entre este e uma olefina acíclica é de interesse analítico [39, 40]. A metátese entre o polímero e uma olefina simétrica torna possível determinar a microestrutura do polímero e a estrutura de polímeros reticulados que possuem uma grande quantidade de unidades estruturais diferentes [41].

### 2.2.3 COMETÁTESE ENTRE OLEFINAS CÍCLICAS E ACÍCLICAS

A cometátese entre uma olefina acíclica e uma olefina cíclica fornece uma rota conveniente para obter-se compostos poliinsaturados. A síntese de especialidades químicas é feita dessa maneira, num processo que iniciou em 1986, na França, produzindo 3.000t/ano. Esse processo da Shell, conhecido como FEAST - *Fine Chemical by Evaluation and Application of Shell Technology* - envolve as reações de etenólise e isobutenólise de mono e di-olefinas cíclicas produzindo  $\alpha,\omega$ -olefinas e olefinas ramificadas (Eqs. 13 e 14), usando um catalisador de  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$  [42].



Esses compostos são utilizados como agentes de reticulação na produção de polímeros reticulados.

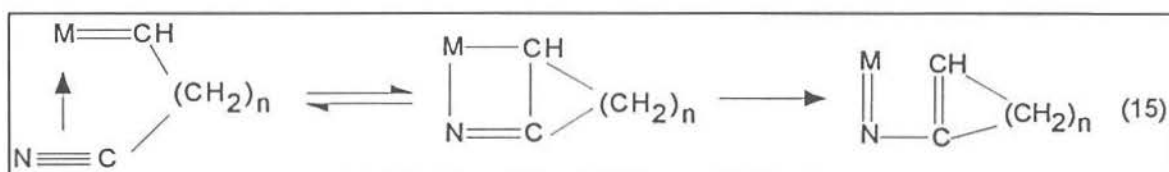
#### 2.2.4 OLEFINAS ACÍCLICAS FUNCIONALIZADAS

A reação de metátese de olefinas foi estendida para olefinas acíclicas que possuem grupos funcionais em 1972, quando Van Dam *et alii* [43] utilizaram o sistema catalítico  $WCl_6-SnMe_4$ . Esse tipo de reação apresenta interesse em várias áreas da química, pois possibilita a síntese em uma única etapa de derivados bifuncionais que só poderiam ser sintetizados mais dificilmente [44, 45].

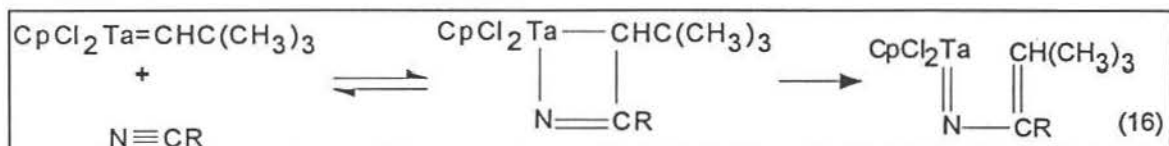
Muitos tipos de olefinas funcionalizadas sofrem reações de metátese, frente a um catalisador adequado, entre elas, ésteres e nitrilas [46]. Uma ordem geral de reatividade pode ser traçada [47]:

éster > alquênil-éster > éter > nitrila > cetona > amida terciária

Álcoois, ácidos carboxílicos e aminas primárias não sofrem reações de metátese [47]. Uma olefina acíclica funcionalizada é em geral menos reativa frente a metátese do que sua análoga não funcionalizada. Isto se deve ao fato de que o grupo funcional compete com a ligação dupla na interação com o catalisador (Eq. 15).



Esta reação conduz à destruição das estruturas metal-carbeno ativas. Este tipo de reação já foi observado para complexos de tântalo (Eq.16) [48].



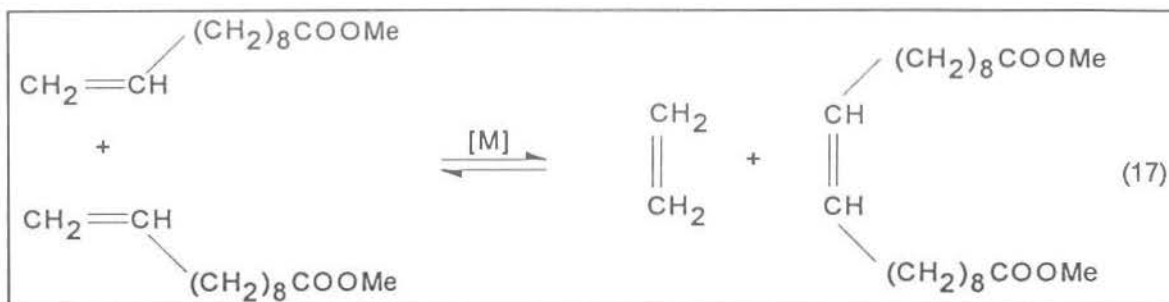
A busca de sistemas catalíticos cada vez mais eficientes para a reação de metátese de olefinas funcionalizadas tem sido a principal preocupação nessa área. O sistema catalítico homogêneo  $\text{WCl}_6\text{-SnMe}_4$  [43] e o heterogêneo  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnMe}_4$  [49] mostraram-se muito ativos e seletivos e funcionam bem para qualquer grupo funcional (exceto ácidos, álcoois, aminas primárias). Sistemas catalíticos que tenham cocatalisadores a base de silício tais como  $\text{WCl}_6\text{-Ph}_2\text{SiH}_2$  [50],  $\text{WCl}_6\text{-polimetilhidrosiloxano}$  [51] e  $\text{WCl}_6\text{-1,1,3,3-tetrametil-1,3-disilaciclobutano}$  [52] também apresentaram bons resultados.

Para a reação de metátese ser efetiva é necessário que o grupo funcional esteja afastado da dupla ligação (tabela 2-1).

Tabela 2-1: distância entre o grupo funcional e a dupla ligação numa olefina funcionalizada do tipo  $R-CH=CH-(CH_2)_n-X$ ; X= grupo funcional.

Função	n	Catalisador	Ref.
Éster Carboxílico	$\geq 1$	$Re_2O_7/Al_2O_3 - SnMe_4$	53
Éster Alquenílico	$\geq 2$	$WCl_6 - SnMe_4$	54
	$\geq 1$	$Re_2O_7/Al_2O_3 - SnMe_4$	55
Éteres	$\geq 2$	$WCl_6 - SnMe_4$	56
	$\geq 1$	$Re_2O_7/Al_2O_3 - SnMe_4$	55
Cetonas	$\geq 2$	$Re_2O_7/Al_2O_3 - SnMe_4$	55
Aminas	$1 \leq n \leq 9$	$W(CO)_3(\text{mesitileno})-$ $EtAlCl_2$	57
Nitrilas	$\geq 1$	$WCl_6 - 1,1,3,3\text{-tetrametil-}$ $1,3\text{-disilaciclobutano}$	52
	$\geq 3$	$Re_2O_7/Al_2O_3 - SnMe_4$	58
	$\geq 5$	$WCl_6 - SnMe_4$	59
Halogênios	$\geq 1$	$Re_2O_7/Al_2O_3 - SnMe_4$	55
Silóxi	$\geq 1$	$WCl_6 - Me_3Al_2Cl_3$	47

A reação de autometátese de ésteres insaturados conduz à formação de diésteres [60]. Por exemplo, o 10-undecenoato de metila, frente a um catalisador adequado, produz o 10-eicosenodiato de dimetila, com liberação de eteno (Eq. 17).



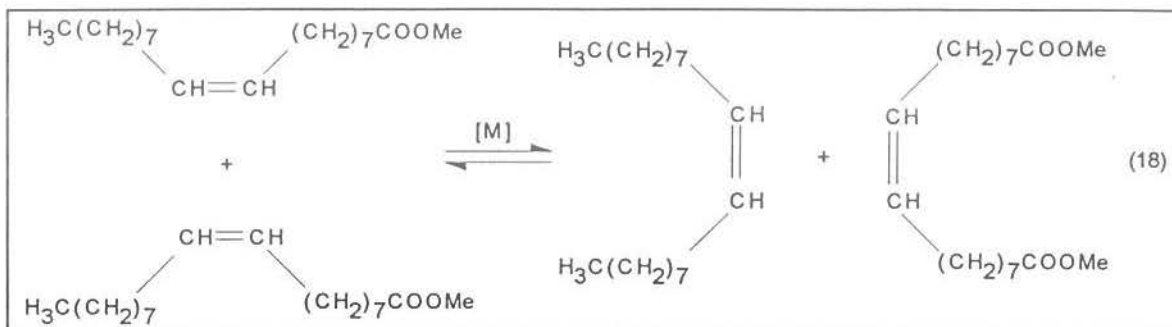
Com o sistema homogêneo  $\text{WCl}_6$ -cocat. foi detectado a presença do 10-cloroundecanoato de metila, um produto lateral resultante da adição de  $\text{HCl}$  (liberado do  $\text{WCl}_6$ , na formação da espécie ativa) à ligação dupla do éster [61].

Foi verificado que a ordem de adição dos componentes reacionais influencia a conversão final da reação de metátese do 10-undecenoato de metila [62]. É necessário adicionar primeiro o éster e o  $\text{WCl}_6$ , permitindo que eles interajam e só então adicionar o cocatalisador. Esta interação entre éster e  $\text{WCl}_6$  resultaria na formação de  $\text{WOCl}_4$  que alguns pesquisadores acreditam ser o verdadeiro precursor catalítico da reação de metátese [63].

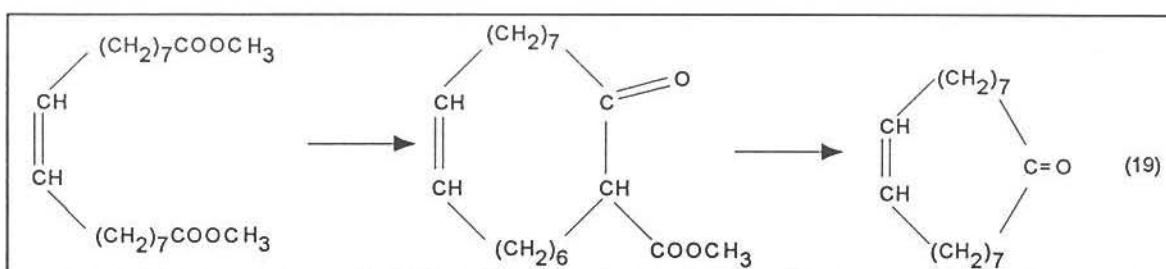
A reação de metátese de ésteres insaturados tem muitas aplicações. É possível produzir compostos telequéricos, como os ésteres  $\alpha,\omega$ -dicarboxílicos, que são materiais iniciais interessantes para a manufatura de poliésteres e poliamidas [64].

O processo de metátese de ésteres insaturados pode ser aplicado na indústria de perfumes: por exemplo, A civetona (9-*cis*-cicloheptenona), um composto natural com aroma do almíscar, pode ser obtida a partir do diéster formado na reação de metátese do oleato de metila (Eq. 18), um éster derivado de ácido graxo [64].



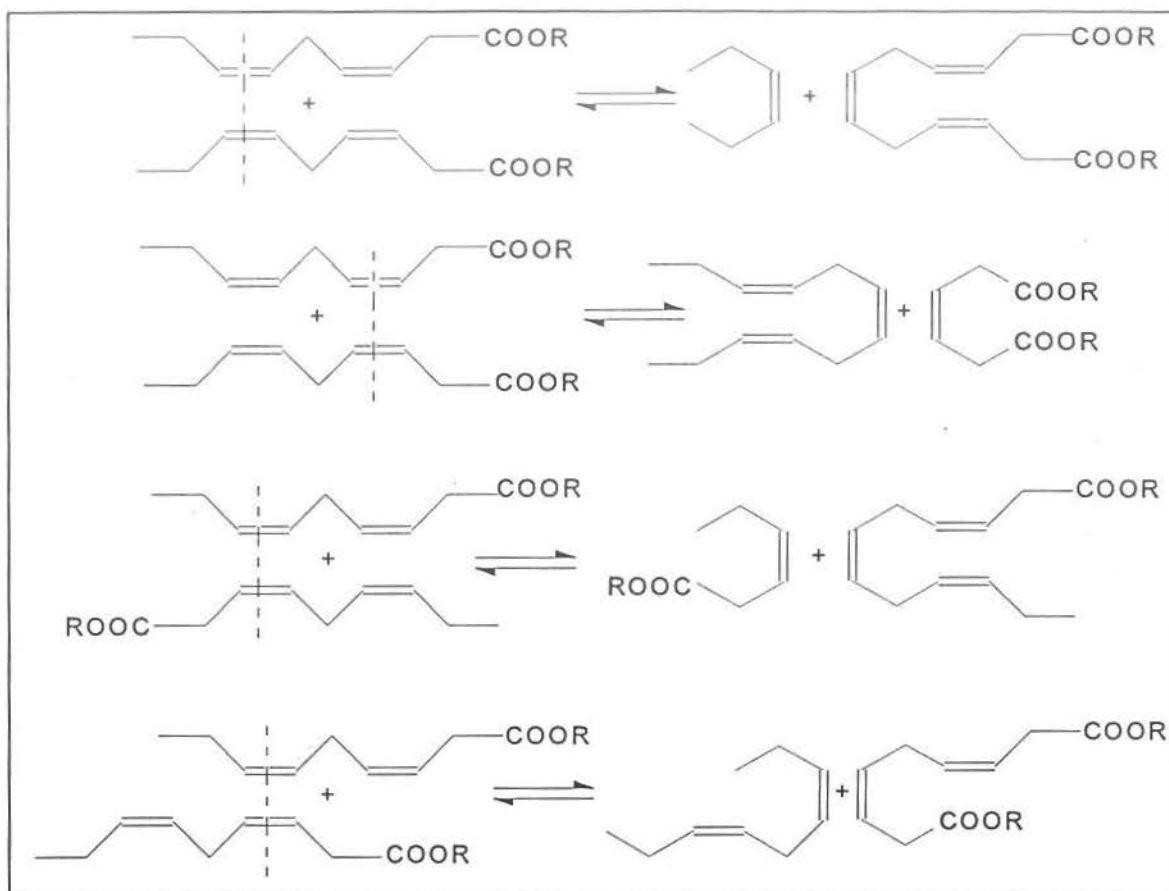


O dimetil 9-octadeceno -1,18-dioato formado sofre um processo de ciclização seguido de uma decarboxilação (Eq. 19) para formar a civetona.



Este método de síntese da civetona apresenta uma boa alternativa para a sua síntese em relação a outros processos já descritos na literatura e pode ser estendido a outras cetonas macrocíclicas [65].

Além da metátese do oleato de metila e 10-undecenoato de metila, reações de metátese envolvendo outros ésteres derivados de ácidos graxos já foram registrados na literatura. Entre eles estão o elaidato de metila, o erucato de metila, o linoleato de metila e o linolenato de metila [66, 67]. Esses dois últimos são exemplos de ésteres poliinsaturados. Como cada ligação dupla pode reagir com qualquer outra, o resultado é uma variedade de polienos, monoésteres e diésteres (Esquema II).



Esquema II

Como qualquer um dos produtos pode reagir com qualquer outro composto insaturado presente na mistura, o resultado é uma distribuição completamente estatística dos grupos alquilideno.

A metátese de óleos graxos insaturados como óleo de oliva, óleo de linhaça e óleo de palma também é possível [68, 69]. Estes óleos são importantes fontes de alimento e suas modificações químicas os convertem em outros produtos úteis tais como detergentes, combustíveis, aditivos de polímeros, etc [70].

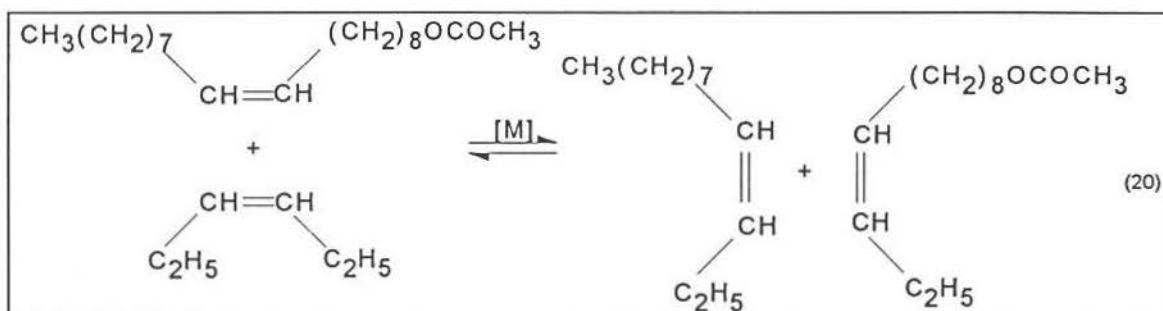
A metátese do óleo de oliva, que consiste principalmente de trioleato de glicerol, produz 9-octadeceno e ésteres dicarboxílicos de alto ponto de ebulição [66].

O óleo de palma cru é composto de igual proporção de ésteres de ácidos graxos saturados e insaturados. Os compostos saturados não reagem em contato com catalisadores de metátese e os produtos da reação de metátese do óleo de palma são 6-pentadeceno, 9-octadeceno, 9-octadecenodioato de dimetila e vários tipos de ésteres metílicos [69, 71].

A cometátese entre ésteres de ácidos graxos e eteno (etenólise) os convertem em compostos de cadeia mais curta com ligações duplas terminais [72]. Esta reação, além de produzir homólogos de ésteres de ácidos graxos, também é um bom método analítico pelo qual se pode determinar a posição da ligação dupla nos derivados de ácidos graxos insaturados de estrutura complexa [73].

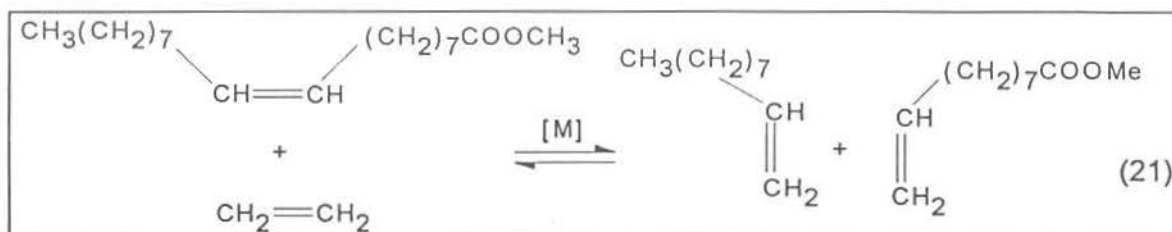
A reação de cometátese entre derivados de ácidos graxos e olefinas adequadas pode produzir compostos biologicamente ativos. Diversos ferormonas de insetos foram sintetizados dessa maneira [54].

A cometátese do acetato de oleíla com 3-hexeno (Eq. 20) resulta na formação do acetato de 9-dodecenil (além de 3-dodeceno e produtos de autometátese) cujo componente *cis* é um ferormona de inseto.



A cometátese do oleato de metila com eteno produz o 9-decenoato de metila (Eq. 21) que é o intermediário chave na síntese do ácido 9-oxo-*trans*-2-

decenóico, um ferormona da abelha e para a síntese do ácido 9-oxo-decanóico, um intermediário para a síntese da prostaglandina [74].



A grande limitação da produção de ferormonas via metátese é que na natureza os compostos biologicamente ativos são 100% *cis*, 100% *trans* ou uma mistura bem definida dos dois isômeros e na metátese é produzida uma mistura termodinâmica dos dois isômeros, além dos outros produtos de autometátese. A separação e purificação do isômero requerido é um trabalho muito dispendioso e limita a aplicação da reação de metátese nos casos em que a separação não é necessária, ou seja quando o outro isômero é apenas inativo e não inibe o composto biologicamente ativo.

Tendo isto em vista, foi possível utilizar uma mistura 2:1 de *trans*:*cis* de acetato de 9-dodecenila que foi tão efetivo quanto o ferormona natural [75].

Além de ésteres, outras olefinas oxigenadas, tais como éteres e cetonas sofrem reação de metátese, dando os correspondentes diéteres e dicetonas [55, 56].

A reação de metátese de nitrilas insaturadas ocorre mais dificilmente do que a reação de metátese de ésteres, porém é de bastante importância devido à facilidade com que o grupo funcional ciano é trocado por outros grupos funcionais, tais como amidas e aminas, abrindo uma nova e versátil rota em síntese orgânica [58, 59].

A reação de autometátese de nitrilas insaturadas conduz à formação de compostos dinitrilados que podem ser hidrogenados às correspondentes diaminas úteis na síntese de poliamidas e policarbamidas [44].

Nitrilas de fórmula geral  $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{CN}$  sofrem reação de metátese pelo sistema catalítico homogêneo  $\text{WCl}_6-\text{Sn}(\text{Me})_4$  com  $n>4$ . Para nitrilas de comprimento de cadeia curto ( $n=0$  e  $n=1$ ) o efeito indutivo que o grupo ciano exerce sobre a nuvem eletrônica da ligação  $\pi$  provoca um deslocamento da nuvem e enfraquecimento da ligação dupla, impedindo que esta complexa com o metal no sentido de propagar a reação de metátese. Para  $n=2$  e  $n=3$  há uma pequena produção do produto de metátese (4% e 2%, respectivamente). Para  $n=4$  a conversão em dinitrila cai a zero novamente resultado de uma interação entre olefina e metal que resulta na formação de um complexo estável devido à excelente conformação que o ciclo de 5 membros tem (Eq. 15). Quando o sistema catalítico utilizado é o sistema heterogêneo  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SnMe}_4$  não há formação desse complexo estável e nitrilas com  $n>1$  sofrem reação de metátese [76].

A tabela 2-2 apresenta alguns dados de conversão para nitrilas de fórmula geral  $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{CN}$  para estes dois sistemas. A seletividade em todos os casos foi em torno de 100%.

Nitrilas de comprimento de cadeia curto com  $n>0$  podem sofrer reação de metátese usando o sistema catalítico  $\text{WCl}_6$ -1,1,3,3-tetrametil-1,3-disilaciclobutano. Este é o único sistema capaz de efetuar a reação de metátese do cianeto de alila, obtendo-se uma conversão de 53% e seletividade de 82% a 60°C numa razão molar de  $[\text{nitrila}]/[\text{WCl}_6]/[\text{DSCB}] = 50/1/2$  [52, 77].

Aminas insaturadas sofrem reação de metátese muito dificilmente devido ao forte caráter básico do grupo funcional amino [78]. Entretanto a retirada do caráter básico por quaternização ou por formação de um aduto ácido básico

através da adição de um ácido de Lewis (p.ex.  $\text{EtAlCl}_2$ ) aumenta a atividade catalítica, transformando, inclusive, aminas inativas em ativas [78, 79].

Tabela 2-2: conversão em produtos de metátese de nitrilas de fórmula geral  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{CN}$  [76].

n	$\text{WCl}_6\text{-SnMe}_4$	$\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$
0	0%	0%
1	0%	1%
2	4%	83%
3	2%	91%
4	0%	91%
5	47%	80%
8	48%	70%
9	50%	70%

Compostos insaturados de silício sofrem reação de metátese quase tão facilmente quanto seus análogos de carbono [80]. Entretanto algumas diferenças entre carbono e silício, como maior raio covalente do silício, menor eletronegatividade e orbitais d de baixa energia tornam os compostos orgânicos de silício peculiares e com importância própria. A possibilidade que esses compostos apresentam em sofrer reação de metátese é interessante do ponto de vista de síntese e transformações destes.

Viniltrimetilsilano sofre reação de metátese pela ação dos sistemas catalíticos heterogêneos  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$  ativados por  $\text{SnBu}_4$ ,

produzindo  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$  que é um agente controlador de peso molecular na polimerização de olefinas cíclicas [81].

A metátese de compostos que apresentam um grupo hidroxila (função ácido carboxílico ou álcool) nunca foi registrada na literatura. Entretanto a metátese destes compostos é possível protegendo a função [82]. O melhor grupo protetor é o grupo trimetilsilila [81], entretanto o grupo tosilato (paratoluenosulfonato), conhecido em síntese orgânica como um excelente grupo de saída, pode também ser usado [83].

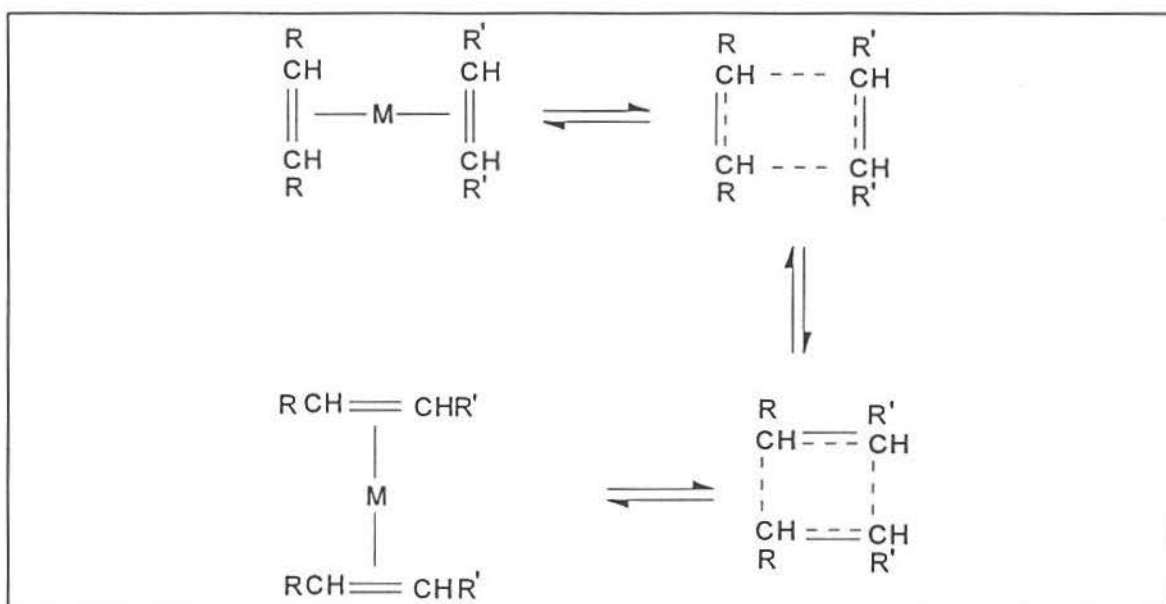
Embora a metátese de olefinas funcionalizadas seja possível para uma grande variedade de funções e se apresente como uma rota versátil de síntese de compostos de estrutura bem definida, ainda não há nenhuma aplicação comercial desse tipo de reação. A principal razão disto é a facilidade com que o grupo funcional desativa o catalisador, tornando necessária uma quantidade muito grande deste, o que implica aumento dos custos e problemas ambientais pela grande quantidade de resíduos de metais pesados [84].

Entretanto, a larga aplicabilidade dessa reação tem impulsionado os cientistas a pesquisar por sistemas catalíticos cada vez mais ativos e menos tóxicos para olefinas funcionalizadas. O principal problema são os muito ativos tetraalquilestanhos, usados como cocatalisadores, que produzem como resíduo de reação os muito tóxicos cloretos de triaquilestanho. A busca por sistemas catalíticos livres de estanho para metátese de olefinas funcionalizadas é urgente e nesse sentido muito avanço já foi conseguido na utilização de compostos de silício, porém ainda é necessário buscar por sistemas catalíticos cada vez mais ativos para a reação de metátese de olefinas funcionalizadas ter a tão necessária aplicação comercial.

### 2.3 MECANISMOS DA REAÇÃO DE METÁTESE

Muitos estudos foram feitos com o objetivo de elucidar o mecanismo da reação de metátese. Experimentos utilizando olefinas marcadas com  $^2\text{H}$  e  $^{14}\text{C}$  [85, 86, 87] demonstraram que a metátese ocorre por intercâmbio dos grupos alquilidenos (transalquilidenação) e não por intercâmbio de grupos alquilas. Basicamente três intermediários foram propostos a fim de explicar como ocorre esta transalquilidenação.

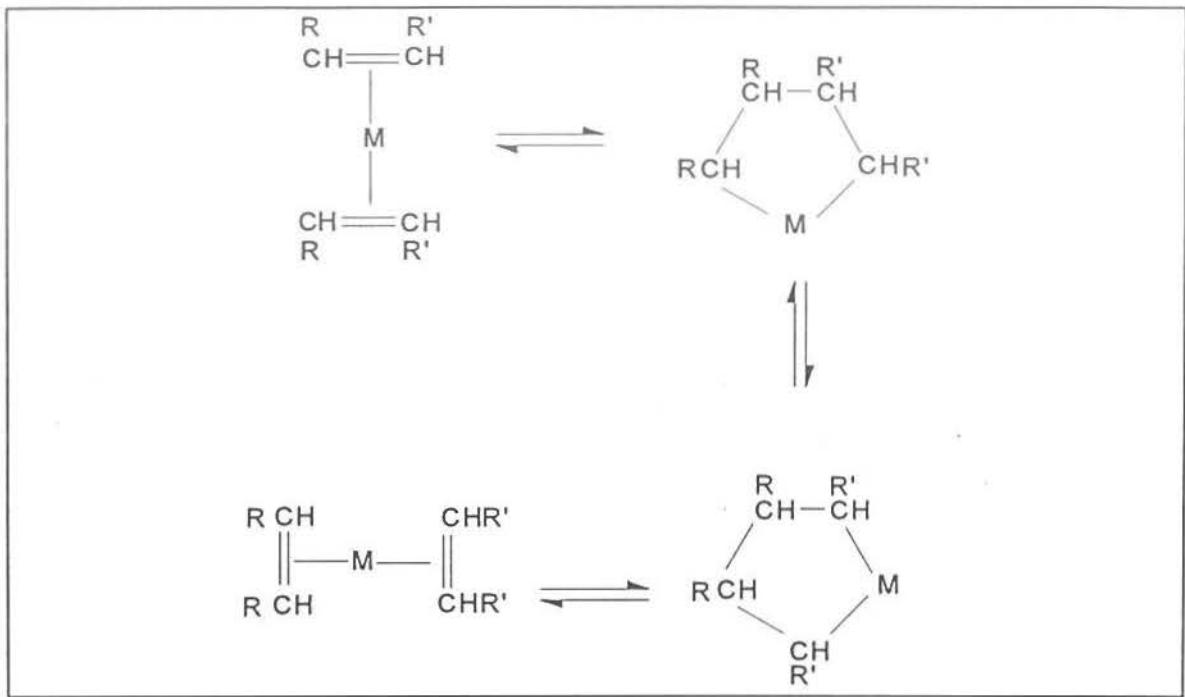
O primeiro deles envolveu uma espécie quasiciclobutano (Esquema III) [88], porém esta proposta não se sustentou por muito tempo, uma vez que nunca se detectaram ciclobutanos estáveis a partir de reações de metátese. Além disso ciclobutanos não sofrem reações de metátese.



Esquema III

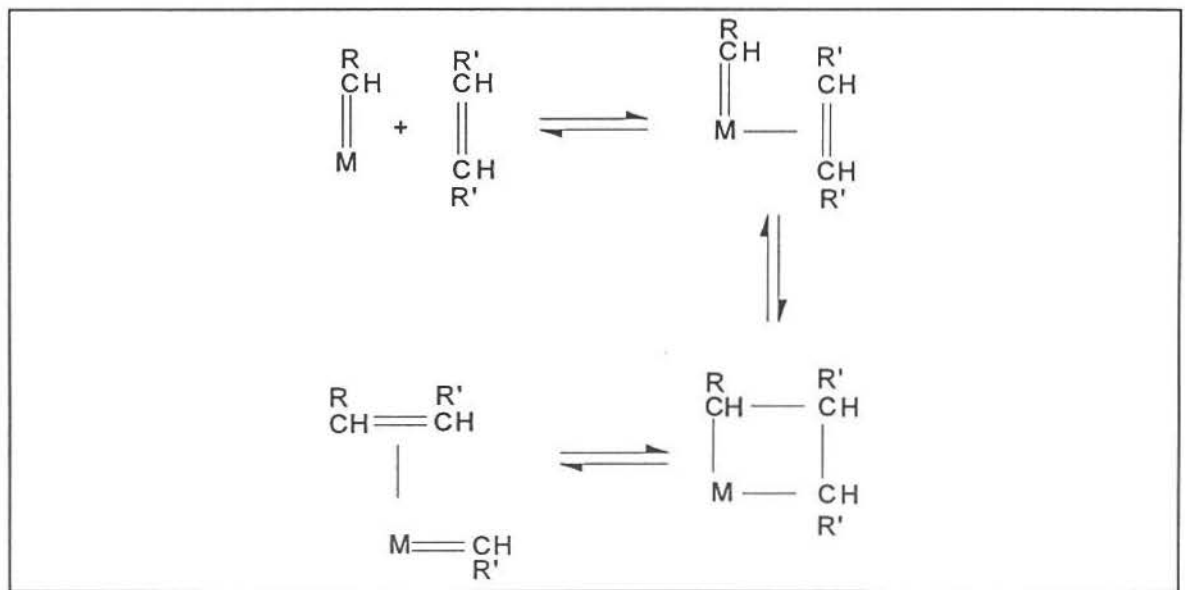
Outro intermediário consistiu numa espécie metalaciclo de cinco membros, onde há formação de ligações  $\sigma$  C-M (Esquema IV) e sua ruptura conduz à regeneração dos reagentes ou formação dos produtos [89, 90].





Esquema IV

Porém este mecanismo não explica a troca de grupos no metalacido e foi descartado em favor do mecanismo envolvendo intermediários metal-carbeno e metalaciclobutano inicialmente proposto por Hérrison e Chauvin (Esquema V)

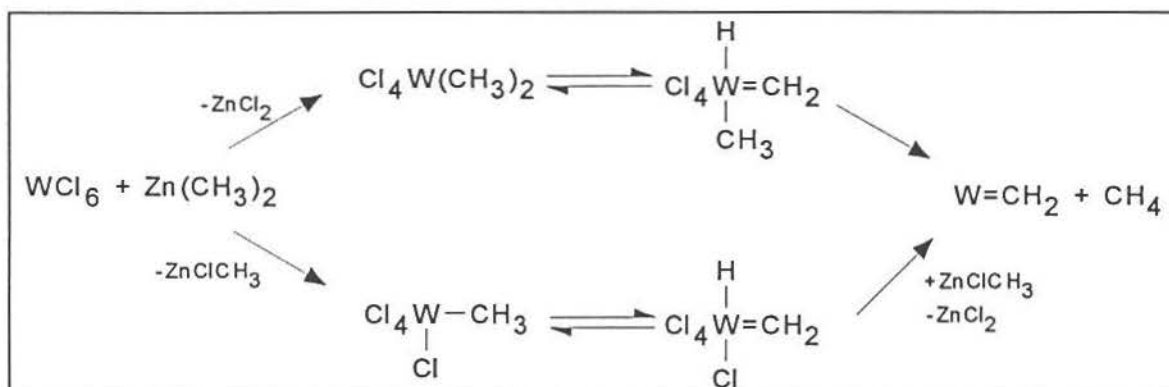


Esquema V

Diversos investigadores estudaram o mecanismo metal-carbeno e desde o início da década de 1970 este é o mecanismo geralmente aceito para reações de metátese [92].

Muitos complexos metal-carbeno e metalaciclobutano já foram sintetizados e testados em reações de metátese, os quais catalisaram eficazmente tais reações [93]. Demonstrou-se a presença simultânea e a interconversão destes dois intermediários numa reação de metátese [94].

Porém quando o sistema catalítico não consiste de tais espécies, o que é a grande maioria dos casos, é necessário explicar a formação *in situ* do primeiro metal-carbeno. Assim, trabalhando com o sistema catalítico  $WCl_6-(CH_3)_2Zn$ , Muetterties [95] encontrou que, na formação da espécie cataliticamente ativa, houve evolução de metano (Esquema VI)

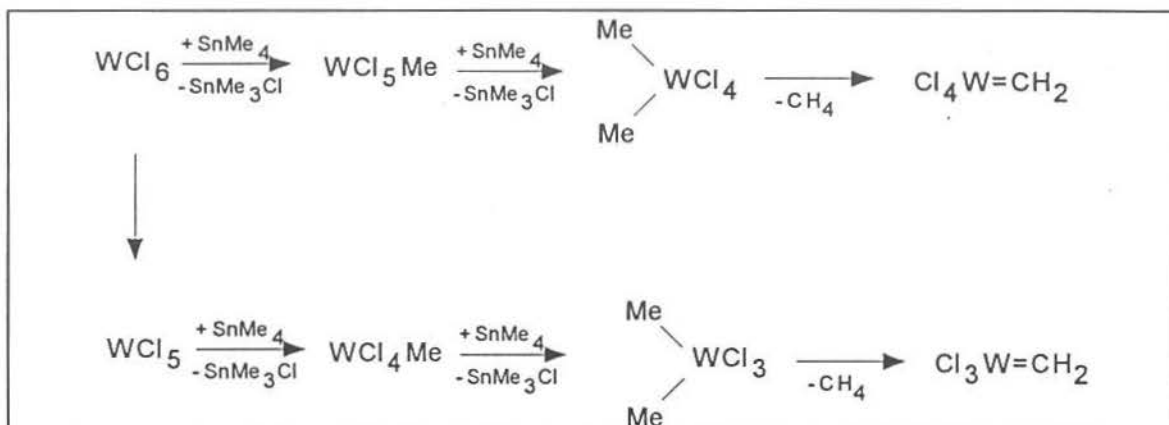


Esquema VI

A  $\alpha$ -eliminação de hidrogênio é um caminho geral para obtenção de complexos metal-alquilideno.

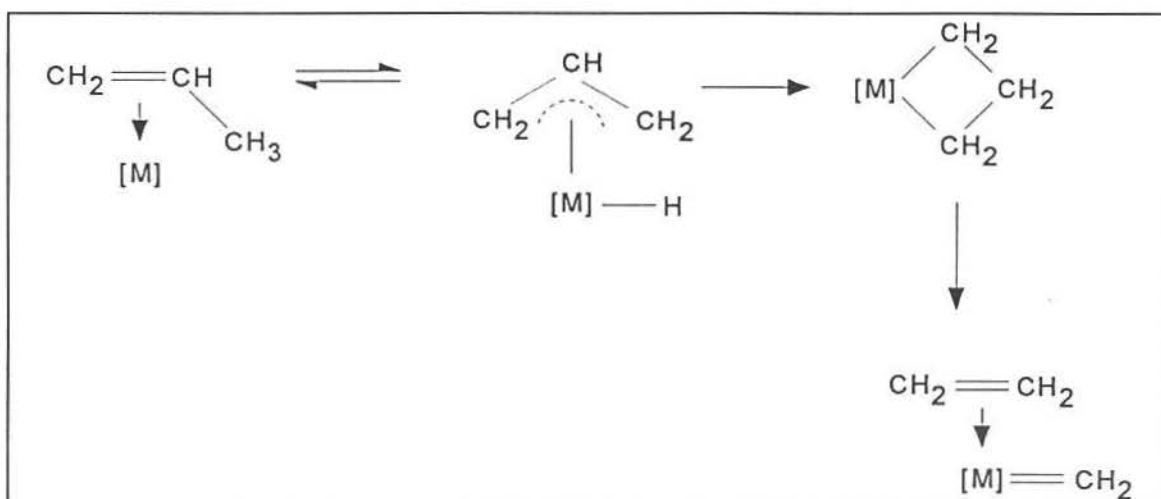
Em estudos recentes envolvendo o sistema catalítico  $WCl_6-SnMe_4$  foi proposto um mecanismo de formação do primeiro metal-carbeno onde a etapa de alquilação do hexaóxido de tungstênio pelo tetrametilstanho está sempre

acompanhada por uma redução do hexacloreto de tungstênio (Esquema VII) [96, 97]. Além disso cada molécula de  $\text{SnMe}_4$  contribui com apenas uma metila para a alquilação do  $\text{WCl}_6$ , sendo necessário, no mínimo, uma relação  $\text{Sn}:\text{W}=2:1$ .



Esquema VII

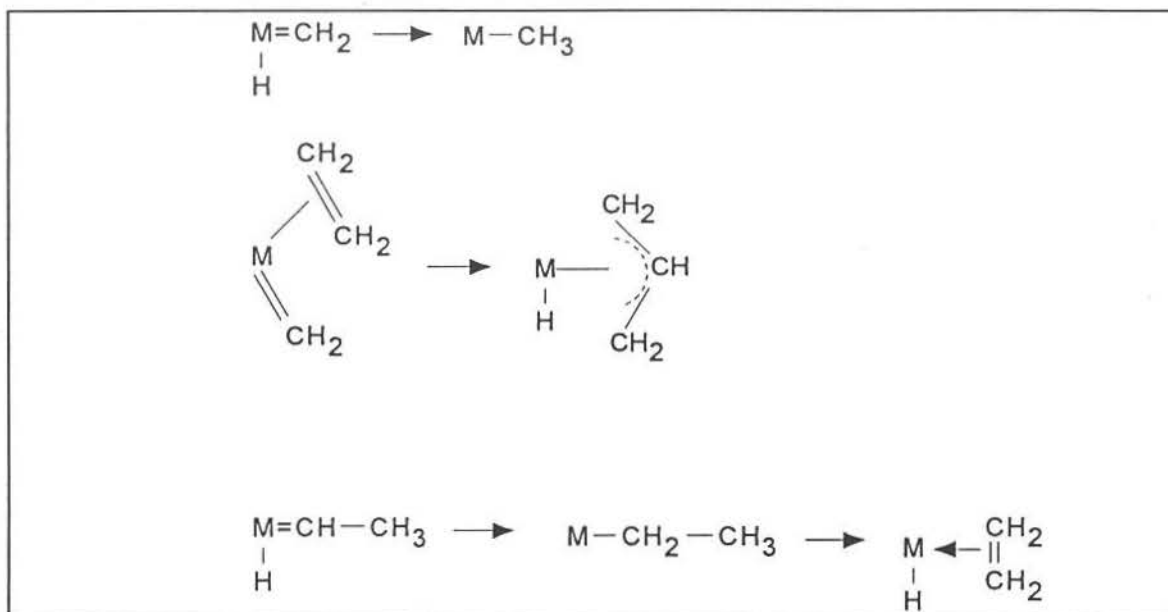
Na ausência de cocatalisadores, a formação do ligante alquilideno inicial deve dar-se a partir de uma reação entre o catalisador e a olefina, através de um mecanismo  $\pi$ -alílico (Esquema VIII) [98, 99].



Esquema VIII

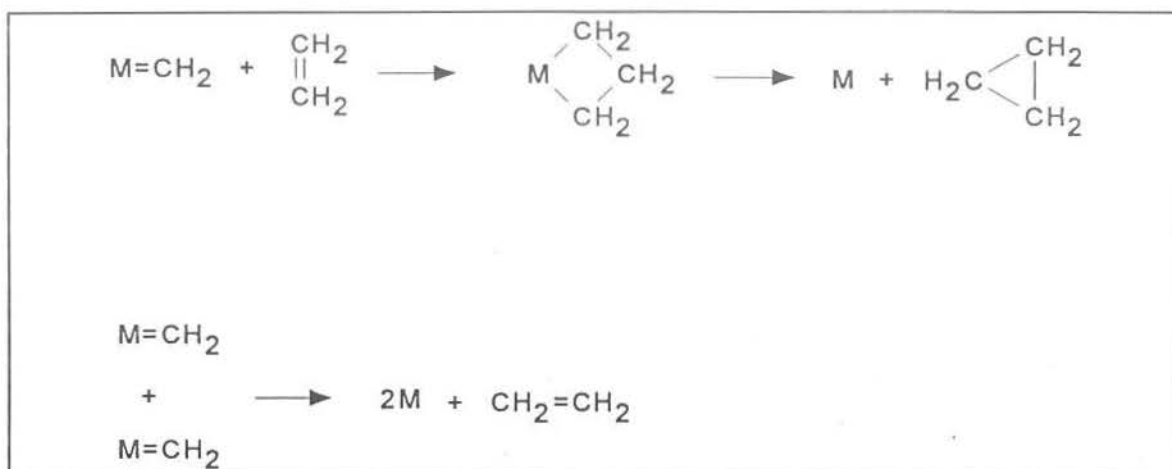
Esta hipótese implica a impossibilidade de formação de um primeiro metal-carbeno a partir de eteno. De fato, a metátese entre eteno e eteno deuterado não acontece frente a catalisador de metátese, na ausência de cocatalisador [98].

O reverso da maioria das etapas de iniciação conduz a etapas de terminação (Esquema IX) [5].



Esquema IX

Outras possíveis reações laterais de terminação da cadeia são a decomposição unimolecular do metalacido (eliminação redutiva), formando um anel ciclopropano e um complexo metálico reduzido e a decomposição bimolecular do complexo carbeno (Esquema X) [100, 101].



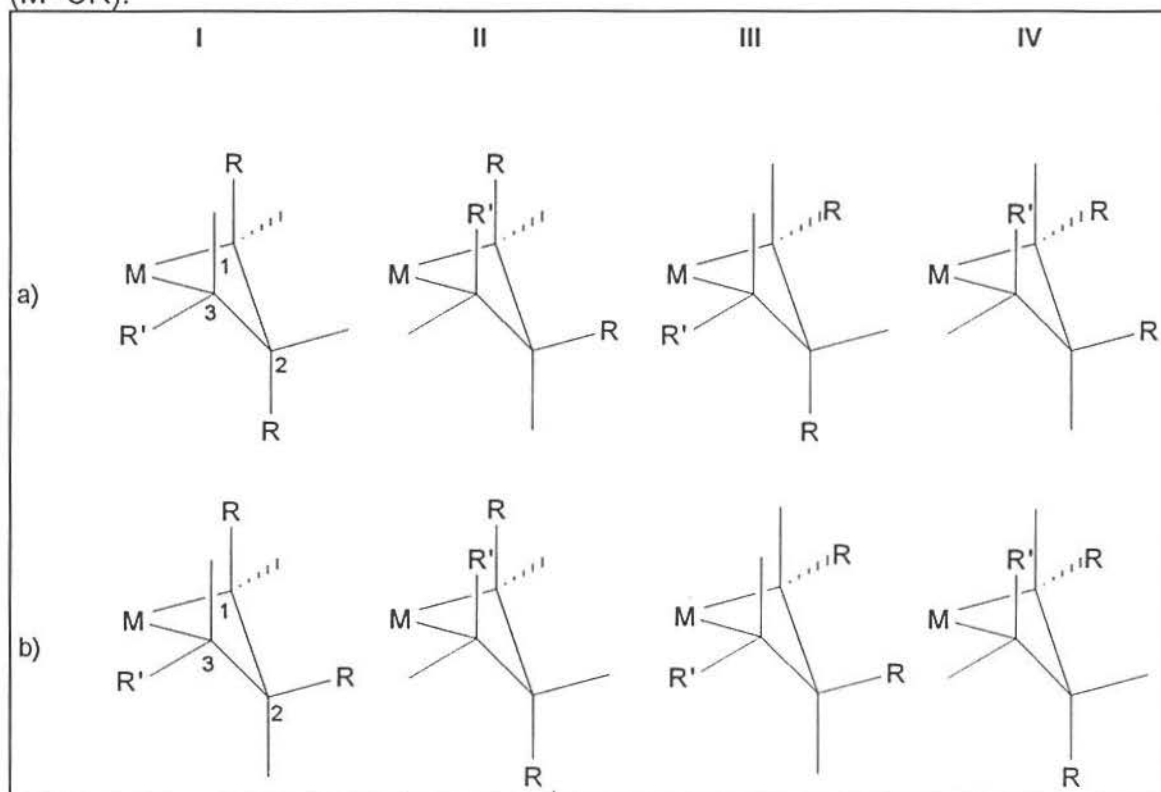
Esquema X

Um estudo mecanístico teórico feito por Rappé e Goddard [102] comparando Cr, Mo e W em altos estados de oxidação levou-os à conclusão que a formação do metalaciclobutano através da cicloadição da olefina ao metal-carbeno é termodinamicamente desfavorecida para qualquer um dos três metais. O contrário acontece com os oxoalquilidenos, sugerindo que este é o intermediário ativo para os catalisadores de metátese de altos estados de oxidação; o que é suportado por outros estudos [62,63].

Os mesmos autores também calcularam para esses complexos a probabilidade termodinâmica da reação de terminação por formação de ciclopropano e encontraram que para os complexos baseados em cromo essa etapa é energeticamente acessível, enquanto que para os complexos de Mo e W a metátese é mais favorável do que a formação de ciclopropano por eliminação redutiva. Esse resultado está de acordo com resultados experimentais de que compostos a base de Cr são geralmente inativos para a reação de metátese [5].

A estereoquímica da reação de metátese de olefinas foi matéria de muitas publicações que tentaram racionalizar o comportamento de catalisadores

a base de tungstênio e molibdênio [7, 103, 104, 105, 106]. A metátese de olefinas acíclicas, principalmente com catalisadores a base de tungstênio, exibem uma muito fraca estereosseletividade, levando a produtos que apresentam uma distribuição de equilíbrio termodinâmica. Isso ocorre porque a metátese, por si própria, promove a isomerização *cis* - *trans* junto com a metátese formal e a metátese degenerada. Portanto qualquer estudo sobre a estereosseletividade de um sistema catalítico deve ser extrapolado a conversão zero [107]. Dessa forma verificou-se que a estereosseletividade tem origem principalmente na estabilização da estrutura metalaciclobutano, que depende das interações entre os substituintes. As estruturas representadas no esquema XI mostram as quatro possibilidades da estrutura metalaciclobutano através da complexação de uma olefina ( $R'C=CR$ ) a) *cis*; b) *trans*, ao metal carbeno ( $M=CR$ ).



Esquema XI

Levando em conta a interação repulsiva 1-3 diaxial, o metalaciclobutano mais favorecido, no caso de coordenação de uma olefina *cis* é aquele com os grupos R' e R na posição 1-3 diequatorial. Essa conformação forma o produto *cis* levando a uma retenção de configuração. No caso de coordenação de uma olefina *trans* o metalaciclobutano mais favorecido é aquele com três substituintes em posição 1-2-3 triequatorial (intermediário III em ambos os casos), levando ao produto *trans*. Essa retenção de configuração é observada na prática: para alceno de baixo peso molecular há uma preferência para a formação do isômero *cis* se o alceno inicial é *cis* e para o isômero *trans* se o alceno inicial é *trans* [5].

A ordem da estereosseletividade para os metais é Cr>Mo>W [a maioria dos compostos de cromo são inativos para a reação de metátese, exceto o (areno)Cr(CO)<sub>3</sub>], pois os comprimentos das ligações M-C1 e M-C3 decrescem na ordem Cr<Mo<W, decrescendo a distância entre C1 e C3, resultando numa maior interação entre os substituintes sobre C1 e C3 para o cromo e portanto maior estereosseletividade [107].

## 2.4 SISTEMAS CATALÍTICOS

Neste trabalho, os sistemas catalíticos estão classificados em homogêneos e heterogêneos. Embora esta divisão não seja muito precisa devido ao fato de que muitos sistemas considerados homogêneos serem na verdade heterogêneos [109], a maioria dos trabalhos costuma classificar os sistemas catalíticos dessa forma.

### 2.4.1 SISTEMAS CATALÍTICOS HOMOGÊNEOS

Existem sistemas catalíticos para a reação de metátese de olefinas a base de quase todos os metais de transição dos grupos 4 a 8 da tabela periódica mas, pelo menos no que se refere à metátese de olefinas acíclicas, os compostos baseados nos metais Mo, W e Re são os que apresentam as maiores atividades [112].

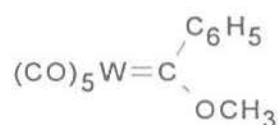
Esses sistemas catalíticos podem ser de três tipos:

- mono-componentes: trata-se de complexos que possuem um ligante alquilideno;
- bi-componentes: o catalisador é em geral, um composto inorgânico de metal de transição (p.ex.,  $WCl_6$ ), ativado por um composto de metal representativo (p.ex.  $SnR_4$ ); a reação entre essas duas espécies conduz à formação do metal alquilideno ativo em metátese. A adição de um terceiro componente ( $O_2$ , álcool, fenol, ácido de Lewis) aumenta a atividade catalítica;
- sistemas que não possuem nem ligante alquilideno ou alquila, nem agente alquilante: nesse caso o metal alquilideno deve ser formado por interação direta entre o composto inorgânico e o substrato olefínico (mecanismo  $\pi$ -alila). Outras maneiras de formar o complexo alquilideno *in situ* são via fotoquímica e eletroquímica.

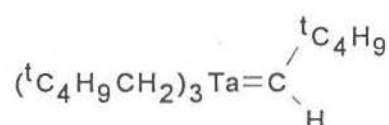
#### 2.4.1.1 - COMPLEXOS ALQUILIDENO

Desde que Hérisson e Chauvin [91] sugeriram, em 1970, que complexos carbeno desempenham papel central na reação de metátese de olefinas catalisada por metais de transição, iniciou-se um processo de síntese, caracterização e testes catalíticos desses compostos [110]. Os complexos carbeno conhecidos naquela época eram os carbenos "tipo Fischer", isto é, um ligante carbeno com substituintes  $\pi$ -doadores ligado a um centro metálico de baixo estado de oxidação:



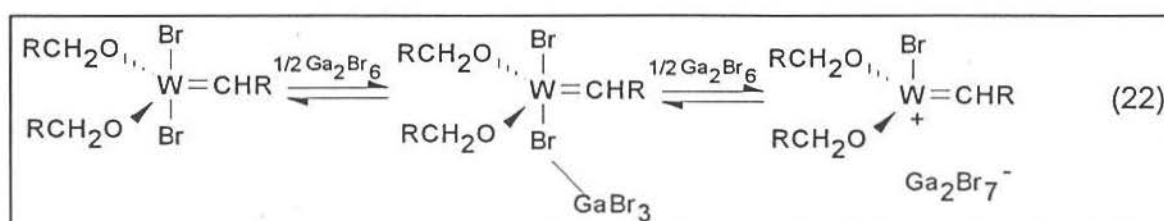


O carbono C em carbeno tipo Fischer é eletrofílico e reage com nucleófilos tais como fosfinas [111]. Em 1974 Schrock sintetizou o primeiro carbeno sem substituintes heteroátomicos estável [112]:



O composto acima e compostos análogos a ele, chamados carbeno "tipo Schrock" ou complexos alquilideno, mostraram ser ativos em metátese de olefinas e polimerização por abertura de anel [113]. A química dos carbeno tipo Schrock é distinta da dos carbeno tipo Fischer: enquanto que estes geralmente não possuem atividade catalítica em metátese de olefinas, aqueles são muito ativos nesta reação, uma vez que seus carbonos  $\alpha$  se comportam como nucleófilos, como em reações do tipo Wittig [114].

Complexos alquilideno que catalisam a reação de metátese geralmente necessitam a presença de um ácido de Lewis. O papel do ácido de Lewis é de complexar-se com um ligante haleto do metal alquilideno tornando o complexo coordenativa e eletronicamente insaturado (Eq. 22) [110].



Por exemplo, o complexo alquilideno,  $WO(CHCMe_3)(PEt_3)_2Cl_2$  realiza a metátese catalítica do 1-buteno em presença de  $AlCl_3$ . A eliminação de um ligante  $PEt_3$  conduz à formação do composto coordenativamente insaturado  $WO(CHCMe_3)(PEt_3)Cl_2$  que é a espécie cataliticamente ativa. Outros exemplos são mostrados na tabela 2-3.

Tabela 2-3: atividades de complexos alquilideno de W, Mo e Re na metátese do 2-penteno [110].

<u>Complexo Alquilideno</u>	<u>Freqüência de Rotação</u>
$W(OAlBr_3)(CHCMe_3)(CH_2CMe_3)Br$	$60 \text{ min}^{-1}$
$W(CHCMe_3)(OCH_2CMe_3)_2X_2$	$1700 \text{ min}^{-1}$
$WCl(OAr)_2(CHCMe_3)(CH_2CMe_3)(OR_2)$	$10 \text{ min}^{-1}$
$W(CHCMe_3)(NR)[(OCMe(CF_3)_2)_2]$	$800 \text{ min}^{-1}$
$Mo(CHCMe_3)(NR)[(OCMe(CF_3)_2)_2]$	$250 \text{ min}^{-1}$
$Re(C-t-Bu)(CH-t-Bu)CMe(CF_3)_2$	$50 \text{ min}^{-1}$

Embora esses sistemas catalíticos não tenham importância em termos de aplicações industriais, eles têm importância do ponto de vista mecanístico, pois o fato de apresentarem alguma atividade catalítica suporta a idéia de que complexos alquilideno são as espécies ativas em metátese de olefinas.

#### 2.4.1.2 - SISTEMAS BI-COMPONENTES

São constituídos por um composto de metal de transição, principalmente Mo, W e Re, e um composto de metal de não-transição, geralmente um composto organometálico. Em catálise homogênea, os compostos baseados

nos metais Mo e W são os mais utilizados, sendo que destes, considerando sistemas análogos, os compostos baseados em W são mais ativos do que os compostos baseados em Mo [107, 114 115]. Outra variável que determina a atividade catalítica é o estado de oxidação do metal; compostos em que o metal possui alto estado de oxidação apresentam maior atividade catalítica do que compostos em que o metal possui estado de oxidação zero [114].

O composto de metal representativo, chamado cocatalisador, tem tanto propriedades redutoras como alquilantes. É importante no sentido de aumentar a atividade catalítica no caso de olefinas acíclicas não funcionalizadas e indispensável no caso de olefinas funcionalizadas [5].

A partir da descoberta da reação de metátese até meados da década de 70 os cocatalisadores mais utilizados foram agentes alquilantes poderosos como alquilalumínio, alquillítio e reagentes de Grignard. Adicionando um terceiro componente como O<sub>2</sub>, álcool, fenol, em quantidade estequiométrica em relação ao metal de transição aumentava a atividade catalítica [6]. Alguns exemplos desses sistemas catalíticos são apresentados nas tabelas 2-4 e 2-5.

Tabela 2-4: sistemas catalíticos ativos na reação de metátese do 2-penteno [5].

Sistema Catalítico	proporção	[olefina]/[M]	Conversão	Seletividade
WCl <sub>6</sub> -EtAlCl <sub>2</sub> -EtOH	1:4:1	10.000/1	49,9%	99,6%
WCl <sub>6</sub> -n-BuLi	1:2	270/1	50,0%	100,0%
WCl <sub>6</sub> -LiAlH <sub>4</sub>	1:1	100/1	50,0%	-
WCl <sub>6</sub> -(n-Pr)MgBr	1:2	50/1	31%	-
MoCl <sub>5</sub> -Et <sub>3</sub> Al	1:2	90:1	14%	71,0%

O fato destes cocatalisadores serem muito reativos causa o inconveniente de apresentarem reações laterais como alquilação do solvente, isomerização da ligação dupla do substrato, oligomerização e polimerização, reduzindo a seletividade [116].

Tabela 2-5: sistemas catalíticos ativos na reação de metátese do cicloocteno [5].

Sistema Catalítico	[olefina]:[M]:[Al]:[O]	Conversão
$WCl_6$ - $EtAlCl_2$ -PhOH	16.400:1:4:1	84%
$WOCl_4$ - $Et_2AlCl$ -( $C_6H_5COO$ ) <sub>2</sub>	2.500:2:5:1	65%
$MoCl_5$ - $Et_3Cl$	800:2:1	49%

Sistemas catalíticos baseados em compostos de alquilalumínio geralmente não catalisam reações de metátese de olefinas funcionalizadas. O único registro na literatura de um composto alquilalumínio catalisar reações desse tipo foi utilizando o composto  $Me_3Al_2Cl_3$  que catalisou a metátese de vários compostos olefínicos, tais como ésteres, éteres, cetonas, nitrilas e aminas, porém com seletividades menores que 55% [47].

Compostos organometálicos a base de Pb, Ti e Zr são eficientes cocatalisadores, porém ainda mais eficientes são os compostos tetraalquilestanho, principalmente os mais leves como  $SnMe_4$ ,  $SnEt_4$ ,  $SnBu_4$  e  $SnPh_4$  que funcionam também para a metátese de olefinas funcionalizadas [65]. Esse último tipo de reação foi descoberta em 1972 por Boelhouwer et alli [43] e desde então o sistema catalítico homogêneo mais ativo e seletivo para as reações de olefinas funcionalizadas é o  $WCl_6/SnMe_4$ . O papel do  $SnR_4$  não é

apenas formar a espécie alquilideno cataliticamente ativa, mas também estabilizá-la [117].

Embora os compostos do tipo tetraalquilestanho apresentem resultados excelentes em termos de atividade catalítica, seu uso em grande escala torna-se problemático, uma vez que um produto de reação entre o  $\text{SnR}_4$  e o  $\text{WCl}_6$  (ver página 30) é o  $\text{R}_3\text{SnCl}$  que é muito tóxico. Os cloretos de trialquilestanho são venenosos ao sistema nervoso central, causam edema cerebral por inalação e necrose da pele e membranas mucosas por contato. A toxicidade é inversamente proporcional ao peso molecular do cloreto de trialquilestanho, ou seja, os compostos mais tóxicos são justamente os mais ativos em metátese de olefinas [84].

Tendo em vista o impacto ambiental e sobre a vida humana que o uso em escala industrial desses compostos causaria, torna-se urgente encontrar sistemas catalíticos livres de alquilestanho porém tão eficientes quanto este. Compostos organometálicos de silício estão surgindo como alternativa ao uso dos tetraalquilestanhos.

Em 1981 houve o primeiro registro na literatura de metátese de olefinas utilizando compostos de Si como cocatalisadores. Foi estudada a reação de metátese do oleato de metila utilizando  $\text{WCl}_6$ ,  $\text{WOCl}_4$  e  $\text{WO}(\text{OMe})_4$  como catalisadores frente a vários cocatalisadores baseados em Sn, Ti, Pb, Zr e Si [65]. Os compostos de silício estudados foram  $\text{Et}_2\text{SiH}_2$ ,  $\text{Et}_3\text{SiH}$  e  $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$ . Este último composto não apresentou qualquer atividade catalítica e os outros dois apresentaram baixa atividade catalítica. Embora a atividade catalítica seja menor do que aquelas dos outros cocatalisadores estudados, somente o fato de que compostos a base silício catalisavam a reação de metátese de olefinas funcionalizadas já apresentou boas perspectivas para esses compostos e

iniciou uma procura de compostos de silício que fossem eficientes em metátese de olefinas e competitivos com os tetraalquilestanho.

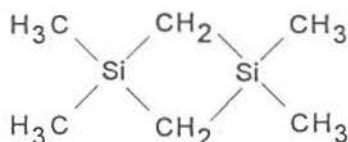
Em 1984 Levisalles *et alii.* [50] estudaram vários compostos de silício em reações de metátese de olefinas funcionalizadas de cadeia longa ( $\alpha,\omega$ -funcionalizadas derivadas do 1-undeceno) e verificaram que, para o composto de silício ser ativo em metátese, é necessário que haja pelos menos uma ligação Si-H. Estes autores fizeram um estudo comparativo com o tetrametilestanho e encontraram que o composto  $\text{Ph}_2\text{SiH}_2$  apresenta atividades e seletividades tão altas quanto as do  $\text{SnMe}_4$ . Mais tarde Baibich e Rudler [51] estudaram um sistema catalítico baseado em polimetilhidrosiloxano, um polímero de silício com ligações Si-H. Esse composto combinado com  $\text{WCl}_6$  (ou  $\text{WOCl}_4$ ) catalisou eficientemente a reação de metátese do 10-undecenoato de metila com conversões, seletividades e velocidades de reação comparáveis aos sistemas mais ativos [61]. A tabela 2-6 apresenta alguns exemplos de atividade catalítica de cocatalisadores de Sn, Ti, Pb e Si.

Tabela 2-6: sistemas Catalíticos ativos na metátese do 10-undecenoato de metila.

Sistema Catalítico	Proporção	[olefina]/[M]	Conversão	Seletividade	Ref.
$\text{WCl}_6$ - $\text{SnMe}_4$	1:1	50:1	64,0%	90%	[50]
$\text{WCl}_6$ - $\text{Cp}_2\text{TiMe}_2$	1:1	20:1	29,0%	97%	[65]
$\text{WCl}_6$ - $\text{PbMe}_4$	1:1,2	10:1	26,7%	100%	[65]
$\text{WCl}_6$ - $\text{Ph}_2\text{SiH}_2$	1:2	50:1	71,0%	81%	[50]
$\text{WCl}_6$ - $\text{Et}_3\text{SiH}$	1:2	50:1	44,0%	73%	[51]
$\text{WCl}_6$ -PMHS*	1:4	25:1	63%	96%	[51]

\*PMHS = Polimetilhidrosiloxano

O composto cíclico de silício, 1,1,3,3-tetrametil-1,3-disilaciclobutano, representado abaixo, catalisa a reação de metátese de olefinas funcionalizadas de cadeia curta como cianeto de alila [52, 77].



O cianeto de alila não sofre reação de metátese por qualquer um dos cocatalisadores já citados, apenas pelo 1,1,3,3-tetrametil-1,3-disilaciclobutano ou seu análogo de germânio.

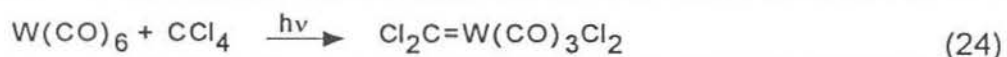
#### 2.4.1.3 SISTEMAS SEM LIGANTE ALQUILIDENO E SEM AGENTE ALQUILANTE

O precursor catalítico pode formar as espécies cataliticamente ativas sem a ação de um cocatalisador, interagindo somente com o substrato, através do mecanismo  $\pi$ -alila (ver página 29). Espécies cataliticamente ativas para a reação de metátese de olefinas também podem ser geradas vias eletroquímica e fotoquímica.

O sistema catalítico eletroquímico  $WCl_6/e^-/Al/CH_2Cl_2$  realizou a reação de metátese do 2-penteno com uma conversão de 76% e seletividade de 93% em 18 minutos a temperatura ambiente, numa razão de  $[olefina]/[W] = 300$ . Esse sistema catalítico permite várias recargas da mistura olefínica com apenas uma pequena queda na conversão [118]. O papel do sistema eletroquímico é a geração do metal alquilideno a partir do haleto de alquila (Eq. 23).



A geração fotoquímica de catalisadores para a metátese de olefinas a partir de hexacarboniltungstênio foi uma das primeiras aplicações da luz em catálise homogênea. O processo consiste na irradiação fotoquímica de  $\text{W}(\text{CO})_6$  em presença de um haleto de elemento do grupo 4, 13 ou 14 da tabela periódica. O papel da irradiação fotoquímica é a formação da espécie cataliticamente ativa (Eq. 24).



Esse sistema catalisa a metátese de olefinas cíclicas e acíclicas, internas ou terminais, porém a seletividade é baixa devido a reações de isomerização da posição da ligação dupla que esses sistemas promovem seguido de metátese entre o substrato inicial e o seu isômero [119].

#### 2.4.2 SISTEMAS CATALÍTICOS HETEROGÊNEOS

Os sistemas catalíticos heterogêneos para metátese são preparados principalmente pela impregnação de um suporte por um composto inorgânico ( $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ , por exemplo). Os sistemas catalíticos a base de molibdênio, rênio e tungstênio são os mais ativos [5, 6]. Para qualquer um destes três metais, os compostos precursores clássicos são geralmente sais dos oxoânions (paramolibdato ou perrenato de amônio). Depois da impregnação sobre um suporte (óxido inorgânico, geralmente  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{SiO}_2$ , de alta área superficial), seguida de calcinação, as espécies de superfície obtidas são totalmente oxidadas: o metal se encontra em seu mais alto grau de oxidação ( $\text{Mo}^{\text{VI}}$ ,  $\text{Re}^{\text{VII}}$ ,



W<sup>VI</sup>). Todos estes catalisadores têm em comum o fato de que só uma pequena proporção dos íons metálicos superficiais são sítios ativos, o que torna sua identificação em escala molecular muito difícil.

A atividade catalítica é função de um grande número de parâmetros: da natureza, concentração, grau de oxidação e número de coordenação do metal e condições de pré-tratamento do suporte. A Tabela 2-7 ilustra alguns resultados de metátese para compostos de molibdênio, rênio e tungstênio.

Tabela 2-7: sistemas catalíticos heterogêneos ativos na metátese do propeno [5].

Sistema Catalítico	Temperatura (K)	Pressão (atm)	Frequência de Rotação (s <sup>-1</sup> )
Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	323	0,5	0,02
MoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	480	2,0	0,2
WO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	675	2,0	0,2
MoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	680	1,0	0,004
WO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	760	1,0	0,015
WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	515	0,2	0,24
Mo( $\pi$ -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	273	0,028	0,3
W( $\pi$ -C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>	363	0,16	0,1

O sistema Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deve ser salientado por suas altas atividade e seletividade na reação de metátese de olefinas acíclicas mesmo a temperatura ambiente e pressão atmosférica [5, 6]. Apesar de muitos estudos [120, 121], a natureza da espécie ativa continua a ser matéria de especulação. A dificuldade reside no fato de que menos de um por cento dos átomos de rênio sobre a

superfície são sítios ativos. Apesar disso, supõe-se que o sítio precursor da espécie ativa seja uma espécie monomérica como  $\text{ReO}_4^-$ , estabilizado pelo suporte através de ligações Al-O-Re [122].

A atividade catalítica deste sistema pode ser melhorada de maneira significativa pela incorporação de um terceiro óxido metálico, como  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$  ou  $\text{WO}_3$  [123]. Suportes do tipo  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  aumentam a eficiência do catalisador [124]. Este efeito está relacionado a um aumento na acidez de Brønsted do sistema catalítico.

A adição de um complexo tetraalquilestanho ou chumbo ( $\text{SnR}_4$  ou  $\text{PbR}_4$ ) a esse sistema aumenta sua atividade catalítica e o torna ativo mesmo para a metátese de olefinas funcionalizadas [125]. O papel do cocatalisador pode ser, analogamente à catálise homogênea, alquilação do complexo metálico seguida de uma  $\alpha$ -abstração de hidrogênio, formando o complexo metal alquilideno e/ou redução do metal a um estado de oxidação ótimo. Estudos por espectroscopia Raman mostram a formação de uma ligação Re-O-Sn durante o processo de reação de metátese, que também é formada quando  $\text{Re}_2\text{O}_7$  é colocado para reagir com  $\text{SnMe}_4$  [126, 127].

Finalmente, entre os catalisadores heterogêneos, o sistema  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (24,3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) -  $\text{SnEt}_4$  apresenta a melhor atividade catalítica jamais publicada para a metátese do oleato de metila: 240 equivalentes entram em equilíbrio em uma hora de reação, a temperatura ambiente [128].

Os catalisadores heterogêneos são mais utilizados em processos industriais do que catalisadores homogêneos. A principal razão disto é a fácil separação dos produtos e a possibilidade de regenerar o catalisador de modo a utilizá-lo novamente.

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 REAGENTES E SOLVENTES

Para os testes catalíticos realizados neste trabalho é necessário uma atmosfera isenta de ar e umidade. Para tanto utiliza-se atmosfera inerte e técnicas de Schlenck e Câmara de Luvas. Os solventes utilizados nos testes catalíticos foram rigorosamente secos sob um agente dessecante adequado e sob atmosfera de nitrogênio, imediatamente antes de sua utilização. A tabela 3-1 apresenta as características dos gases utilizados.

Tabela 3-1: características dos gases utilizados.

Produto	Origem	Pureza	Purificação
Argônio (Ar)	Oxigênio do Brasil	99,997%	Peneira Molecular 3 Å + Catalisador BASF R 3-11
Nitrogênio (N <sub>2</sub> )	Oxigênio do Brasil	99,995%	Peneira Molecular 3 Å

A tabela 3-2 apresenta os reagentes utilizados, sua origem e métodos de purificação utilizados.

A tabela 3-3 apresenta os solventes utilizados e seus métodos de purificação.

Tabela 3-2: características dos reagentes utilizados.

Produto	Origem	Pureza	Purificação
WCl <sub>6</sub>	Aldrich	> 99,9%	sublimado a 90°C sob pressão de 10 <sup>-3</sup> mmHg
Cloreto de 10-undecenoíla	Aldrich	98%	-
NH <sub>4</sub> OH 25%	Merck	99,9%	-
SOCl <sub>2</sub>	Merck	> 99%	-
Norborneno	Merck	99%	-
Mistura de olefinas não funcionalizadas	LRC*	-	refluxo em P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e armazenado sob peneira molecular 3 Å
Polimetilhidrosiloxano	Aldrich	-	borbulhamento de argônio e armazenado sob peneira molecular 3 Å
Tetrametilestanho	Aldrich	> 99%	armazenado sob peneira molecular 3 Å
Difenilsilano	Aldrich	98%	armazenado sob peneira molecular 3 Å
Sílica-gel 60 p/cromatografia em coluna (0,063-0,2mm)	Merck	-	-
Sílica-gel 60 GF <sub>254</sub> p/TLC	Merck	-	-
Celite 545	Nuclear	-	-
Alumina 90 neutra (0,063-0,2mm)	Merck	-	-

\* LRC: Laboratório de Reatividade e Catálise do Instituto de Química da UFRGS.

Tabela 3-3: características dos solventes utilizados.

Produto	Origem	Pureza	Purificação
Benzeno (PhH)	Merck	99,5%	-
Clorobenzeno (PhCl)	Grupo Química	99%	destilado sob $\text{LiAlH}_4$ em atmosfera de $\text{N}_2$
Tetracloroeto de carbono ( $\text{CCl}_4$ )	Merck	99,8%	destilado sob atmosfera de $\text{N}_2$
Clorofórmio- $d_1$ ( $\text{CDCl}_3$ )	Aldrich	99,8%	-
Tolueno	Grupo Química	99,5%	-
Éter etílico	Isofar	99%	destilado sob $\text{CaCl}_2$
Éter de petróleo	Isofar	99%	destilado sob $\text{CaCl}_2$

## 3.2 EQUIPAMENTOS E CONDIÇÕES ANALÍTICAS

### 3.2.1 CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA

Esta técnica, juntamente com a técnica de RMN de  $^1\text{H}$ , foi utilizada para analisar quantitativamente os produtos formados na reação de metátese da 10-undecenonitrila e também para a análise quantitativa dos produtos de metátese da mistura de olefinas não funcionalizadas.

Utilizou-se um cromatógrafo HP-5890A série II equipado com detector de ionização de chama acoplado a um integrador HP 3392A.

Para a análise dos produtos de reação de metátese da 10-undecenonitrila foi utilizado uma coluna megabore de metil-silicone (HP-1) com 5m de comprimento e 0,53mm de diâmetro interno.

Condições de operação:

Chama: fluxo de  $\text{H}_2$  = 33 ml/min

fluxo de  $O_2$  = 400 ml/min

fluxo de  $N_2$  = 10 ml/min

Gás de arraste: fluxo de  $H_2$  = 1 ml/min

taxa de divisão do fluxo = 40

fluxo de purga do septo = 6 ml/min

Temperaturas: injetor = 290°C

detector = 290°C

forno: inicial = 50°C (0 min)

velocidade de aquecimento = 10°C/min

final = 290°C (10 min)

Para a análise quantitativa dos produtos de metátese da mistura de olefinas não-funcionalizadas foi utilizado uma coluna capilar de metil silicone (HP-1) de 50 m de comprimento de 0,032 mm de diâmetro interno.

Condições de operação:

Chama: fluxo de  $H_2$  = 33 ml/min

fluxo de  $O_2$  = 400 ml/min

fluxo de  $N_2$  = 10 ml/min

Gás de arraste: fluxo de  $H_2$  = 1 ml/min

taxa de divisão do fluxo = 100

fluxo de purga do septo = 6 ml/min

Temperaturas: injetor = 250°C

detector = 250°C

forno: inicial = 30°C (5 min)

velocidade de aquecimento = 10°C/min

final = 130°C (5 min)

velocidade de aquecimento A = 20°C/min

final A = 230°C (5 min)

### 3.2.2 ESPECTROSCOPIA DE MASSAS

A técnica de cromatografia em fase gasosa associada a um espectrômetro de massas (CG/MS) foi utilizada para análise qualitativa de cada um dos produtos formados na reação de metátese da 10-undecenonitrila.

Foi utilizado um cromatógrafo HP 5890 conectado a um espectrômetro de massas HP 5988A com sistema de dados HP 7946. A coluna utilizada no cromatógrafo foi uma coluna capilar LM-5 (30m).

A programação da coluna no cromatógrafo foi a seguinte:

injetor = 280°C

detector = 280°C

forno: inicial = 70°C (5 min)

velocidade de aquecimento = 10°C/min

final = 280°C (50 min)

### 3.2.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A caracterização dos compostos por espectroscopia no infravermelho foi realizada em um equipamento Perkin-Elmer 1430, acoplado a um IR Data Station 483, sendo analisada a faixa espectral de 600 cm<sup>-1</sup> a 4000 cm<sup>-1</sup>. Este equipamento oferece uma precisão de cerca de 6 cm<sup>-1</sup> para a faixa de 2000 cm<sup>-1</sup> a 4000 cm<sup>-1</sup> e de cerca de 3 cm<sup>-1</sup> na faixa de 200 cm<sup>-1</sup> a 2000 cm<sup>-1</sup>. As frequências foram calibradas tomando-se como referência a banda em 1601 cm

<sup>-1</sup> de um filme padrão de poliestireno. Os espectros foram obtidos na forma de filmes líquidos em células de cloreto de sódio ou iodeto de cézio.

#### 3.2.4 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Foi utilizada a técnica de ressonância magnética nuclear de <sup>1</sup>H para análises qualitativa e quantitativa dos produtos de reação. Estas análises foram realizadas em um espectrômetro VARIAN VXR 200. Os deslocamentos químicos foram expressos em partes por milhão (ppm) e calculado em relação ao sinal do tetrametilsilano (TMS,  $\delta=0$ ).

Os resultados quantitativos dos produtos da reação de metátese da 10-undecenonitrila foram obtidos trabalhando-se na região de 3,8 ppm a 6,0 ppm que apresenta os sinais dos prótons olefínicos da nitrila e da dinitrila e o sinal do próton ligado ao átomo de carbono que contém o cloro do produto clorado. As conversões foram calculadas por comparação entre as integrais dos sinais dos três compostos. O número de pulsos dados foi 32, cada um com 3,744 segundos de duração, sem intervalo entre eles. A integração foi repetida três vezes em cada caso, sendo que a conversão foi determinada como a média das três integrações para cada sinal. Essas condições garantiram um desvio menor do que 4%.

A técnica de RMN de <sup>13</sup>C desacoplada de próton (RMN <sup>13</sup>C - {<sup>1</sup>H}) foi utilizada para análise qualitativa da 10-undecenoamida, 10-undecenonitrila e dos produtos de metátese da 10-undecenonitrila através do mesmo equipamento utilizado para RMN de <sup>1</sup>H. Analogamente ao RMN de <sup>1</sup>H os sinais foram expressos em ppm e em relação ao TMS. Em ambos os casos foi utilizado clorofórmio deuterado como solvente e tubos de RMN de 5 mm de diâmetro interno.



### 3.2.5 ANÁLISE ELEMENTAR

Foi feita análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio da 10-undecenoamida em um aparelho Perkin-Elmer modelo 2400 associado a uma microbalança do tipo Perkin Elmer Ad-6. A precisão do equipamento é de 1%.

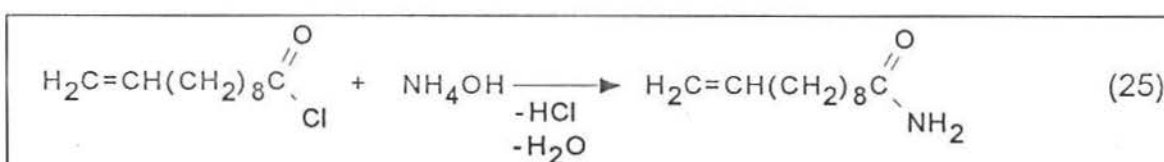
### 3.2.6 CROMATOGRAFIA DE PERMEÇÃO EM GEL

Para as análises de massa molecular e polidispersão do polinorborneno foi utilizado um cromatógrafo líquido CG-480C equipado com detector de índice de refração CG-410 e com colunas para cromatografia de permeação em gel (GPC) Waters Millipore de Ultra-Styrigel com porosidade de 10<sup>5</sup>, 10<sup>4</sup>, 10<sup>3</sup> e 500 Å em uma coluna para GPC Shode x Styragel marca CG número 03-251-30 de porosidade 10<sup>4</sup>. O eluente utilizado foi tetrahydrofurano e a curva de calibração foi feita com padrões de poliestireno.

## 3.3 SÍNTESES DOS SUBSTRATOS

### 3.3.1 SÍNTESE DA 10-UNDECENOAMIDA

A 10-undecenoamida foi sintetizada a partir do cloreto de 10-undecenoíla e hidróxido de amônio, segundo a equação 25 [129].



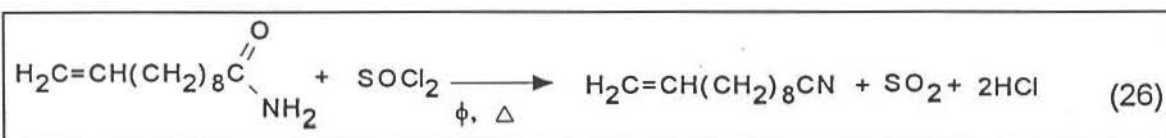
Em um erlenmeyer de 250 ml colocou-se hidróxido de amônio 25% (30 ml, 0,4 mól) e resfriou-se o sistema em um banho de gelo, pois a reação é altamente exotérmica. Adicionou-se ao hidróxido de amônio, através de um funil de adição e gota a gota, sob constante agitação mecânica, o cloreto de 10-

undecenoíla (15 ml, 0,07 móis). A amida, que é um sólido branco, formou-se imediatamente, precipitando no meio. A purificação foi feita por filtração em funil de Büchner e lavagem com água destilada fria. A amida foi armazenada em um dessecador por 24h ou até sua utilização. O rendimento da reação foi de 80%. O ponto de fusão da 10-undecenoamida determinado foi de 80°C, concordando com o registrado na literatura (83°C).

A caracterização da 10-undecenoamida encontra-se no apêndice A.

### 3.3.2 SÍNTESE DA 10-UNDECENONITRILA

A partir da 10-undecenoamida sintetizada conforme descrito em 3.3.1, sintetizou-se a 10-undecenonitrila utilizando cloreto de tionila como agente desidratante, segundo a eq. 26.



Num balão de três bocas de 500ml foram colocados a 10-undecenoamida (25g, 0,14 móis) e o solvente, benzeno (200ml). Montou-se um sistema de refluxo conectado a um aparelho de destilação que foi deaerado através de fluxo de argônio. O objetivo da desaeração foi substituir a atmosfera de ar por argônio a fim de evitar a hidrólise do cloreto de tionila. O cloreto de tionila (30 ml, 0,4 móis) foi adicionado lentamente por meio de um funil de adição a pressão equalizada e então a temperatura foi aumentada até a temperatura de ebulição do benzeno. O sistema ficou em refluxo por 6h, com fluxo de argônio constante a fim de arrastar os produtos voláteis. O benzeno e o excesso de cloreto de tionila foram retirados por destilação simples e a mistura

reacional foi transferida para um aparelho de microdestilação. A 10-undecenonitrila foi destilada a pressão de  $10^{-3}$  mmHg e a temperatura de 60°C. O rendimento da reação foi de 60%. A caracterização deste produto encontra-se na seção 4-1.

### 3.4 TESTES CATALÍTICOS

#### 3.4.1 METÁTESE DA 10-UNDECENONITRILA

A reação de metátese da 10-undecenonitrila foi realizada em duas condições diferentes. Primeiro, efetuou-se a reação utilizando a técnica seringa-septo, que é um procedimento que utiliza as técnicas de Schlenck para cuidadosa exclusão de ar. Este procedimento permite a utilização de solventes pois é possível adaptar um condensador de refluxo ao reator. Na segunda técnica a reação foi efetuada dentro de uma câmara de luvas. Neste caso, elimina-se ainda mais a contaminação do sistema por traços de ar e umidade. O uso da câmara de luvas impede que se use solventes, pois o tamanho e forma da câmara de luvas utilizada neste trabalho não possibilita adaptar um condensador de refluxo ao reator.

##### 3.4.1.1 PROCEDIMENTO UTILIZANDO A TÉCNICA SERINGA-SEPTO

A aparelhagem usada na reação constituiu-se de um balão de vidro de 50ml com saída lateral, agitador magnético, um condensador de bolas para refluxo e um borbulhador com junta macho, montada conforme ilustrado na figura 3-1. Todo o material foi lavado com acetona e seco em estufa a 80°C imediatamente antes do uso. A aparelhagem, retirada quente da estufa, foi montada rapidamente e o sistema resfriado por um fluxo de argônio. O argônio foi introduzido pela saída lateral do balão e borbuhlado no fundo do sistema, removendo os produtos voláteis. A temperatura foi mantida em 100°C através de

um banho de óleo. Este procedimento também é conhecido como "cuidadosa exclusão de ar".

O  $WCl_6$  (~ 200mg, 50 mmóis) foi transferido para o frasco de pesagem dentro de uma câmara de luvas. Com base na massa de  $WCl_6$  pesada, a quantidade de nitrila foi colocada no reator de acordo com a proporção molar desejada (10:1 ou 25:1 de nitrila:W). A nitrila foi transferida para o balão com auxílio de uma seringa, seguida do solvente (PhCl ~ 10ml). Purgou-se argônio nesta solução durante cerca de 15 min. Neste tempo, transferiu-se a quantidade de cocatalisador necessária (proporção 4:1 ou 2:1 de cocatalisador:W) para uma microseringa. No momento de iniciar-se a reação, retirou-se o condensador de refluxo para introduzir o  $WCl_6$  sólido; rapidamente conectou-se novamente o condensador de refluxo e adicionou-se o cocatalisador através do septo de borracha da saída lateral. A reação ficou a 100°C por 24h. Para terminar a reação, abriu-se o sistema ao ar e resfriou-se até a temperatura ambiente.

Os componentes orgânicos da reação foram separados do meio reacional por extração com éter etílico e isolados por cromatografia em coluna usando sílica-gel como suporte e éter etílico/éter de petróleo como eluente.

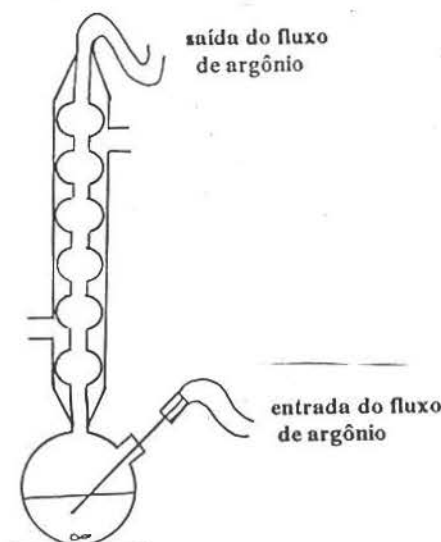


Figura 3-1: aparelhagem utilizada nas reações de metátese

#### 3.4.1.2 PROCEDIMENTO UTILIZANDO CÂMARA DE LUVAS

A aparelhagem utilizada constituiu-se de um balão de 50ml com saída lateral com agitador magnético, saída para gases com junta de vidro macho, seringas e agulhas e foi montada da mesma maneira que a anterior, porém, dentro de uma câmara de luvas. Esta aparelhagem foi lavada com acetona, seca na estufa a 80°C e introduzida dentro da câmara de luvas que ficou purgando por cerca de 15h. Este procedimento também é conhecido como "rigorosa exclusão de ar".

O catalisador foi transferido para o frasco de pesagem, pesado e devolvido para a câmara de luvas, ficando esta purgando com argônio por mais 3h. A quantidade de nitrila foi transferida para o balão que estava termostatizado num banho de óleo a 100°C. O argônio entrava no balão e na câmara de luvas simultaneamente, sendo que no primeiro, por meio de uma agulha adaptada ao septo de borracha que foi imersa até o fundo do balão. O  $WCl_6$  foi adicionado pela boca principal do balão, seguido pelo cocatalisador que foi adicionado pelo septo de borracha com auxílio de uma microseringa. Amostras foram retiradas de 15 em 15 minutos na 1ª hora de reação, de 30 em 30 minutos até 3 horas de reação e depois de hora em hora até 6 horas de reação.

#### 3.4.2 METÁTESE DO NORBORNENO

Nas reações de metátese do norborneno foi utilizado o mesmo tipo de aparelhagem e mesmo procedimento que em 3.4.1.1. O solvente utilizado foi o tetracloreto de carbono. As reações foram testadas em duas condições de temperatura: 60°C e temperatura ambiente. As reações foram feitas sem cocatalisador, isto é, só  $WCl_6$  e com  $WCl_6$ -PMHS. As proporções utilizadas foram 20:1 e 50:1 de norborneno:W e a proporção W:PMHS foi de 1:4. A

mistura ficou quatro horas reagindo, sendo que a agitação do sistema cessou nos primeiros minutos de reação devido ao aumento da viscosidade que a formação do polímero causou. O polímero formado foi estabilizado com 2,4-diterc-butilfenol (BHT), dissolvido em tolueno (fase solúvel), separado da fase sólida (fase gel) por filtração e precipitado em etanol. A fase solúvel foi caracterizada por IV, RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$  e GPC.

### 3.4.3 METÁTESE DE MISTURA DE OLEFINAS NÃO FUNCIONALIZADAS

A reação de metátese de uma mistura de olefinas não funcionalizadas, produtos de reações de cooligomerização entre 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno, foi realizada dentro do procedimento de cuidadosa exclusão de ar e utilizando tolueno como solvente. A reação foi executada a  $60^\circ\text{C}$  nas proporções de 60:1 (olefina:W) e de 60:1:4 (olefina:W:PMHS). A mistura ficou quatro horas reagindo e a reação terminou por abertura do sistema ao ar e abaixamento da temperatura. As amostras para análise foram filtradas sob celite 545 e analisadas por cromatografia em fase gasosa.

## 3.5 ANÁLISE DOS RESULTADOS

### 3.5.1 PREPARAÇÃO DE UMA AMOSTRA PARA ANÁLISE

As amostras retiradas da reação de metátese da 10-undecenonitrila foram dissolvidas em éter etílico e separadas da fase sólida por filtração sob celite 545. A extração da fase orgânica com éter foi feita várias vezes. Da solução éterea foi feita uma análise por cromatografia em fase gasosa. Evaporando-se o éter e dissolvendo a amostra em 0,5ml de  $\text{CDCl}_3$  foi feita a análise quantitativa por RMN de  $^1\text{H}$ .

Da metátese da mistura de olefinas não-funcionalizadas as amostras foram igualmente filtradas sob celite 545 e em seguida fêz-se a análise por cromatografia gasosa.

### 3.5.2 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS REACIONAIS

Os parâmetros reacionais estudados neste trabalho foram a conversão, seletividade e número de rotação. Para a correta avaliação destes parâmetros é necessário considerar todos os produtos formados na reação. No caso da metátese da 10-undecenonitrila acontecem duas reações paralelas (ver seção 4-1):



A conversão é definida como sendo a razão entre o número de mols de nitrila que reagiu e o número de mols de nitrila inicial. Considerando que toda nitrila é convertida em dinitrila e produto clorado de acordo com as eqs. 27 e 28, observa-se que as igualdades abaixo são verdadeiras:

nº de mols de nitrila que reagiu = 2 x nº de mols de dinitrila ( $n_D$ ) + nº de mols de produto clorado ( $n_{Cl}$ ) formados

nº de mols de nitrila inicial ( $N_0$ ) = nº de mols de nitrila final ( $n_N$ ) + 2 x  $n_D$  +  $n_{Cl}$

Combinando as igualdades acima com a definição de conversão, tem-se que:

$$\text{Conversão Total} = \frac{2 n_D + n_{Cl}}{n_N + 2 n_D + n_{Cl}}$$

$$\text{Convers\~{a}o em dinitrila (C}_D) = \frac{2 \times n_D}{n_N + 2n_D + n_{Cl}}$$

$$\text{Convers\~{a}o em clorado (C}_{Cl}) = \frac{n_{Cl}}{n_N + 2n_D + n_{Cl}}$$

### 3.5.2.1 PAR\~{A}METROS CALCULADOS POR RMN de $^1\text{H}$

A figura 3-2 apresenta um espectro da regi\~{a}o olef\~{i}nica da mistura reacional da met\~{a}tese da 10-undecenonitrila.

Os sinais N1, D, N2 e Cl1 s\~{a}o relativos, respectivamente, ao pr\~{o}ton olef\~{i}nico interno da nitrila; aos dois pr\~{o}tons olef\~{i}nicos da dinitrila; aos dois pr\~{o}tons olef\~{i}nicos terminais da nitrila e ao pr\~{o}ton ligado ao \~{a}tomo de carbono que cont\~{e}m o cloro do produto clorado. A convers\~{a}o pode ser calculada tanto em rela\~{c}\~{a}o ao pr\~{o}ton olef\~{i}nico interno da nitrila como em rela\~{c}\~{a}o aos outros dois pr\~{o}tons olef\~{i}nicos da nitrila.

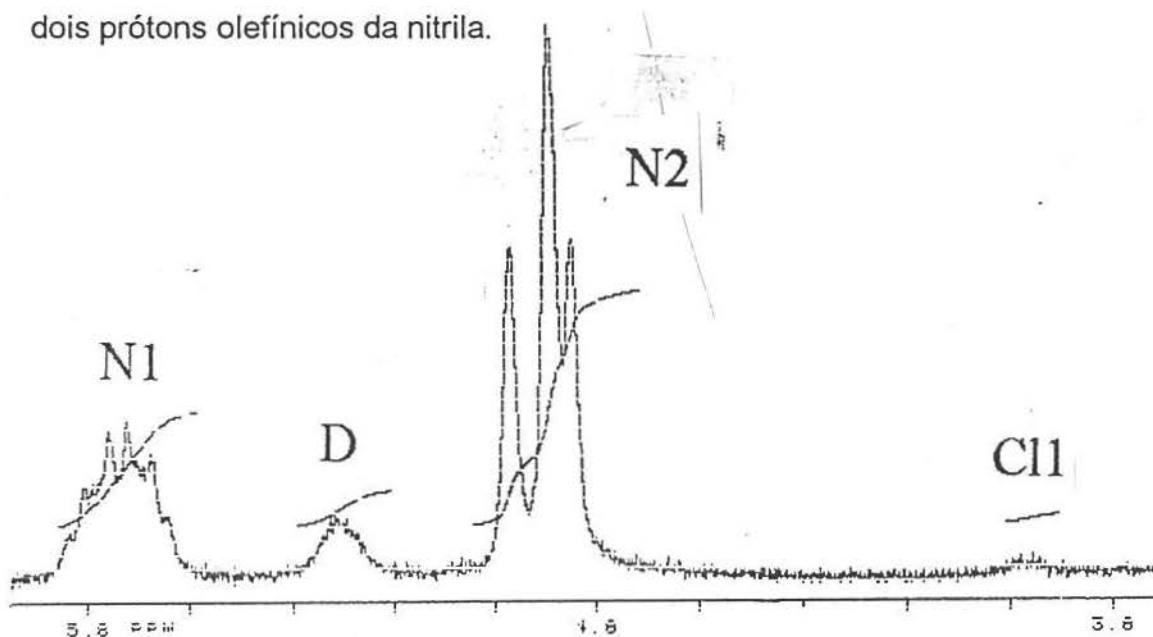


Figura 3-2: espectro de RMN de  $^1\text{H}$  na regi\~{a}o olef\~{i}nica de uma mistura reacional de met\~{a}tese da 10-undecenonitrila. Solvente  $\text{CDCl}_3$ . N\~{u}mero de pulsos 32. Temperatura ambiente.



Considerando os dois prótons externos da nitrila:

$$C_D = \frac{2 \times D}{N2 + 2 \times D + 2 \times Cl1}$$

$$C_{Cl} = \frac{2 \times Cl1}{N2 + 2 \times D + 2 \times Cl1}$$

Considerando o próton interno da nitrila:

$$C_D = \frac{D}{N1 + D + Cl1}$$

$$C_{Cl} = \frac{Cl1}{N1 + D + Cl1}$$

A seletividade do produto *i* é definida como a razão entre a quantidade do produto *i* e a quantidade total de produtos formados. Neste caso, o produto de interesse é o produto de metátese da nitrila, ou seja, a dinitrila. Então, a seletividade em dinitrila é:

$$S_{DINITRILA} = \frac{[D]}{[D] + 2 \times [Cl]}$$

O número de rotação é definido como o número de mols de produtos formados por mol de átomos metálicos, considerando todos os metais como sítios ativos. Num instante qualquer, o número de mols dos produtos dinitrila e clorado formado são dados por:

$$n_D = [N_0] \times C_D / 2$$

$$n_{Cl} = [N_0] \times C_{Cl}$$

O número de rotação é dado pela soma dos números de móis da dinitrila e do clorado dividido pela número de móis de  $WCl_6$ :

$$NR = \frac{N_0 \times C_D / 2 + N_0 \times C_{Cl}}{[W]}$$

Como o número de móis de nitrila inicial  $N_0$  está sempre relacionado ao número de móis de tungstênio através de um múltiplo (excesso de nitrila igual a 10 vezes ou 25 vezes), o número de rotação fica determinado pela expressão:

$$NR = \text{excesso} \times (C_{DINITRILA} / 2 + C_{CLORADO})$$

### 3.5.2.2 CONVERSÃO CALCULADA POR CROMATOGRAFIA GASOSA

Na análise quantitativa por cromatografia gasosa utilizando detector de ionização de chama, a área do pico é proporcional a massa de produtos volatilizados. Considerando os picos de nitrila e dinitrila, tem-se:

$$m_{NITRILA} / m_{DINITRILA} = k_{N/D} \times A_{NITRILA} / A_{DINITRILA}$$

Onde  $m$  são as massas da nitrila e da dinitrila e  $A$  as áreas da nitrila e da dinitrila no cromatograma e  $k_{N/D}$  o fator de resposta entre os dois compostos. Considerando  $k_{N/D} = 1^1$  têm-se:

$$m_{NITRILA} = A_N / A_D \times m_D$$

<sup>1</sup> O valor de  $k_{N/D} = 1$  é arbitrário e não necessariamente correto, porém não foi possível determinar seu valor devido a problemas na reprodutibilidade da análise da dinitrila.

A conversão em dinitrila é definida como o número de mols de nitrila que reagiu formando a dinitrila ( $n_{\text{NITRILA que reagiu}} = 2 \times n_{\text{DINITRILA}}$ ) em relação ao número de mols de nitrila inicial ( $n_{\text{NITRILA inicial}} = n_{\text{NITRILA final}} + 2 \times n_{\text{DINITRILA}}$ ).

Considerando os pesos molares da nitrila e da dinitrila iguais a 165g/mol e 302g/mol, respectivamente, obtém-se a expressão para a conversão em dinitrila:

$$C_{\text{DINITRILA}} = \frac{A_D}{\frac{151}{165} A_N + A_D}$$

Só foi possível fazer a análise por cromatografia gasosa para a determinação da quantidade de dinitrila formada, pois para determinar a quantidade de produto clorado formado seria necessário fazer-se soluções padrões a fim de determinar o fator de resposta deste composto em relação à nitrila, uma vez que produtos clorados apresentam fatores de resposta em detectores de ionização de chama muito diferente dos fatores de respostas das outras funções. Como não obteve-se um produto clorado suficientemente puro para fazer-se tais soluções a cromatografia em fase gasosa foi útil apenas na determinação do número de produtos formados e na determinação da quantidade de dinitrila em relação a nitrila que se obteve. Cabe ressaltar que neste último caso, os resultados por cromatografia gasosa e por RMN  $^1\text{H}$  foram idênticos dentro dos limites do erro experimental, considerando  $k_{N/D} = 1$ .

Na mistura de olefinas não funcionalizadas, os compostos já foram muito bem analisados por da Rosa [130] no momento da produção dos oligômeros. Neste trabalho caracterizou-se qualitativamente os compostos formados por comparação entre dos tempos de retenção obtidos e aqueles da mistura original. Na análise quantitativa utilizou-se o método do padrão interno,

utilizando-se como padrão o ciclohexano. Os fatores de resposta utilizados se encontram na tabela 3-4.

Tabela 3-4: fatores de resposta para as olefinas utilizadas neste trabalho em relação ao ciclohexano [130].

Olefina	Fator de Resposta
hexeno-1	$1,07 \pm 0,02$
octeno-1	$1,06 \pm 0,02$
deceno-1	$1,07 \pm 0,02$
dodeceno-1	$1,13 \pm 0,02$
tetradeceno-1	$1,17 \pm 0,02$
hexadeceno-1	$1,18 \pm 0,02$

utilizando-se como padrão o ciclohexano. Os fatores de resposta utilizados se encontram na tabela 3-4.

Tabela 3-4: fatores de resposta para as olefinas utilizadas neste trabalho em relação ao ciclohexano [130].

Olefina	Fator de Resposta
hexeno-1	$1,07 \pm 0,02$
octeno-1	$1,06 \pm 0,02$
deceno-1	$1,07 \pm 0,02$
dodeceno-1	$1,13 \pm 0,02$
tetradeceno-1	$1,17 \pm 0,02$
hexadeceno-1	$1,18 \pm 0,02$

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O sistema catalítico  $WCl_6$ -PMHS foi estudado neste trabalho em vários campos da metátese de olefinas, ou seja, na metátese de olefinas funcionalizadas, no caso da 10-undecenonitrila, na polimerização por abertura de anel, no caso do norborneno, e na metátese de olefinas normais, no caso da mistura de olefinas não funcionalizadas.

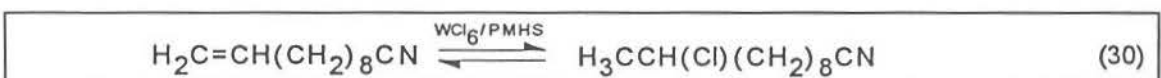
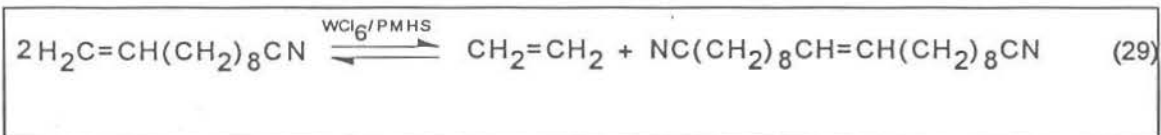
O sistema catalítico  $WCl_6$ -PMHS já havia sido estudado e apresentado bons resultados na metátese do 10-undecenoato de metila, neste laboratório [61], portanto escolheu-se a 10-undecenonitrila para confirmar a eficiência deste sistema catalítico na metátese de olefinas funcionalizadas, uma vez que nitrilas reagem via metátese mais dificilmente que ésteres. Objetivou-se também estabelecer as melhores condições de reação bem como caracterizar os produtos formados, já que se tratam de produtos de estrutura incomum sendo difícil encontrar sua caracterização completa na literatura.

Nas reações de metátese do norborneno e da mistura de olefinas não funcionalizadas procurou-se fazer apenas testes iniciais para verificar a eficiência do sistema catalítico  $WCl_6$ -PMHS neste tipo de reação uma vez que o mesmo nunca havia sido testado em tais casos.

### 4.1 SEPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE METÁTESE DA 10-UNDECENONITRILA

Os produtos da reação de metátese da 10-undecenonitrila utilizando o sistema catalítico  $WCl_6$ -PMHS foram separados por cromatografia em coluna, sendo cada fração monitorada por cromatografia em camada delgada. Foram isolados três compostos: a nitrila que não reagiu, a dinitrila esperada pela reação de metátese representada na equação 28 e um produto clorado,

resultante da adição de HCl à dupla ligação da 10-undecenonitrila, conforme a equação 29.



A caracterização da maioria dos produtos foi feita pelas espectroscopias de IV, RMN <sup>1</sup>H, RMN <sup>13</sup>C, e GC/MS. O espectro infravermelho da 10-undecenonitrila está apresentado na figura 4-1 e as atribuições das bandas na tabela 4-1.

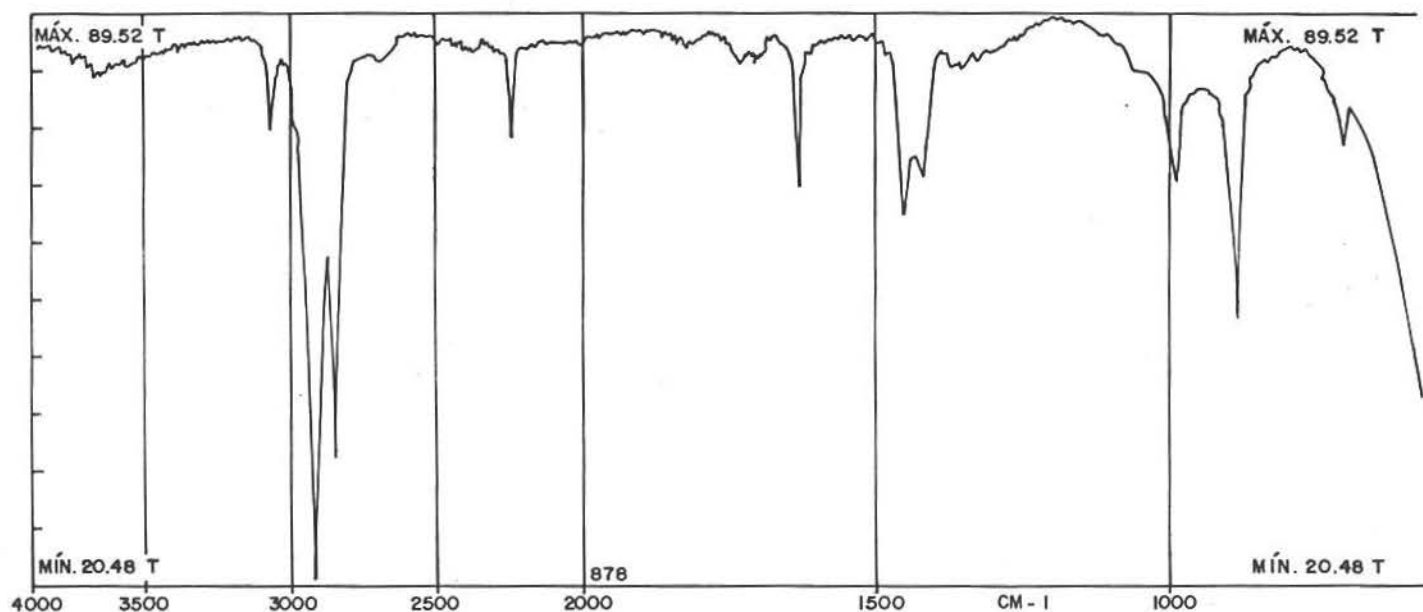


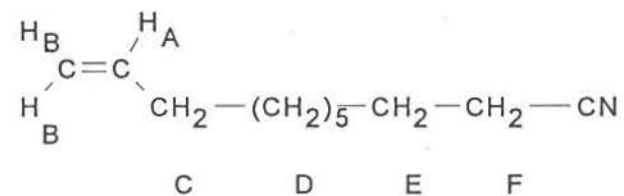
Figura 4-1 espectro de IV da 10-undecenonitrila. Filme líquido em célula de NaCl.

Tabela 4-1: atribuição das absorções da 10-undecenitrila na região do infravermelho.

$\nu$ observado ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ tabelado ( $\text{cm}^{-1}$ ) [131]	atribuição
3074	3092-3077	$\nu_{\text{ass}}$ $\text{CH}_2$ olefínico
2922	2926	$\nu_{\text{ass}}$ $\text{CH}_2$ metilênico
2851	2853	$\nu_{\text{sim}}$ $\text{CH}_2$ metilênico
2242	2250	$\nu$ CN
1635	1640	$\nu$ C=C
1460	1460	$\delta_{\text{ass}}$ $\text{CH}_2$ metilênico
1424	1425	$\delta_{\text{sim}}$ $\text{CH}_2$ metilênico
993	990	$\delta$ C-H olefínico, <i>trans</i>
910	910	$\delta$ $\text{CH}_2$ olefínico

No espectro infravermelho pode-se observar a banda em  $2242\text{cm}^{-1}$  que é uma absorção característica de ligações triplas e foi atribuído ao grupo CN da nitrila. A banda em  $1635\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída à ligação C=C. As regiões acima de  $3000\text{ cm}^{-1}$  e de  $1000$  a  $900\text{ cm}^{-1}$  são muito úteis no caso de olefinas, pois informam o padrão de substituição que a molécula possui. Neste caso, as bandas em  $993$  e  $910\text{ cm}^{-1}$  são características de uma olefina terminal monossustituída.

A figura 4-2 apresenta o espectro de RMN  $^1\text{H}$  da 10-undecenitrila. A tabela 4-2 apresenta as atribuições dos sinais deste espectro. A estrutura proposta é:





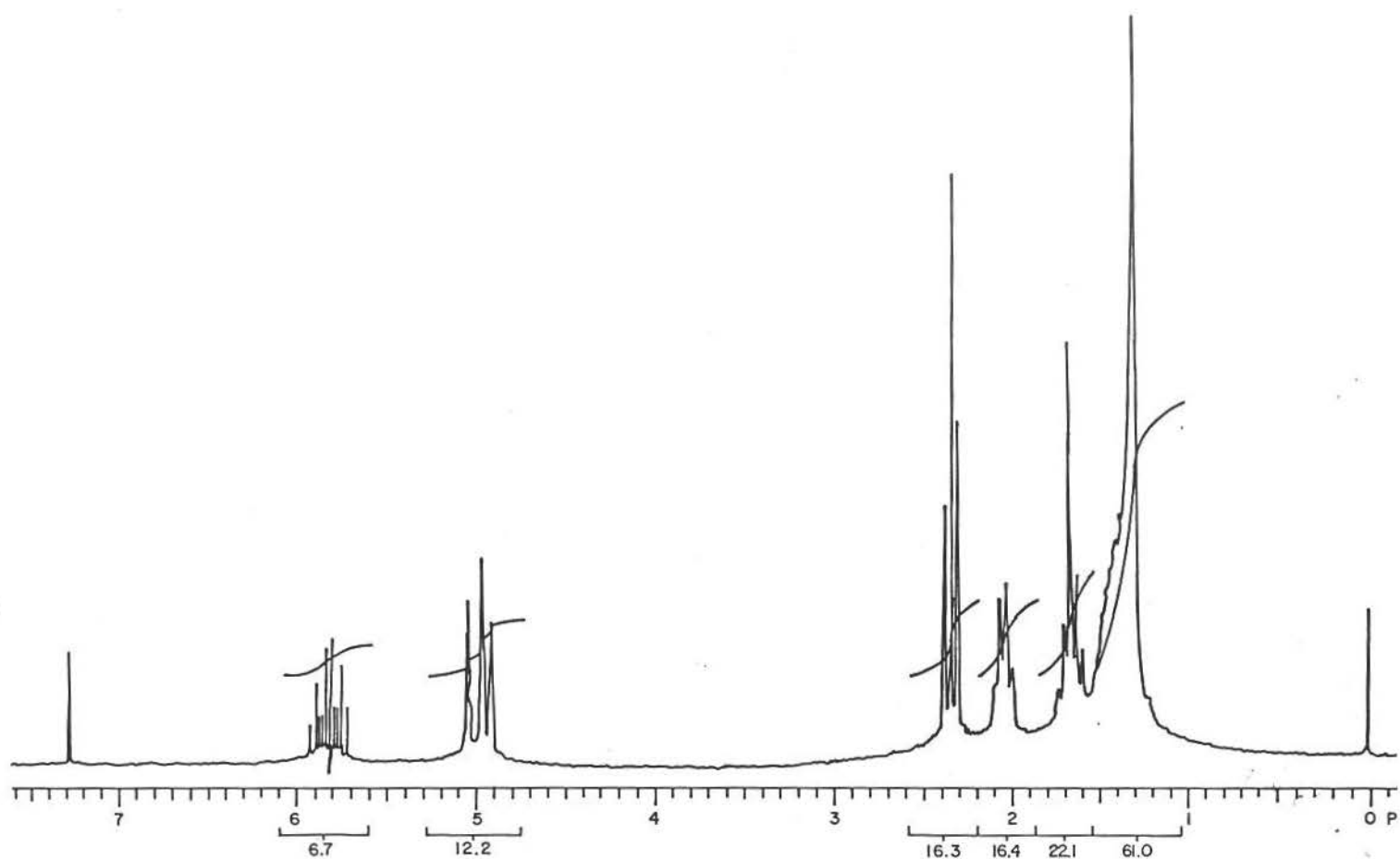


Figura 4-2: espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da 10-undecenonitrila. Solvente  $\text{CDCl}_3$ . Número de pulsos: 32. Temperatura ambiente.

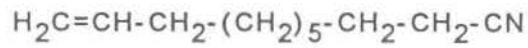
Tabela 4-2: atribuição dos sinais do espectro de RMN  $^1\text{H}$  da 10-undecenonitrila

Próton	$\delta$ observado (ppm)	$\delta$ tabelado (ppm) [132]	multiplicidade	integração
A	5,82	5,32	multipleteo	1
B	4,98	4,92	tripleto	2
F	2,38	2,42	tripleto	2
C	2,04	2,02	quadrupleto	2
E	1,70	1,65	quintupleto	2
D	1,34	1,20	multipleteo	10

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  está em excelente concordância com o espectro esperado da simples observação da fórmula estrutural da 10-undecenonitrila, tanto no deslocamento químico observado, como na multiplicidade e integração dos sinais.

O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  da 10-undecenonitrila está apresentado nas Fig. 4-3 e a atribuição dos sinais está mostrada na tabela 4-3.

O espectro de massas da 10-undecenonitrila está apresentado na fig. 4-4 e a tabela 4-4 apresenta a atribuição dos fragmentos. Este espectro apresenta particularidades típicas de nitrilas. Em nitrilas, o fragmento íon-molécula reage com outros fragmentos originando um pico  $p+1$  [134]. Neste caso o pico pai em  $m/e=165,25$  teve intensidade menor do que os picos  $p+1$  e  $p-1$  o que é comum em nitrilas. A presença de uma família de picos em  $m/e=136,25$ ,  $m/e=122,25$  são atribuídos aos fragmentos  $[(\text{CH}_2)_n\text{CN}]^+$  e se formam devido a  $(p-\text{C}_2\text{H}_5)^+$  e  $(p-\text{C}_3\text{H}_7)^+$ .



B C D E,F,G,H,I J L A

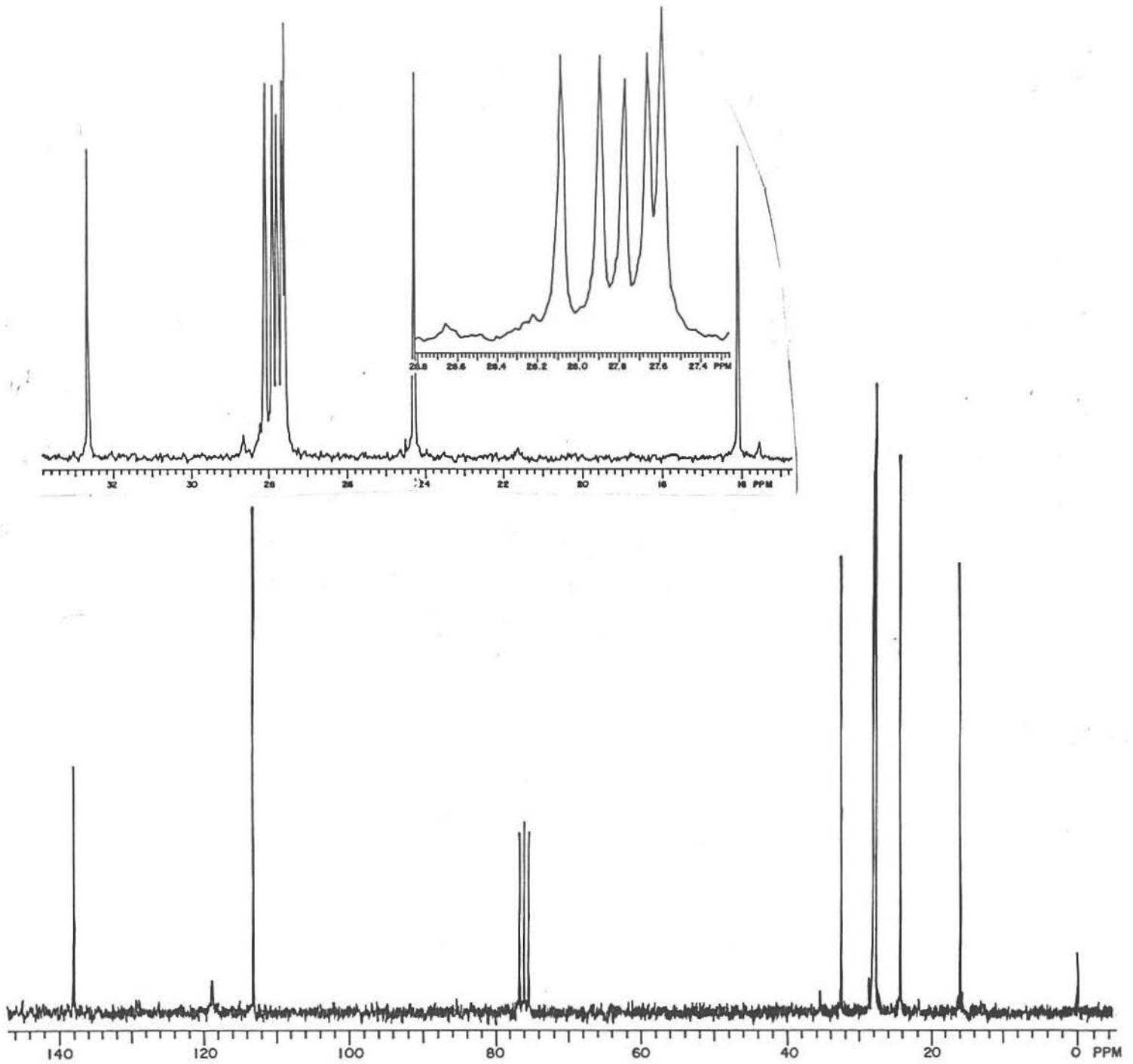


Figura 4-3: espectro de RMN de <sup>13</sup>C - {<sup>1</sup>H} da 10-undecenonitrila. Solvente CDCl<sub>3</sub>. Número de Pulsos: 376. Temperatura ambiente.

Tabela 4-3: atribuição dos sinais do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  -  $\{^1\text{H}\}$  da 10-undecenonitrila.

Carbono	$\delta$ observado (ppm)	$\delta$ tabelado (ppm) [133]
A	119	121
B	113	114
C	138	138
D	32,7	34,5
E, F, G, H, I	27,6 $\rightarrow$ 28,1	29,6 $\rightarrow$ 29,9
J	24,3	25
L	16	17

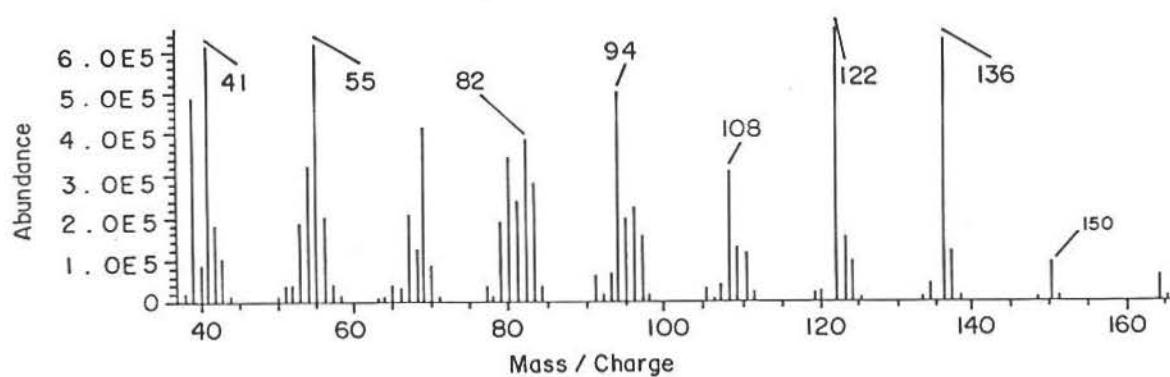


Figura 4-4: Espectro de massas da 10-undecenonitrila obtido por impacto eletrônico (70 eV).

Tabela 4-4: atribuição dos fragmentos da 10-undecenonitrila no espectro de massas.

m/e	atribuição
41	$(C_3H_5)^+$ e $(C_2H_3N)^+$
55	$(C_4H_7)^+$ e $(C_3H_5N)^+$
69	$(C_5H_9)^+$ e $(C_3H_7N)^+$
82	$(C_6H_{10})^+$ e $(C_5H_8N)^+$
94	$(C_7H_{10})^+$ e $(C_6H_8N)^+$
108	$(C_8H_{12})^+$ e $(C_7H_{10}N)^+$
122	$(C_9H_{14})^+$ e $(C_8H_{12}N)^+$
136	$(C_9H_{14}N)^+$
150	$(C_{10}H_{16}N)^+$
165	$(C_{11}H_{19}N)^+$

Os picos em m/e = 55, 69, 83, 97 são fragmentos característicos tanto de olefinas como de nitrilas, porém o grupo funcional nitrila apresenta maior contribuição para a grande intensidade desses picos do que a olefina devido a estabilidade desses fragmentos que são formados por rearranjos intramoleculares denominados rearranjos de McLafferty [135].

A 10-eicosenodinitrila apresentou-se como um líquido viscoso com ponto de fusão de 22°C e uma cor levemente amarelada [50]. Este produto foi caracterizado por IV, RMN de  $^1H$ , RMN de  $^{13}C$  e GC/MS.

A figura 4-5 apresenta o espectro infravermelho da 10-eicosenodinitrila e a tabela 4-5 apresenta a atribuição das bandas.

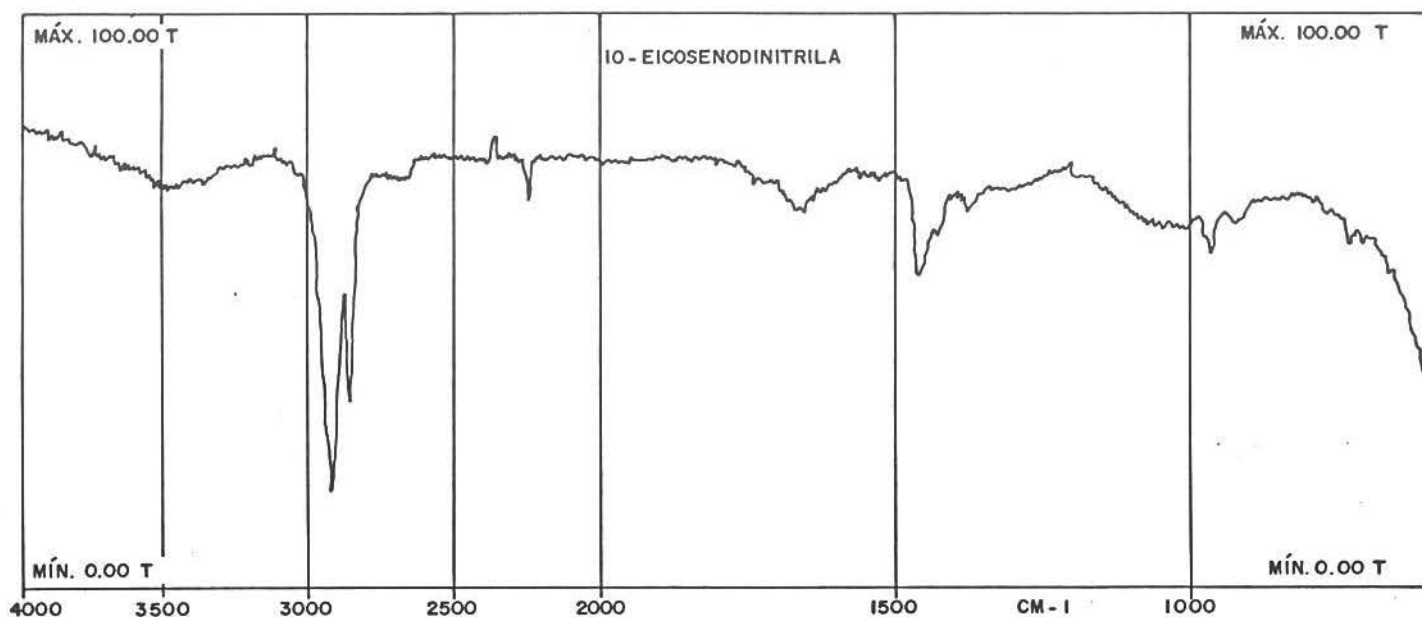


Figura 4-5 Espectro de IV da 10-eicosenodinitrila. Filme líquido em célula de NaCl.

A presença da banda em  $2245\text{ cm}^{-1}$  indica que o grupo ciano permanece na estrutura molecular. O desaparecimento da banda acima de  $3000\text{ cm}^{-1}$  em comparação com o espectro infravermelho da 10-undecenonitrila, indica que as substituições na ligação dupla se transformaram, não havendo mais  $\text{CH}_2$  olefínico, ou seja a olefina não é mais uma olefina terminal. Na região de  $1000$  a  $900\text{ cm}^{-1}$  acontecem as absorções de deformação de CH olefínico. A banda em  $967$  foi atribuída à deformação do grupo CH olefínico *trans* e a banda característica de CH olefínico *cis* ( $730$ - $650$

cm<sup>-1</sup>) não pode ser vista pois nessa região já acontece a absorção da célula de NaCl.

Tabela 4-5: atribuição das absorções da 10-eicosenodinitrila na região do infravermelho.

v observado (cm <sup>-1</sup> )	v tabelado (cm <sup>-1</sup> ) [131]	atribuição
2927	2925	$\nu_{\text{ass}} \text{CH}_2$
2855	2855	$\nu_{\text{sim}} \text{CH}_2$
2245	2250	$\nu \text{CN}$
1669	1678	$\nu \text{C=C}$
1464	1460	$\delta_{\text{ass}} \text{CH}_2$
1376	1382	$\delta_{\text{wag}} \text{CH}_2$
967	970	$\delta_{\text{wag}} \text{CH olefínico, trans}$

A absorção de estiramento da ligação C=C apresenta-se com fraca intensidade e como uma banda larga. Somente a forma isomérica *cis* é que apresenta essa absorção, pois a forma *trans* possui como elemento de simetria um centro de inversão localizado justamente na ligação dupla C=C de modo que sua vibração não provoca variação do momento dipolar da molécula resultando em ausência de sinal no infravermelho. Como a forma *trans* é muito mais estável termodinamicamente, é esperado que a composição da amostra seja constituída, majoritariamente, de isômeros *trans* e minoritariamente de isômeros *cis*, resultando numa banda de fraca intensidade.

A figura 4-6 apresenta o espectro de RMN de <sup>1</sup>H da 10-eicosenodinitrila e a tabela 4-6 apresenta a atribuição dos sinais.

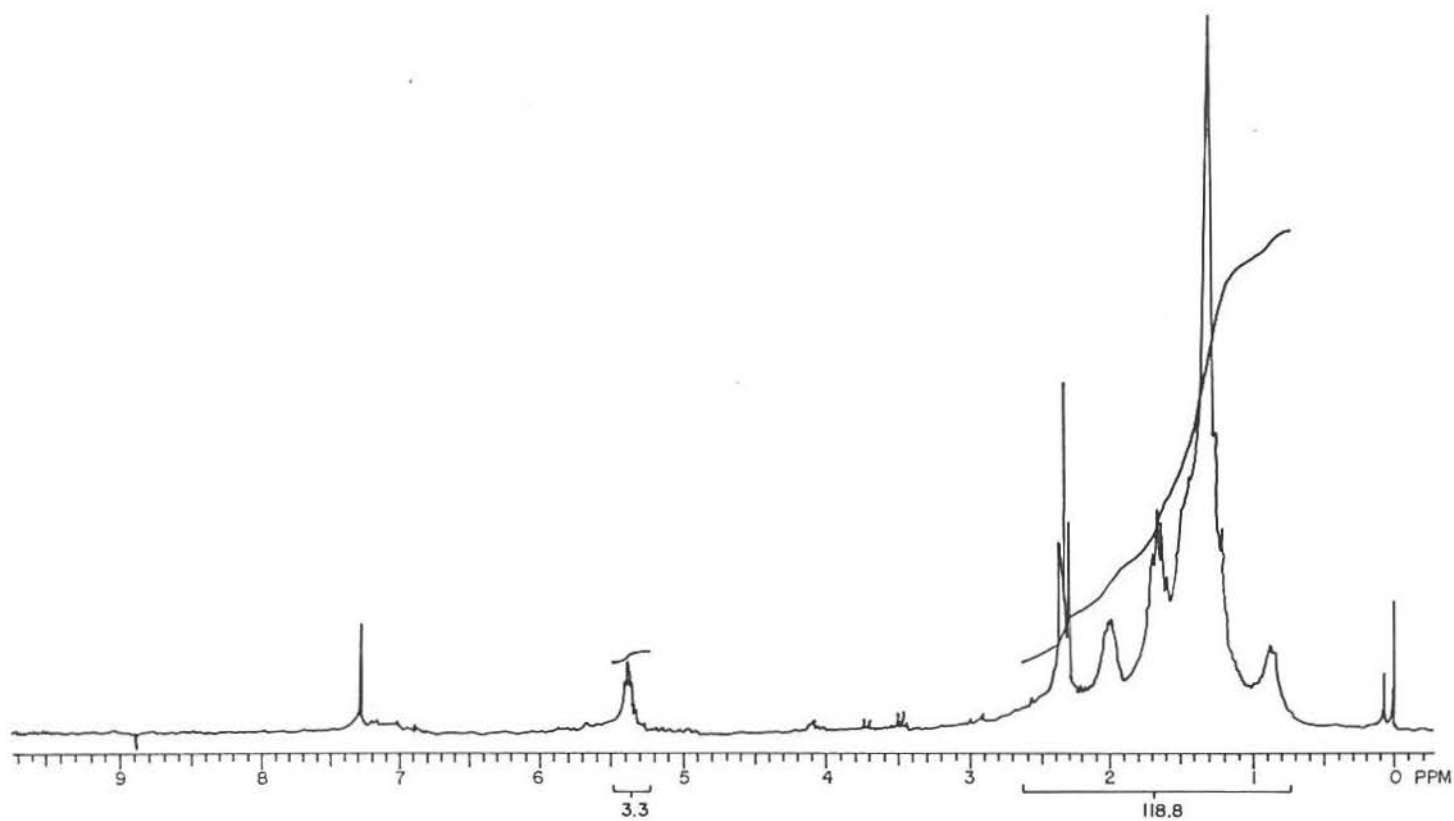
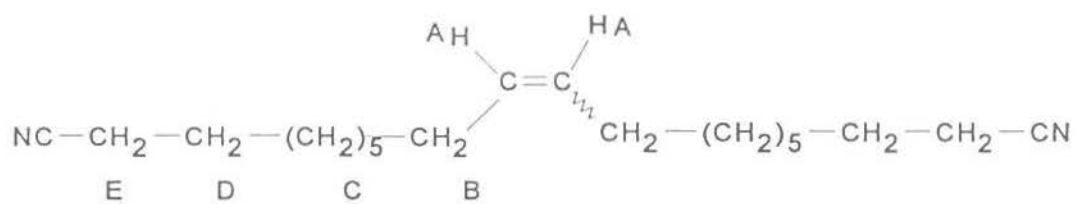


Figura 4-6: espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da 10-icosenodinitrila. Solvente  $\text{CDCl}_3$ . Número de Pulsos: 32. Temperatura ambiente



Tabela 4-6: atribuição dos sinais de RMN de  $^1\text{H}$  da 10-eicosenodinitrila

Próton	$\delta$ observado (ppm)	$\delta$ tabelado (ppm) [132]	multiplicidade	integração
A	5,40	5,44*	multipleteo	2
E	2,35	2,42	tripleto	4
B	2,00	2,05	multipleteo	4
E	1,68	1,65	quintupleto	4
C	1,30	1,27	singleto	20

\*calculado:  $\delta = 5,28 + \sum Z_i$  onde  $Z_{\text{H}} = 0$ ,  $Z_{\text{R, gem}} = 0,44$ ,  $Z_{\text{R, trans}} = -0,29$  e  $Z_{\text{R, cis}} = -0,26$

Comparando os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  da 10-eicosenodinitrila, fig. 4-6, e da 10-undecenonitrila, fig. 4-2, nota-se semelhança entre os sinais dos prótons ligados a átomos de carbono saturados (região de 1 a 3 ppm) tanto no deslocamento químico como na multiplicidade do sinal. A integração do sinal foi multiplicado por 2 no espectro da 10-eicosenodinitrila na região considerada, o que está de acordo com a estrutura esperada da reação de autometátese da 10-undecenonitrila (eq. 28) pelo duplicamento dos grupos ligados aos carbonos alquenílicos.

Na região olefínica observa-se apenas um multipleteo no espectro da 10-eicosenodinitrila num deslocamento químico intermediário àqueles dos sinais olefínicos da 10-undecenonitrila. Este sinal em 5,4 ppm é característico de olefina dissustituída, com uma substituição em cada carbono olefínico, sendo a olefina *cis* ou *trans*.

Outra observação interessante é que os três sinais olefínicos (dois da 10-undecenonitrila e um da 10-eicosenodinitrila) apresentam-se em

deslocamentos químicos diferentes permitindo que seja possível fazer uma análise quantitativa de uma mistura de nitrila e dinitrila através da integração dos sinais olefínicos do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de uma mistura reacional.

A figura 4-7 apresenta o espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  da 10-eicosenodinitrila e a tabela 4-7 apresenta a atribuição dos sinais.

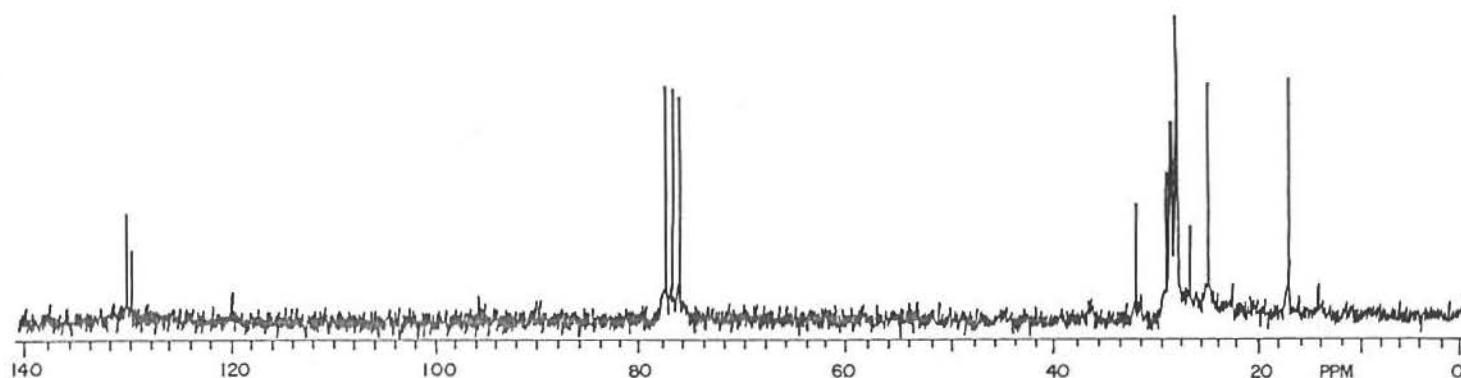


Figura 4-7: espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  -  $\{^1\text{H}\}$  da 10-eicosenodinitrila. Solvente  $\text{CDCl}_3$ .  
Número de Pulsos: 1036. Temperatura ambiente.

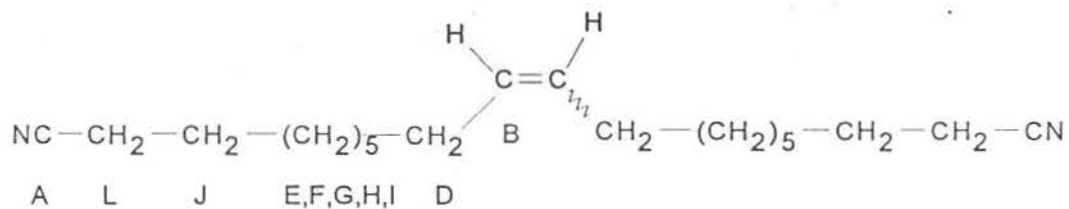


Tabela 4-7: atribuição dos sinais da 10-eicosenodinitrila no espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  -  $\{^1\text{H}\}$ .

carbono	$\delta$ observado (ppm)	$\delta$ tabelado (ppm) [133]
L	17	17
J	25	25
D ( <i>cis</i> ), E, F, G, H e I	28 $\blacktriangleright$ 30	28,6 $\blacktriangleright$ 29,9
D( <i>trans</i> )	32	32,1
A	120	121
B ( <i>cis</i> )	130	129
B ( <i>trans</i> )	130,5	129,6

O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  ajuda na elucidação da estrutura. Por tratar-se de uma molécula simétrica espera-se dez sinais correspondentes aos dez conjuntos de carbonos magneticamente não-equivalentes, cada conjunto tendo dois átomos de carbono equivalentes. Entretanto, a amostra de 10-eicosenodinitrila consiste numa mistura termodinâmica dos isômeros *cis* e *trans* e os carbonos insaturados bem como os carbonos  $\alpha$  à ligação dupla dão sinais no espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  em deslocamentos químicos diferenciados, produzindo mais sinais além dos dez previstos inicialmente.

A figura 4-8 apresenta o espectro de massas da 10-eicosenodinitrila e a tabela 4-8 apresenta as atribuições dos fragmentos.

Neste espectro pode-se observar o pico-pai em  $m/e = 302$ . Este pico situa-se entre os picos  $p+1$  e  $p-1$  o que é característico de nitrilas [134]. A série de picos equivalentes aos fragmentos  $[(\text{CH}_2)_n\text{CN}]^+$  podem ser observados em  $m/e=259$  e  $m/e=245$ . Outro pico característico de nitrilas, é o  $p-28$  também está

presente. Novamente, os picos que são devidos tanto à olefinas quanto à nitrilas se fazem observar em  $m/e= 41, 55, 69, 83, 97$ .

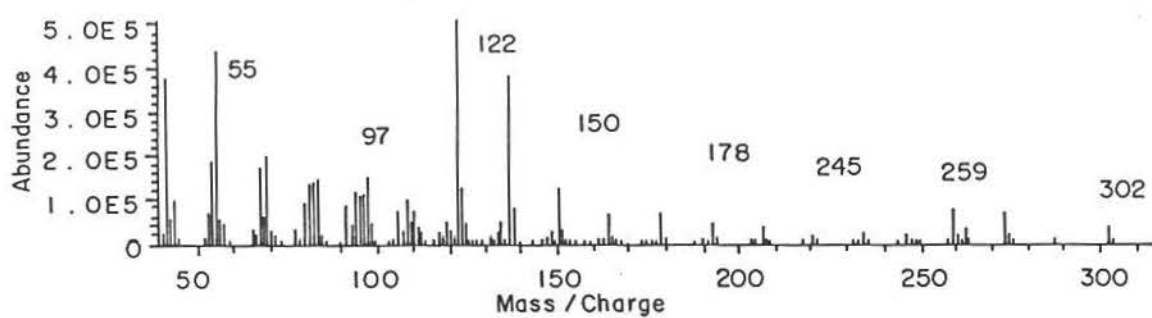


Figura 4-8: espectro de massas da eicosenodinitrila obtido por impacto eletrônico (70 eV).

Tabela 4-8: atribuição dos fragmentos da 10-eicosenodinitrila no espectro de massas.

m/e	atribuição
41	$(C_3H_5)^+$ e $(C_2H_3N)^+$
55	$(C_4H_7)^+$ e $(C_3H_5N)^+$
69	$(C_5H_9)^+$ e $(C_3H_7N)^+$
83	$(C_6H_{11})^+$ e $(C_5H_9N)^+$
94	$(C_7H_{13})^+$ e $(C_6H_{11}N)^+$
108	$(C_8H_{12})^+$ e $(C_7H_{10}N)^+$
122	$(C_9H_{14})^+$ e $(C_8H_{12}N)^+$
136	$(C_9H_{14}N)^+$
150	$(C_{10}H_{16}N)^+$
164	$(C_{11}H_{18}N)^+$
178	$(C_{12}H_{20}N)^+$
192	$(C_{13}H_{22}N)^+$
206	$(C_{14}H_{24}N)^+$
220	$(C_{15}H_{26}N)^+$
234	$(C_{16}H_{28}N)^+$
245	$(C_{17}H_{27}N)^+$
259	$(C_{18}H_{29}N)^+$
273	$(C_{19}H_{31}N)^+$
302	$(C_{20}H_{34}N_2)^+$

O composto 10-cloroundecanonitrila, isolado da reação de metátese da 10-undecenonitrila consiste num líquido incolor. O espectro infravermelho está apresentado na figura 4-9 e a atribuição das bandas na tabela 4-9. Este espectro apresenta uma banda larga em torno de  $3400\text{ cm}^{-1}$  que foi atribuída a absorções do grupo OH devido a contaminação por água no cristal onde foi realizada a análise. Também foi observada a deformação do grupo H-O-H que absorve próximo a  $1700\text{ cm}^{-1}$ .

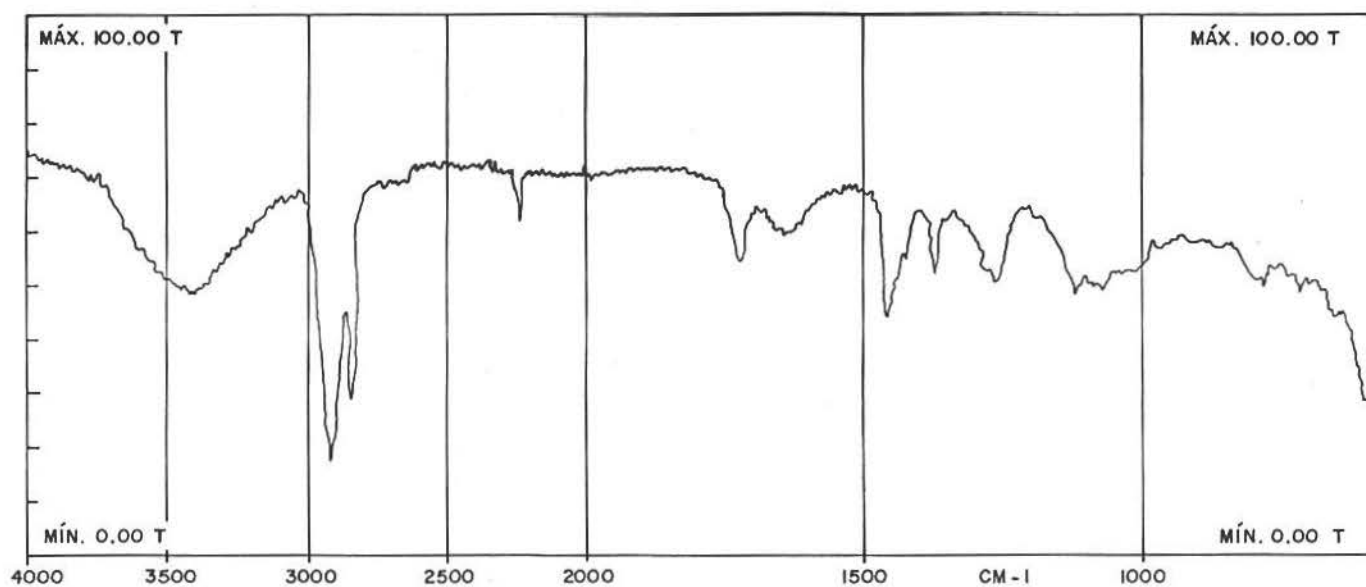


Figura 4-9: espectro IV da 10-cloroundecanonitrila. Filme líquido em célula de NaCl.

Tabela 4-9: atribuição das bandas do espectro infravermelho da 10-cloroundecanonitrila.

$\nu$ observado ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ tabelado ( $\text{cm}^{-1}$ ) [131]	atribuição
2929	2926	$\nu_{\text{ass}} \text{CH}_2$
2855	2853	$\nu_{\text{sim}} \text{CH}_2$
2245	2250	$\nu \text{CN}$
1461	1460	$\delta_{\text{ass}} \text{CH}_2 + \delta_{\text{ass}} \text{CH}_3$
1426	1425	$\text{CH}_2\text{-CN}$
1378	1380	$\delta_{\text{sim}} \text{CH}_3$
723	720	$\delta_{\text{rock}} \text{CH}_2 + \nu \text{C-Cl}$

O espectro infravermelho da 10-cloroundecanonitrila, fig. 4-9, apresenta semelhanças e diferenças em comparação com o espectro da 10-undecenitrila, fig. 4-1. As absorções semelhantes são aquelas características dos grupos metilênicos alifáticos, tanto de estiramento como de deformação e a absorção de estiramento do grupo funcional ciano, indicando presença da cadeia  $-(\text{CH}_2)_n\text{CN}$ . As diferenças no espectro se devem as absorções de estiramento e deformação de grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}$  olefínicos. A absorção devido ao estiramento  $\text{C}=\text{C}$  no espectro da 10-undecenitrila aparece como uma banda fina e relativamente intensa o que não é o caso no espectro da 10-cloroundecanonitrila. Uma banda média e bem característica em  $1378 \text{ cm}^{-1}$  no espectro da 10-cloroundecanonitrila indica o surgimento de um grupamento metila na estrutura molecular. O espectro de ressonância magnética nuclear de próton da 10-cloroundecanonitrila está apresentado na figura 4-10 e a atribuição das bandas na tabela 4-10.

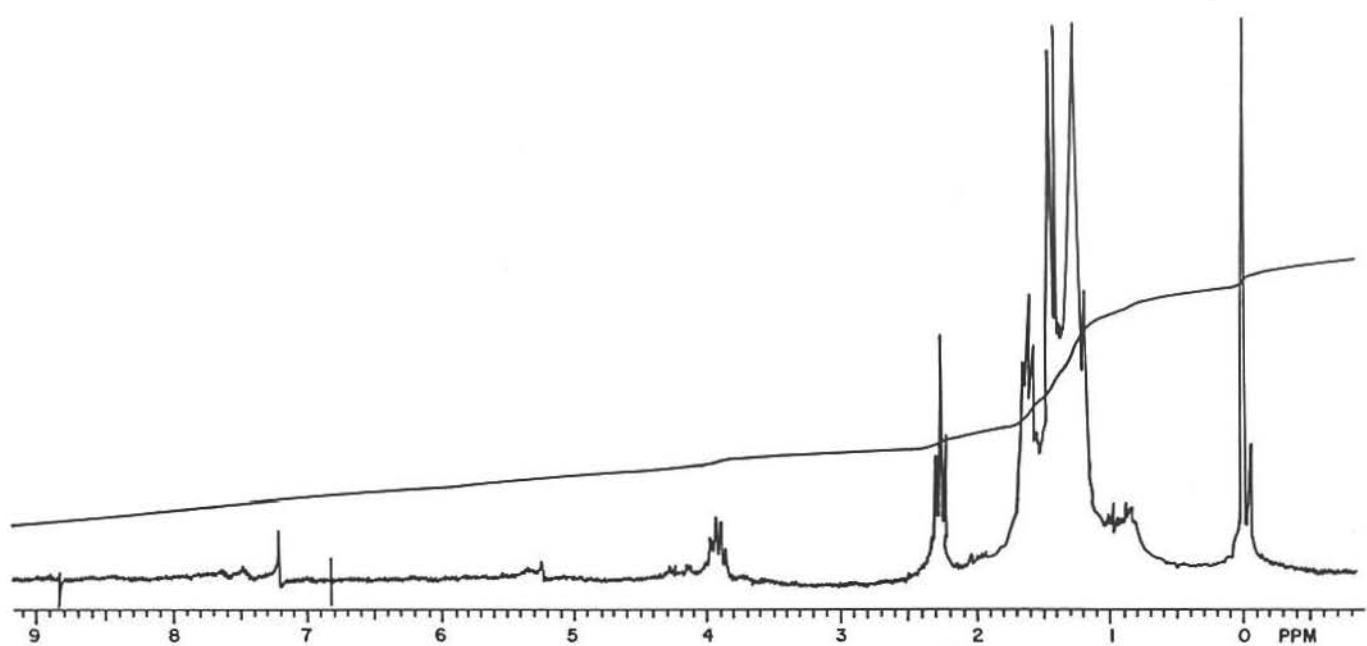


Figura 4-10: espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da 10-cloroundecanonitrila. Solvente  $\text{CDCl}_3$ .  
 Número de pulsos: 34. Temperatura ambiente.

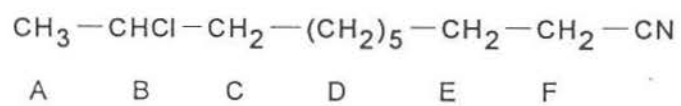




Tabela 4-10: atribuição dos sinais de RMN de  $^1\text{H}$  da 10-cloroundecanonitrila.

Próton	$\delta$ observado (ppm)	$\delta$ tabelado (ppm) [132]	multiplicidade	integração
B	3,92	4,02	multipleteo	1
F	2,30	2,42	tripleteo	2
E	1,62	1,65	quintupleteo	4
A	1,55	1,45	dubleto	3
C	-	1,80	-	-
D	1,25	1,30	multipleteo	10

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  complementa as informações obtidas do espectro infravermelho. A ausência de sinais acima de 5 ppm confirma a ausência de prótons olefínicos. O surgimento do multipleteo em 3,92 ppm evidencia a formação de um produto clorado, pois é um sinal característico de um próton ligado a um átomo de carbono que contém cloro. Outra evidência é a formação de um dubleto em 1,55 ppm, região característica de metila ligada a carbono clorado; a multiplicidade do sinal confirma que a estrutura possui o grupo  $\text{CH}_3\text{-CHCl-}$ . Os outros sinais do espectro permanecem inalterados em relação à 10-undecenonitrila, fig. 4-2, tanto no deslocamento químico como em suas multiplicidades, indicando que a estrutura molecular é a sugerida. O sinal dos prótons metilênicos ligados ao carbono vizinho ao carbono clorado (C) deveriam aparecer em 1,8 ppm. O não aparecimento desse sinal sugere que ele esteja um pouco deslocado e encoberto pelo sinal dos prótons metilênicos ligados ao carbono que está ligado ao  $\text{CH}_2\text{CN}$  (E), o que é justificado pela integração desses sinais ser 4, o dobro da prevista.

Nota-se que o sinal em 3,92 ppm correspondente a um próton do produto clorado pode ser analisado junto com os prótons olefínicos da nitrila e da dinitrila em uma mistura reacional, podendo ser feita, assim, uma análise quantitativa da reação por RMN de  $^1\text{H}$  destes três compostos (um espectro para análise quantitativa típica está apresentado na figura 3-1).

A figura 4-11 apresenta o espectro de massas da 10-cloroundecanonitrila e a tabela 4-11 apresenta a atribuição dos fragmentos.

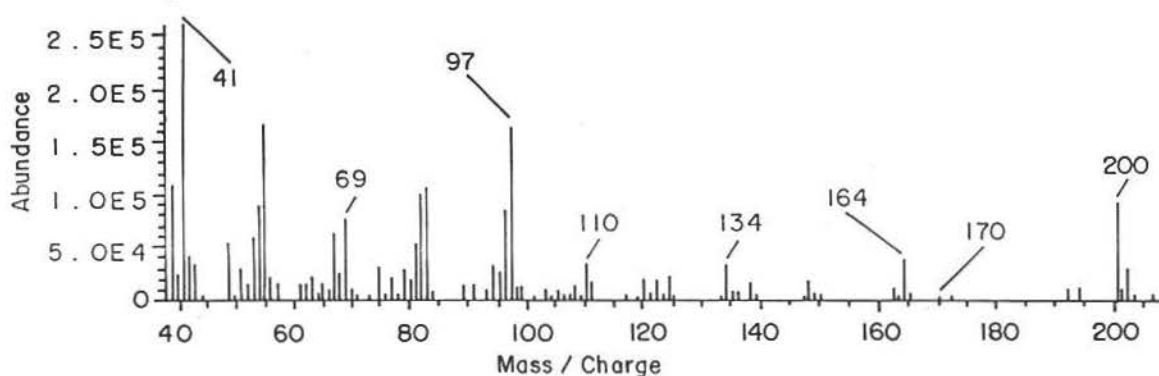


Figura 4-11: espectro de massas da 10-cloroundecanonitrila obtido por impacto eletrônico (70eV).

Tabela 4-11: atribuição dos fragmentos da 10-cloroundecanonitrila no espectro de massas.

m/e	atribuição
41	(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N) <sup>+</sup>
55	(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N) <sup>+</sup>
69	(C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N) <sup>+</sup>
84	(C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N) <sup>+</sup>
97	(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N) <sup>+</sup>
110	(C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> N) <sup>+</sup>
122	(C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N) <sup>+</sup>
134	(C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N) <sup>+</sup>
149	(C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> N) <sup>+</sup>
164	(C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N) <sup>+</sup>
200	(C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> ClN) <sup>+</sup>

O pico pai em m/e= 201 tem novamente intensidade intermediária às dos picos p-1 e p+1. A relação entre o pico p e o pico p + 2 é de 3:1 como era de se esperar pelas abundâncias relativas dos isótopos <sup>35</sup>Cl e <sup>37</sup>Cl. A perda do fragmento H<sub>2</sub>Cl, característica de cloretos de alquila produz o fragmento em m/e= 164 para o isótopo <sup>35</sup>Cl e em m/e= 162 para o isótopo <sup>37</sup>Cl. Novamente a relação entre esses dois fragmentos foi de 3:1.

O espectro de massas da 10-undecanonitrila sugere que a molécula possui átomo de cloro ao mesmo tempo que as características de nitrila

permanecem, como pode ser observado pelos picos em  $m/e= 41, 55, 69, 83$  e  $97$ .

#### 4.2 O SISTEMA CATALÍTICO $WCl_6$ -PMHS NA METÁTESE DA NITRILA

A eficiência do sistema catalítico  $WCl_6$ -PMHS foi inicialmente testada na reação de metátese da 10-undecenonitrila através do procedimento de cuidadosa exclusão de ar e utilizando como solvente clorobenzeno, que é o solvente comumente utilizado em reações de metátese, devido à maiores seletividades que este propicia. Nessas condições não houve formação de produto de metátese.

Dentro do procedimento de cuidadosa exclusão de ar fez-se a reação sem a utilização de solvente e neste caso houve produção da dinitrila, conforme pode se observar na tabela 4-12.

Tabela 4-12: rendimentos da metátese da 10-undecenonitrila utilizando  $WCl_6$ -PMHS como sistema catalítico e o procedimento de cuidadosa exclusão de ar.

Razão Molar N:W:PMHS	Rendimento em dinitrila (%)	Temperatura (°C)
10:1:2	0	75
10:1:4	0	75
10:1:4	$10,5 \pm 0,5$	100
25:1:4	4	100

Como o catalisador,  $WCl_6$ , é muito sensível à atmosfera oxidante e à umidade, o procedimento com cuidadosa exclusão de ar não garantiu uma atmosfera inerte o suficiente, de tal modo que o catalisador não se decompsesse significativamente antes de ser introduzido no meio reacional. Para obter-se melhor reprodutibilidade nos resultados realizou-se as reações dentro de uma câmara de luvas. As reações executadas dentro da câmara de luvas foram mais reprodutíveis e com conversões superiores.

Um estudo da proporção entre o substrato e o catalisador foi executado dentro deste procedimento de rigorosa exclusão de ar e está apresentado na tabela 4-13.

Tabela 4-13: rendimentos metátese da 10-undecenonitrila usando  $WCl_6$ -PMHS a 100°C, procedimento com rigorosa exclusão de ar.

Nitrila: $WCl_6$ :PMHS	Conversão Total (%)	Seletividade (%)	Conversão em dinitrila (%)
25:1:4 <sup>a</sup>	-	-	14
10:1:4 <sup>b</sup>	32 ± 3	72 ± 2	23 ± 4
7:1:4 <sup>a</sup>	56	60	34
6:1:4 <sup>a</sup>	62	65	40

<sup>a</sup> reação executada uma vez.

<sup>b</sup> reação executada três vezes.

A conversão total e a conversão em dinitrila aumentam com o aumento da proporção de catalisador utilizada. Este comportamento é normal uma vez que os sistemas catalíticos para metátese de olefinas funcionalizadas

desativam-se rapidamente. Aumentando o número de mols de catalisador, aumenta-se o número de ciclos catalíticos e por consequência a conversão aumenta.

Na literatura é comum encontrar-se proporções de 10:1 de nitrila:WCl<sub>6</sub> e como esta proporção gerou um resultado razoável, o estudo comparativo dos sistemas WCl<sub>6</sub>-PMHS, WCl<sub>6</sub>-SnMe<sub>4</sub> e WCl<sub>6</sub>-Ph<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub> foi realizado nesta proporção.

Já foi determinado por um estudo preliminar que a melhor proporção de WCl<sub>6</sub>:PMHS é de 1:4 em reações de metátese do 10-undecenoato de metila [51]. Neste trabalho adotou-se essa proporção para fazer-se os estudos.

#### 4.3 ESTUDO COMPARATIVO DOS SISTEMAS CATALÍTICOS

As reações de metátese da 10-undecenonitrila utilizando-se WCl<sub>6</sub>-Ph<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub> como sistema catalítico dentro do procedimento de cuidadosa exclusão de ar e com clorobenzeno como solvente não houve reação de metátese. Já o sistema WCl<sub>6</sub>-SnMe<sub>4</sub> foi ativo nessas condições, resultando numa conversão total de 34% e conversão em dinitrila de 21%, portanto 62% de seletividade.

O fato de os sistemas WCl<sub>6</sub>-PMHS e WCl<sub>6</sub>-Ph<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub> não serem ativos quanto utilizados junto com clorobenzeno sugere que esses compostos de silício são inibidos de alguma maneira pelo clorobenzeno, impedindo que eles interajam com o WCl<sub>6</sub> para formar a espécie ativa.

Novamente utilizando o procedimento de rigorosa exclusão de ar obteve-se resultados superiores em termos de conversão. A tabela 4-14 apresenta os resultados da reação de metátese utilizando-se o procedimento de rigorosa exclusão de ar para os sistemas WCl<sub>6</sub>-Ph<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub> e WCl<sub>6</sub>-SnMe<sub>4</sub>.

Como pode-se observar pela comparação das tabelas 4-13 e 4-14 as conversões totais e conversões em dinitrila para os três sistemas catalíticos são muito semelhantes. A atividade catalítica pode ser comparada em termos de número de rotação. Para os sistemas catalíticos na proporção de 10:1 de nitrila:WCl<sub>6</sub> pode-se afirmar que cada átomo metálico realiza, numa reação, em média 2,0 ciclos catalíticos para o sistema WCl<sub>6</sub>-PMHS; 2,9 para o sistema WCl<sub>6</sub>-Ph<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub> e 2,6 para o sistema WCl<sub>6</sub>-SnMe<sub>4</sub>.

Embora estes números sejam muito pequenos em se tratando de atividade catalítica, são números análogos aos encontrados em reações de metátese de nitrilas, que são compostos polares e que envenenam facilmente o catalisador [50]. Cabe ressaltar que o sistema catalítico WCl<sub>6</sub>-PMHS está sendo comparado com os melhores sistemas catalíticos já encontrados na literatura, a saber WCl<sub>6</sub>-SnMe<sub>4</sub> e WCl<sub>6</sub>-Ph<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>.

Tabela 4-14: rendimento da metátese da 10-undecenonitrila utilizando WCl<sub>6</sub>-Ph<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub> e WCl<sub>6</sub>-SnMe<sub>4</sub>, a 100°C, procedimento com rigorosa exclusão de ar.

Razão Molar N:W:Ph <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>	Conv. Total (%)	Seletividade (%)	Conv. Dinitrila (%)	NR
25:1:2 <sup>a</sup>	18	76	14	2,7
10:1:2 <sup>b</sup>	42 ± 3	62 ± 2	26 ± 3	2,9
<b>Razão Molar N:W:SnMe<sub>4</sub></b>				
10:1:2 <sup>b</sup>	40 ± 2	67 ± 2	28 ± 3	2,6

<sup>a</sup> reação executada uma vez.

<sup>b</sup> reação executada duas vezes.

As curvas cinéticas para avaliar o comportamento dos três sistemas catalíticos com o tempo de reação estão contidas nas figuras 4-12, 4-13 e 4-14. Analisando-se estas figuras, observa-se que os três sistemas catalíticos apresentam comportamentos semelhantes. A conversão total obtida no final da reação (cerca de 5h de reação) é de 35% para o sistema  $WCl_6$ -PMHS, de 42% para o sistema  $WCl_6$ - $Ph_2SiH_2$  e de 40% para o sistema  $WCl_6$ - $SnMe_4$ .

Considerando-se um erro experimental de cerca de 4% de conversão, que foi a margem de erro obtida, pode-se afirmar que os três sistemas catalíticos apresentam a mesma eficiência em termos de conversão. Também pela observação das curvas nota-se que o perfil delas é bem semelhante, isto é, a velocidade de desativação dos três sistemas também é comparável. Esta alta desativação, típica de reações de metátese de olefinas funcionalizadas, é causada pelo envenenamento do catalisador pelo grupos polares. O comportamento análogo do sistema catalítico  $WCl_6$ -PMHS em relação aos sistemas  $WCl_6$ - $Ph_2SiH_2$  e  $WCl_6$ - $SnMe_4$  em termos de conversões finais e velocidade de reação o torna uma excelente alternativa para catalisar reações de metátese de olefinas funcionalizadas, uma vez que o PMHS é um líquido não volátil, estável ao ar, de fácil manuseio, não é tóxico e tem um custo dez vezes inferior aos custos dos compostos tetrametilestano e difenilsilano.

Os estudos com cocatalisadores de silício [50, 51, 65] limitam-se a testes catalíticos onde são verificadas a conversão e seletividade nos produtos de metátese e pouco é estudado em termos de mecanismo de reação. Contudo, acredita-se que neste caso a espécie cataliticamente ativa também seja um metal-carbeno. Há duas propostas de formação do metal carbeno pelo PMHS, desenvolvido em estudos preliminares deste laboratório [61, 136]:



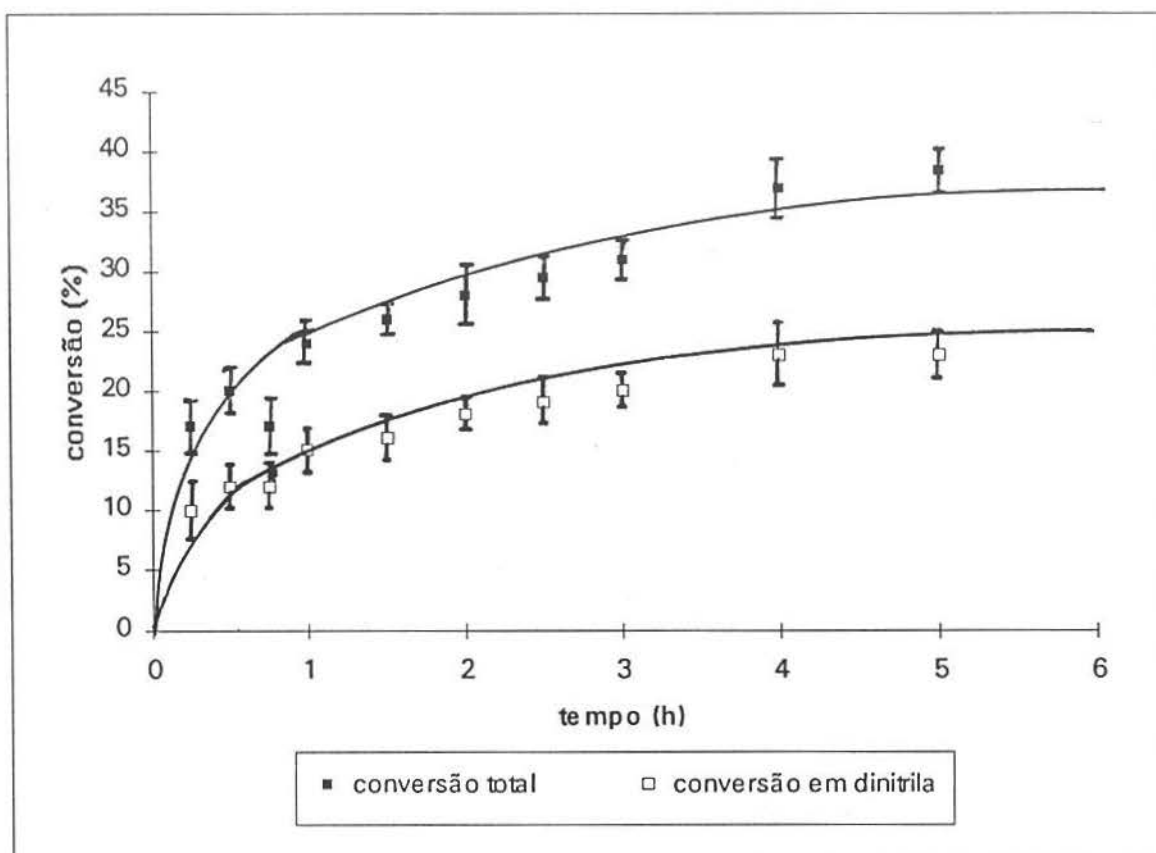


Figura 4-12: curva cinética da reação de metátese da 10-undecenonitrila utilizando o sistema catalítico  $WCl_6$ -PMHS a  $100^\circ C$  dentro do procedimento de rigorosa exclusão de ar.

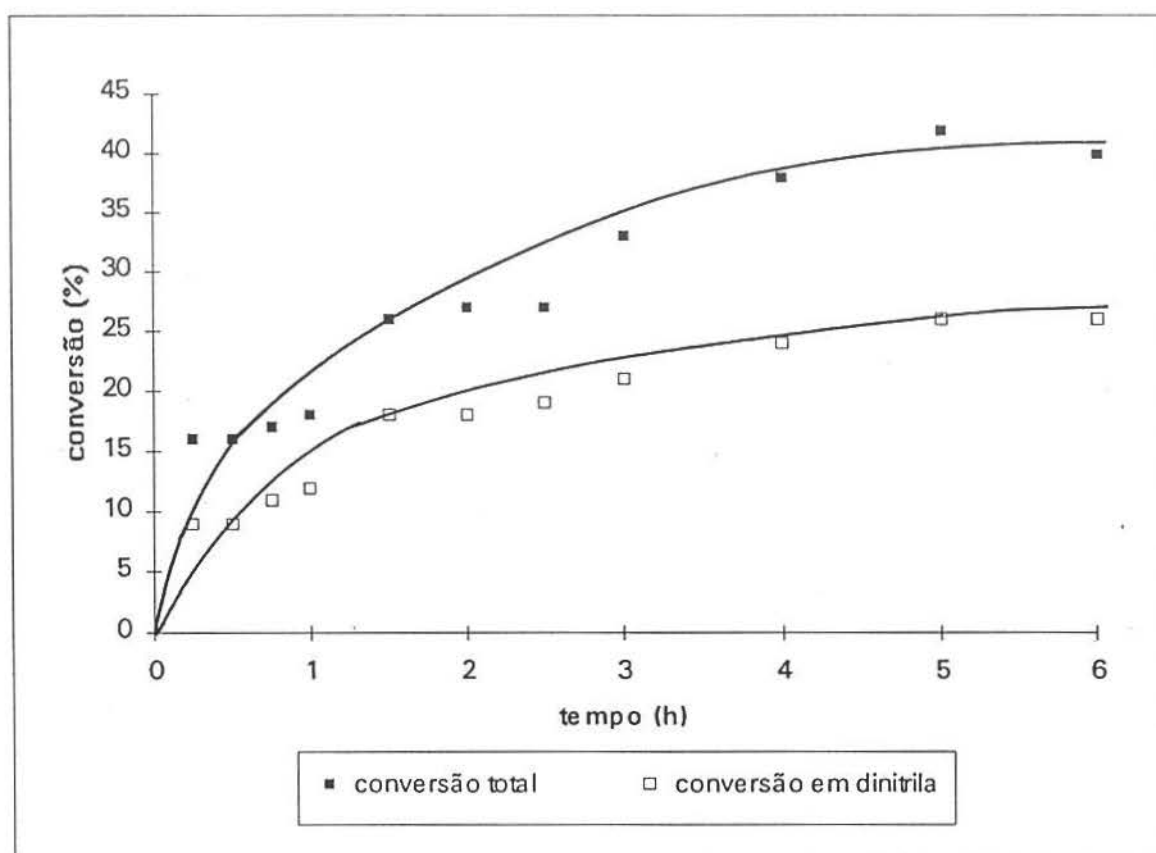


Figura 4-13: curva cinética da reação de metátese da 10-undecenonitrila utilizando o sistema catalítico  $WCl_6-Ph_2SiH_2$  a  $100^\circ C$  dentro do procedimento de rigorosa exclusão de ar.

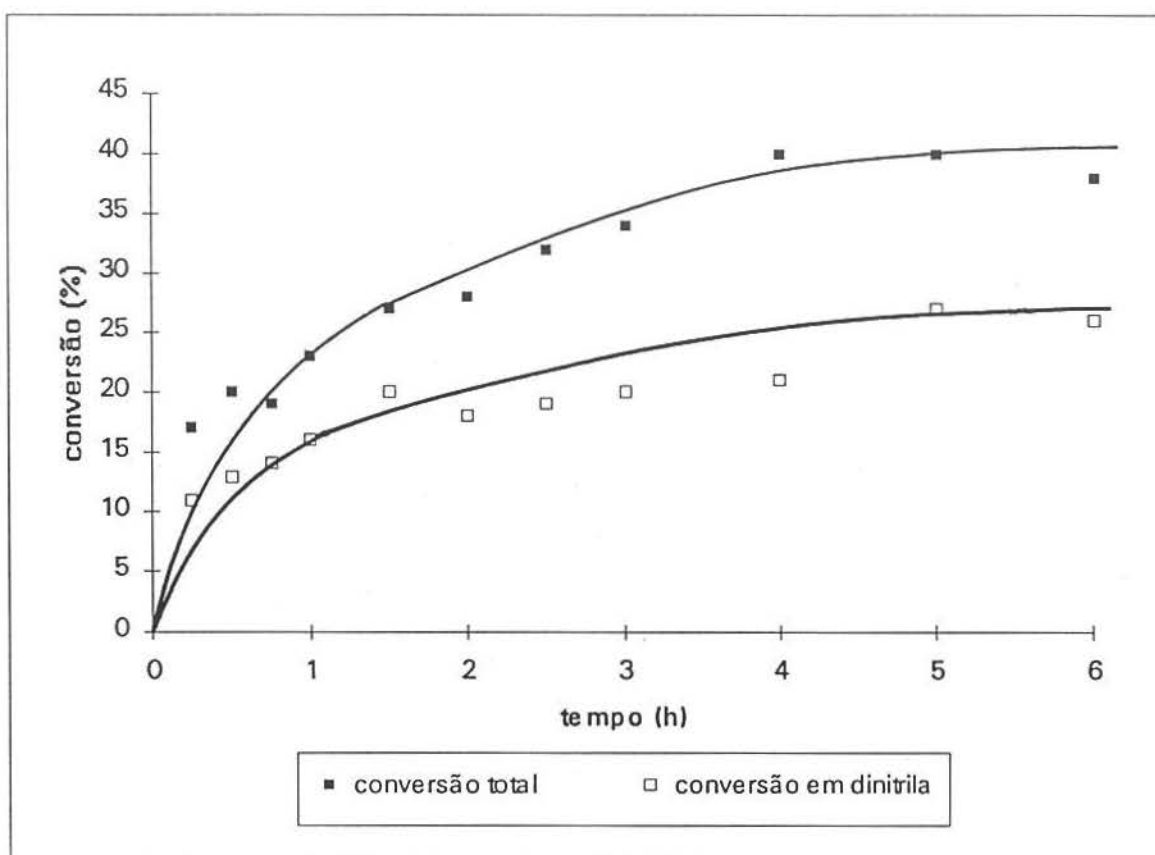


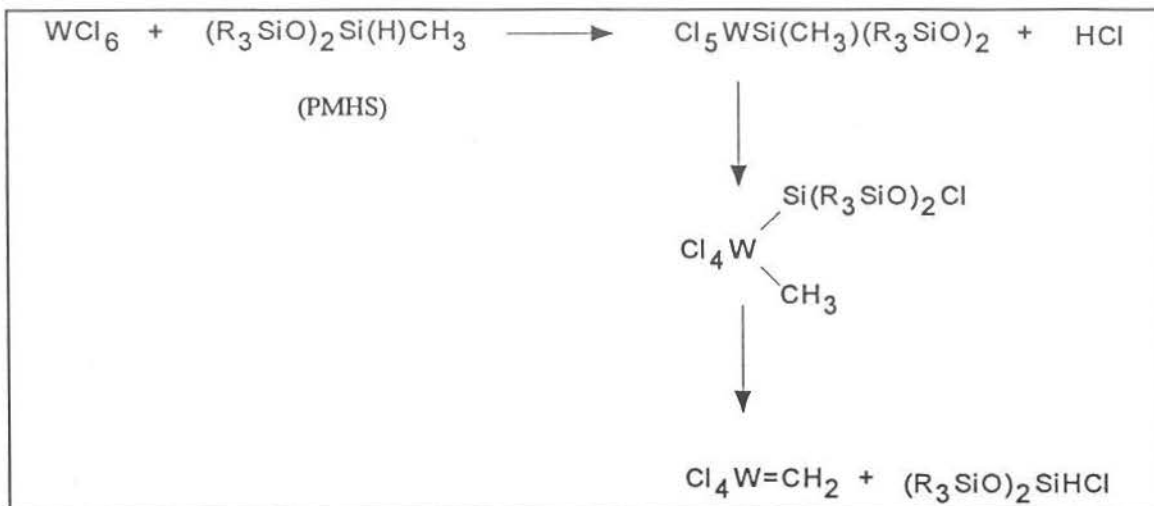
Figura 4-14: curva cinética da reação de metátese da 10-undecenonitrila utilizando o sistema catalítico  $WCl_6-SnMe_4$  a  $100^\circ C$  dentro do procedimento de rigorosa exclusão de ar.

a) a primeira proposta que consiste numa adição de Si-CH<sub>3</sub> ao metal representada no esquema XII. O primeiro e o terceiro passos desta iniciação podem ocorrer via transferência de hidreto, uma vez que o tungstênio suporta oito ligantes [137]

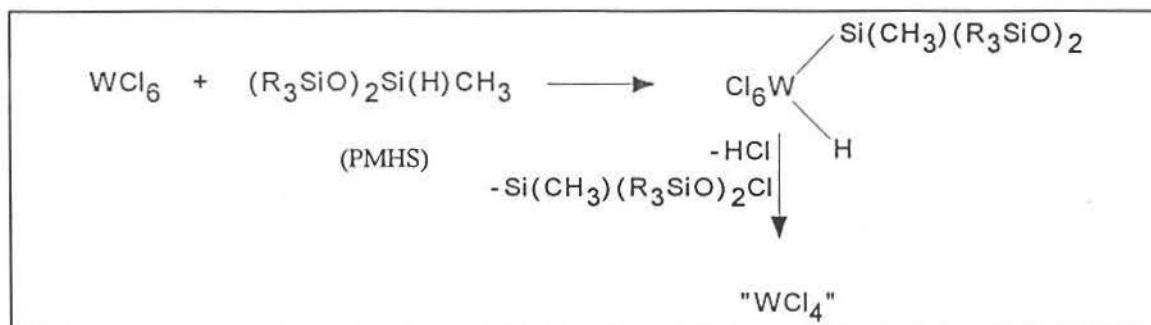
b) a segunda proposta que consiste numa adição Si-H ao metal com uma subsequente eliminação de HCl, representada no esquema XIII. Por esta proposta é formada a espécie "WCl<sub>4</sub>" que é coordenativamente insaturada e pode formar o metal carbeno através do mecanismo  $\pi$ -alílico.

Neste trabalho observou-se a evolução de HCl que pode ser formado por qualquer uma das duas propostas. O isolamento do composto de silício formado pode ajudar na elucidação do mecanismo de iniciação, uma vez que pela proposta a é formado o composto (R<sub>3</sub>SiO)<sub>2</sub>SiHCl, enquanto que, pela proposta b é formado o composto (R<sub>3</sub>SiO)<sub>2</sub>SiCH<sub>3</sub>Cl. Nenhuma tentativa foi feita no sentido de isolar-se estes compostos.

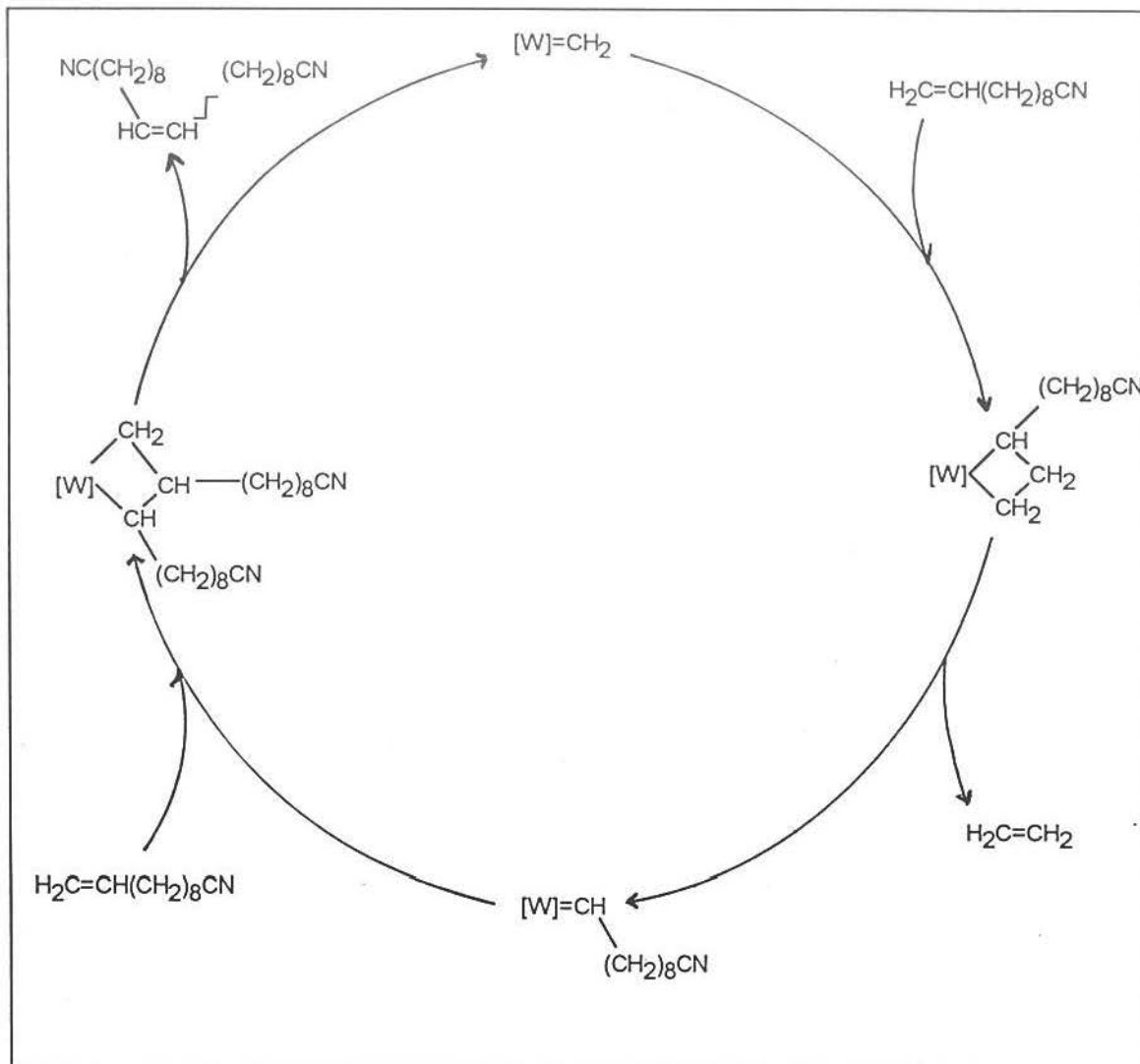
Após a formação do metal-carbeno, inicia-se o ciclo catalítico por coordenação da 10-undecenonitrila representado no esquema XIV. Este ciclo catalítico é análogo aos propostos pela literatura [5,6] e explica o produto 10-eicosenodinitrila formado.



Esquema XII



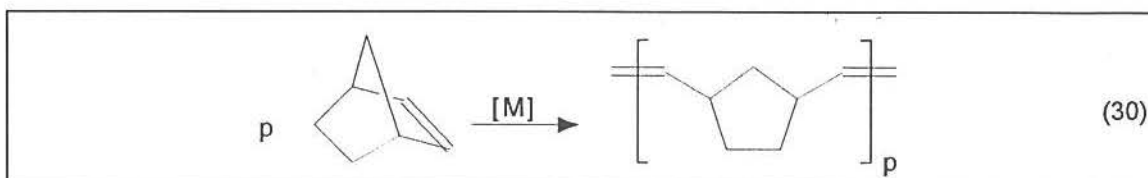
Esquema XIII



Esquema XIV

#### 4.4 METÁTESE DO NORBORNENO

Na reação de metátese do norborneno acontece uma polimerização por abertura de anel, de acordo com a equação 30.



Os polímeros formados por metátese tem a propriedade de manter o número de ligações duplas, sendo conhecidos por polialquênâmeros. Possuindo ligações duplas, estes polímeros são de fácil reticulação, sendo obtido neste trabalho tanto a fase sol, que é a fase solúvel, como a fase gel, que é a fase reticulada e esta é insolúvel em todos os solventes. Somente a fase sol foi analisada e caracterizada por IV, RMN de  $^1\text{H}$  e GPC.

#### 4.4.1 CARACTERIZAÇÃO DO POLINORBORNENO

A figura 4-15 apresenta o espectro no infravermelho do polinorborneno produzido e a tabela 4-15 apresenta as atribuições dos sinais.

O espectro infravermelho apresenta as bandas características dos grupos  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$  e  $\text{CH}$  olefínico. A banda característica da vibração  $\text{C}=\text{C}$  aparece com fraca intensidade, isto porque somente as olefinas com configuração *cis* na molécula é que apresentam tal absorção; as com configuração *trans* não absorvem no infravermelho.

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do polinorborneno está apresentado na figura 4-16. O espectro apresenta dois sinais olefínicos em 5,25 e 5,15 ppm, correspondentes aos prótons olefínicos *trans* e *cis*, respectivamente. A existência destes dois sinais indica que o polinorborneno obtido é constituído de uma mistura *cis* e *trans*, o que já era esperado tendo em vista que o catalisador  $\text{WCl}_6$  provoca que a reação de polimerização produza uma mistura dos dois isômeros. Os demais sinais abaixo de 3 ppm são relativos aos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}$  saturados. A forma arredondada dos sinais é característica de polímeros. A integração dos sinais está de acordo com a estrutura proposta, isto é, prótons olefínicos:prótons saturados igual a 2:8.

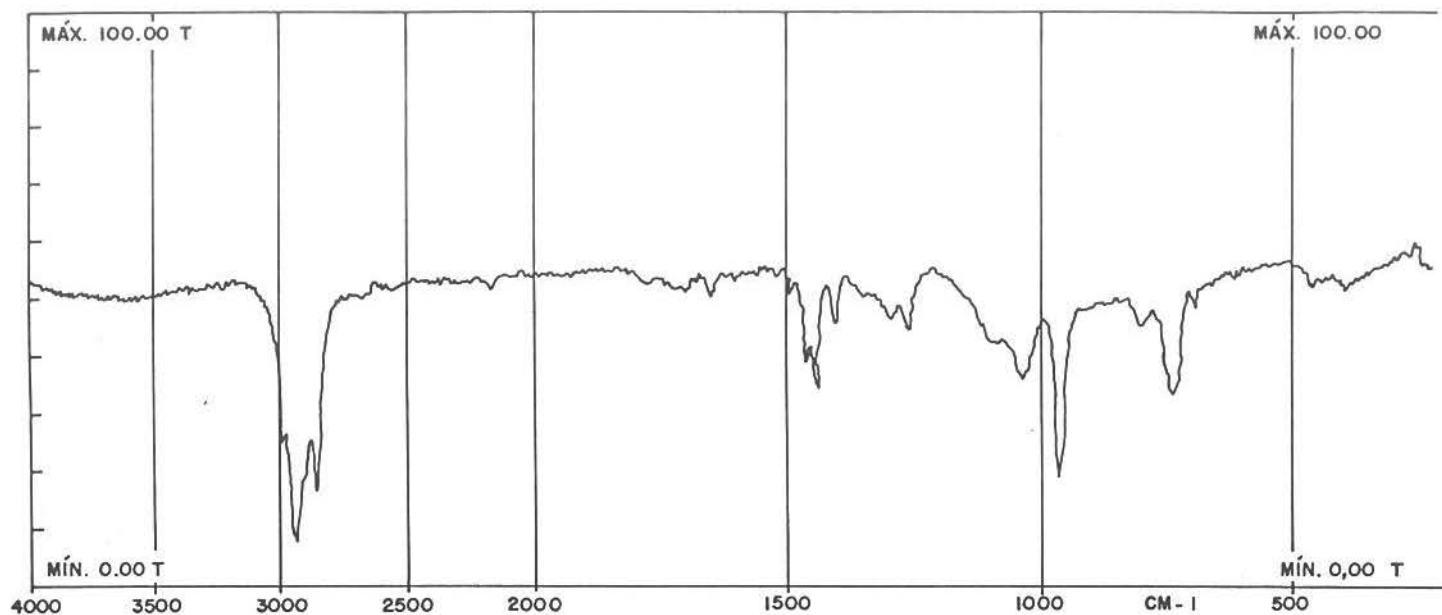


Figura 4-15: Espectro IV do polinorborneno. Filme líquido em célula de CsI

Tabela 4-15: atribuição das bandas do espectro infravermelho do polinorborneno.

$\nu(\text{cm}^{-1})$ observado	$\nu(\text{cm}^{-1})$ tabelado [131]	atribuição
2995	3000	$\nu$ (C-H olefínico)
2943	2926	$\nu_{\text{ass}}$ (CH <sub>2</sub> )
2863	2860	$\nu_{\text{sim}}$ (CH <sub>2</sub> )
1654	1650	$\nu$ (C=C)
1463	1465	$\delta_{\text{ass}}$ (CH <sub>2</sub> )
1445	1420	$\delta_{\text{sim}}$ (CH <sub>2</sub> )
1035		$\delta$ (C-H)
964	970	$\delta$ (C-H olefínico, <i>trans</i> )
741	730	$\delta$ (C-H olefínico, <i>cis</i> )



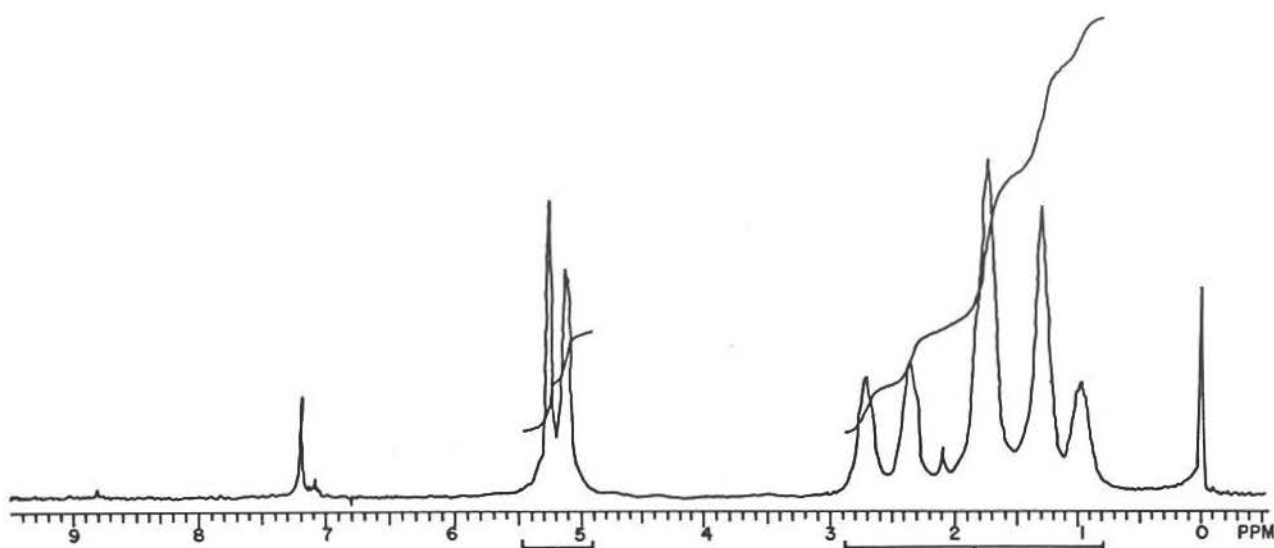


Figura 4-16: espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do polinorborneno. Solvente  $\text{CDCl}_3$ . Número de pulsos 128. Temperatura ambiente.

A massa molar do polímero obtido foi determinada por GPC, sendo igual a 80.000 g/mol.

#### 4.4.2 ESTUDO DO SISTEMA CATALÍTICO $\text{WCl}_6$ -PMHS NA METÁTESE DO NORBORNENO

A eficiência do sistema catalítico  $\text{WCl}_6$ -PMHS foi estudada na metátese do norborneno e comparada com a eficiência do  $\text{WCl}_6$  sozinho, isto é sem cocatalisador [138]. Em ambos os casos as reações foram tratadas como tendo

conversões de 100%, uma vez que a reação é termodinamicamente irreversível e em poucos minutos o polímero já se forma. Para diferentes proporções de norborneno:W e diferentes temperaturas foram analisadas as proporções da fase solúvel em relação à quantidade total de polímero obtidas. A tabela 4-16 apresenta a comparação entre os resultados obtidos nas polimerizações utilizando  $WCl_6$ -PMHS e  $WCl_6$ .

Tabela 4-16: resultado da polimerização via metátese do norborneno para os sistemas catalíticos  $WCl_6$ -PMHS e  $WCl_6$ . \*

Temperatura (°C)	Proporção NBE:W:PMHS	$WCl_6$ -PMHS	$WCl_6$
		%fase solúvel	%fase solúvel
65	20:1:4	$16 \pm 3$	$3 \pm 0,5$
20	20:1:4	$24 \pm 3$	$7 \pm 0,5$
25	50:1:4	$58 \pm 3$	1

\* Todas as reações foram repetidas três vezes.

Observa-se que a temperaturas mais elevadas há menor proporção da fase solúvel em relação à quantidade total de polímero; este resultado está de acordo com o esperado, uma vez o aumento de temperatura aumenta a reticulação do polímero, aumentando a proporção da fase gel, conseqüentemente diminuindo a proporção de sol.

Outro resultado interessante é que na polimerização utilizando o sistema catalítico  $WCl_6$ -PMHS há uma maior formação de polímero solúvel do que nas reações em que o sistema utilizado é o  $WCl_6$ . Como em ambos os

casos está se trabalhando com conversões de 100% este resultado não se origina da atividade do sistema catalítico e sugere que o PMHS de alguma forma estabiliza o polímero formado, reduzindo a reticulação. Como o produto interessante, tanto a nível acadêmico como a nível industrial é o polímero solúvel, este resultado torna a utilização do PMHS na polimerização via metátese por abertura de anel do norborneno muito viável.

#### 4.5 METÁTESE DE UMA MISTURA DE OLEFINAS NÃO FUNCIONALIZADAS

Uma mistura de olefinas originada de reações de oligomerização/cooligomerização de buteno-1, hexeno-1 e octeno-1, compreendendo compostos monoolefínicos na faixa  $C_8$  a  $C_{18}$ , de acordo com a distribuição apresentada na figura 4-18a foi utilizada como substrato para a reação de metátese. Estes compostos são constituídos por olefinas internas, predominantemente lineares [131].

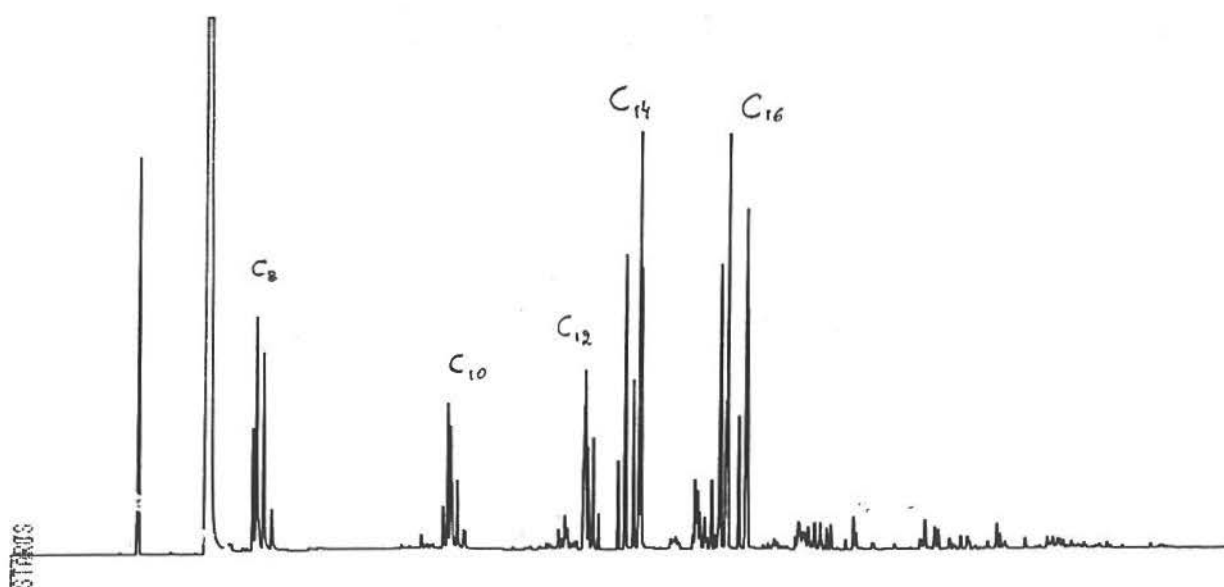
A reação de metátese provoca uma mudança na distribuição dos produtos, pois cada olefina pode reagir com qualquer outra olefina do meio, intercambiando os fragmentos alquilideno, resultando em uma distribuição estatística dos fragmentos.

A figura 4-17 apresenta cromatogramas típicos obtidos para a mistura original, para a mistura depois de sofrer reação de metátese com o sistema  $WCl_6$  e finalmente, depois de sofrer reação de metátese como o sistema  $WCl_6$ -PMHS.

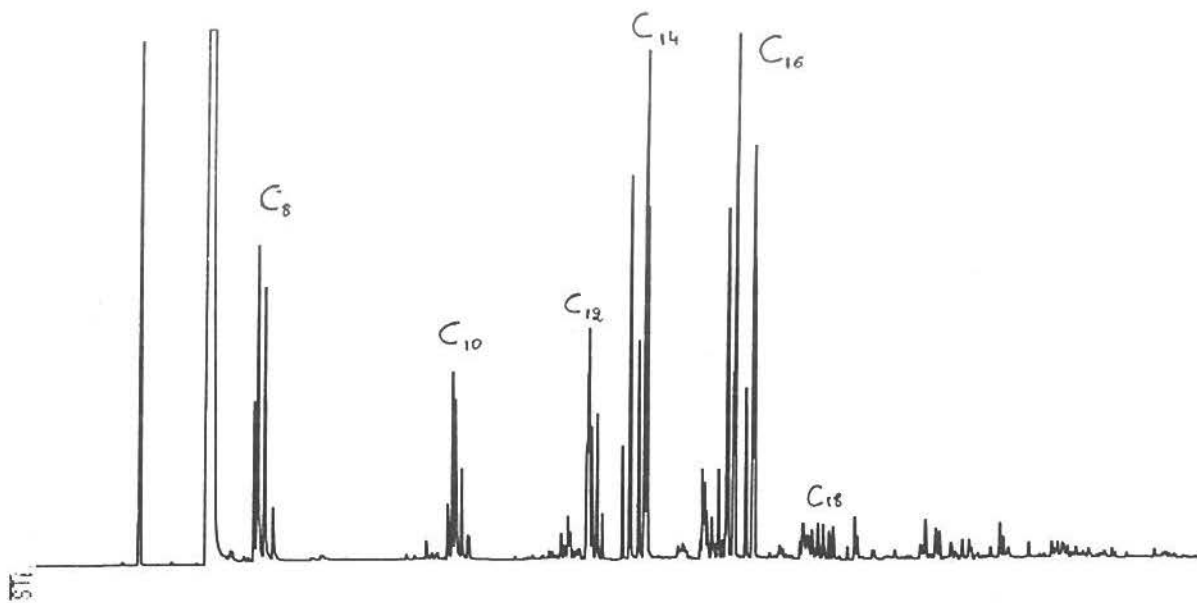
A reação de metátese além de provocar mudança na distribuição dos compostos da mistura, também provoca o surgimento de novos compostos com números de carbonos ímpares. Um exemplo é o undeceno ( $C_{11}$ ) formado na reação de metátese do 5-deceno e 6-dodeceno. Na figura 4-17c observa-se a formação de novos compostos observados nos picos em tempos de retenção

intermediários aqueles já existentes, indicando que houve formação de compostos  $C_9$  (em  $t_r = 9,2$  min),  $C_{11}$  (em  $t_r = 13,5$ ) e  $C_{15}$  (em  $t_r = 16,9$ ). O composto  $C_{13}$  ficou superposto ao composto  $C_{14}$  no cromatograma, não sendo possível, para as condições de análise utilizadas, separá-los. Uma análise dos cromatogramas mostra inequivocamente que o sistema  $WCl_6$ -PMHS catalisou efetivamente a reação de metátese para essa mistura de olefinas não-funcionalizadas e o sistema  $WCl_6$  sem cocatalisador não catalisou a reação de metátese para essa mistura.

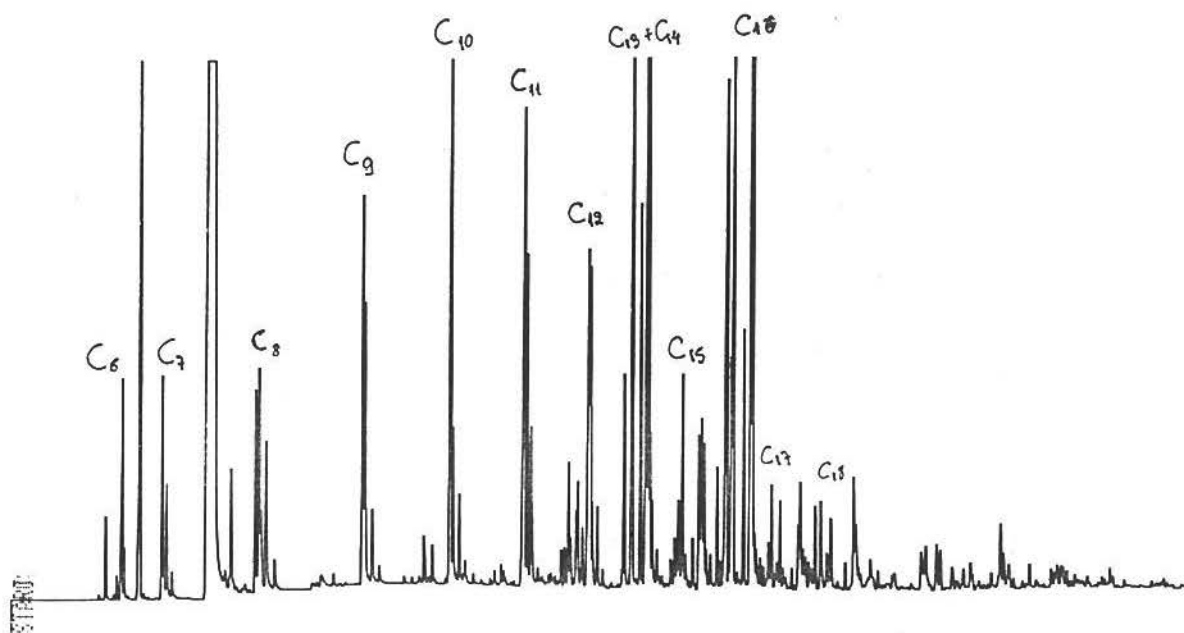
Comparando a figura 4-18a e 4-18c, nota-se a mudança que houve na distribuição dos compostos olefínicos. De fato a reação de metátese utilizando-se o sistema catalítico  $WCl_6$ -PMHS resultou num melhoramento da distribuição de modo a aumentar a proporção de compostos  $C_{13}$  a  $C_{16}$  que são os compostos na faixa de interesse desejada para a produção de detergentes.



(a)

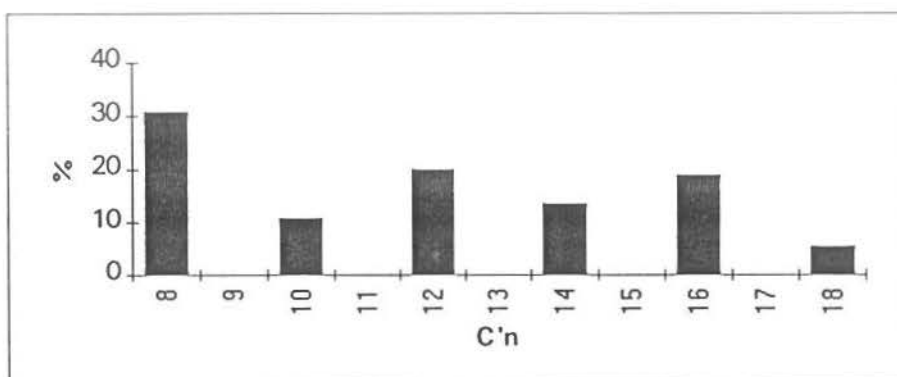


(b)

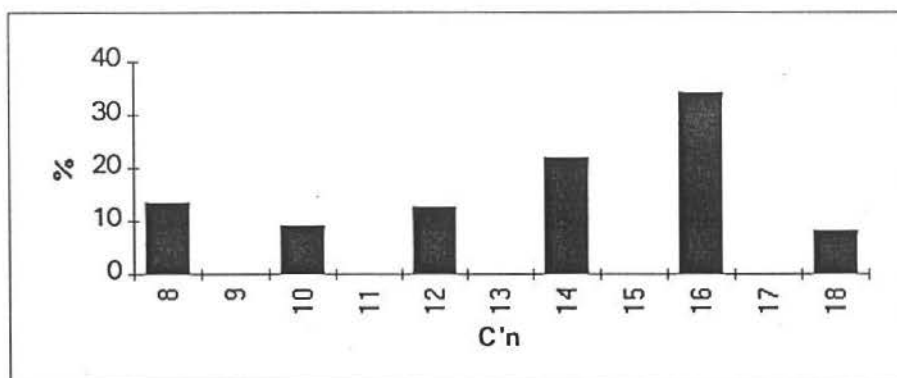


(c)

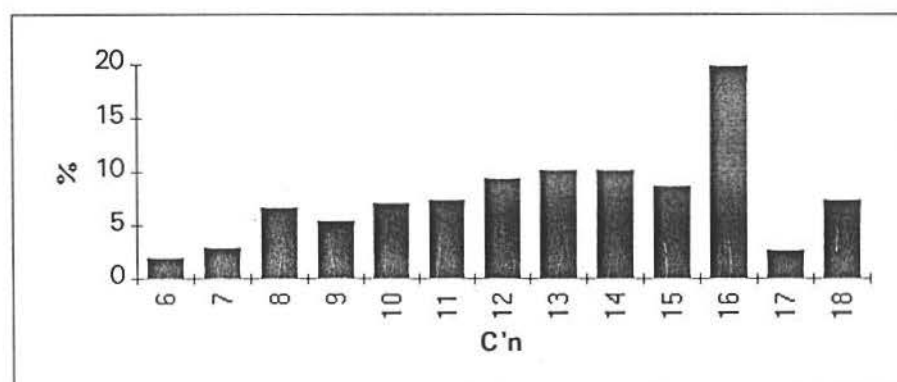
Figura 4-17: cromatogramas da mistura olefinica a) antes da reação de metátese; b) depois da reação de metátese com o sistema  $WCl_6$  e c) depois da reação de metátese com o sistema  $WCl_6$ -PMHS.



(a)



(b)



(c)

Figura 4-18: distribuição dos produtos reacionais obtidos por cooligomerização de 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno, (a) antes da reação de metátese; (b) depois da metátese, com o sistema  $WCl_6$  e (c) depois da metátese com o sistema  $WCl_6$ -PMHS.

Comparando a figura 4-18a e 4-18b também observa-se uma mudança na distribuição, porém essa mudança pode somente resultar de uma evaporação dos produtos mais leves da mistura, pois a metátese implica, necessariamente, na produção de compostos de números ímpares de carbono.

Novamente, com este resultado encontra-se a necessidade de utilizar-se o PMHS junto com o  $WCl_6$  para a catálise ser efetiva. Isto porque, provavelmente o PMHS contribui significativamente para a formação da espécie ativa e também pode desempenhar papel importante em sua estabilização.

## 5. CONCLUSÕES

O sistema catalítico  $WCl_6$ -PMHS foi ativo na reação de metátese da 10-undecenonitrila apresentando melhores resultados quando utilizado o procedimento de rigorosa exclusão de ar.

Na reação de metátese da 10-undecenonitrila houve produção de um produto clorado, a 10-cloroundecanonitrila, além do produto de metátese, a 10-eicosenodinitrila.

As conversões, seletividades e velocidades de reação na metátese da 10-undecenonitrila foram semelhantes para os três sistemas catalíticos,  $WCl_6$ -PMHS,  $WCl_6$ -SnMe<sub>4</sub> e  $WCl_6$ -Ph<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>. Como o polimetilhidrosiloxano apresenta vantagens em termos de facilidade no manuseio, não toxicidade e baixo custo em relação ao tetrametilestanho e difenilsilano, conclui-se que seu uso é plenamente justificado.

O sistema  $WCl_6$ -PMHS foi ativo na reação de metátese do norborneno tanto quanto o sistema  $WCl_6$ , com a vantagem, porém, de produzir maior quantidade de polímero solúvel em relação ao polímero reticulado.

O sistema  $WCl_6$ -PMHS foi ativo na reação de metátese de uma mistura de olefinas não funcionalizadas, enquanto que o  $WCl_6$  sem cocatalisador não mostrou qualquer atividade e o resultado da reação foi uma modificação na distribuição dos produtos.



## 6. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Estudar a eficiência do PMHS quando utilizado junto com outros catalisadores, tal como  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ , na metátese de olefinas funcionalizadas.

Continuar o estudo da polimerização por abertura de anel incluindo outras olefinas monocíclicas, bicíclicas e tetracíclicas.

Estudar a reação de metátese da mistura de olefinas funcionalizadas utilizadas neste trabalho com o sistema catalítico  $\text{WCl}_6$ -PMHS modificando parâmetros tais como temperatura e proporção molar de olefina: $\text{WCl}_6$ :PMHS a fim de obter-se o máximo de rendimento na faixa de número de carbonos desejada.

## 7 BIBLIOGRAFIA

- 1) H. S. Eleuterio, *J. Mol. Catal.*, 65 (1991) 55.
- 2) W. L. Truett, D. R. Johnson, I. M. Robinson e B. A. Montagne, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 2337.
- 3) R. L. Banks e G. C. Bailey, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 3 (1964) 170.
- 4) N. Calderon, H. Y. Chen e K. W. Scott, *Tetrahedron Lett.*, (1967), 3327.
- 5) J. C. Mol e J. A. Moulijn, em "*Catalysis - Science and Technology*", vol. 8, Springer-Verlag, Berlim, (1987) 69.
- 6) V. Dragutan, A. T. Balaban e M. Dimonie, "*Olefin Metathesis and Ring-Opening Polymerization of Cyclo-Olefins*", Wiley, New York, (1985).
- 7) V. M. Kothari e J. J. Tazuma, *J. Org. Chem*, 36 (1971) 2951.
- 8) R. Nakamura, F. Abe e E. Echigoya, *Chem. Lett.*, (1981) 51.
- 9) R. Rossi, *Chim. Ind. (Milan)*, 57 (1975) 242.
- 10) K. L. Anderson e T. D. Brown, *Hydrocarbon Process.*, 55 (8) (1976) 119.
- 11) R. L. Banks e R. B. Regier, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 10 (1971) 46.
- 12) R. L. Banks, *J. Mol. Catal.*, 8 (1980) 269.
- 13) R. Streck, *J. Mol. Catal.*, 46 (1988) 305.
- 14) B. Reuben e H. Wittcoff, *J. Chem. Ed.*, 65(7) (1988) 605.
- 15) E. R. Freitas e C. R. Gum, *Chem. Eng. Progr.*, 75(1) (1979) 73.
- 16) R. L. Banks, D. S. Banasiak, P. S. Hudson e J. R. Norell, *J. Mol. Catal.*, 15 (1982) 21.
- 17) T. Kawai, Y. Yamazaki, T. Takoa e K. Kobayashi, *J. Catal.*, 89 (1984) 452.
- 18) G. Dall'Asta, *Makrom. Chem.*, 154 (1972) 1.
- 19) P. R. Marshall e B. J. Ridgewell, *Eur. Polym. J.*, 5 (1969) 29.

- 20) J. P. Collmann, L. S. Hegedus, J. R. Norton e R. G. Finke, "*Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*", Mill Valley (1987).
- 21) N. Calderon e M. C. Morris, *J. Polym. Sc.*, 5 (1967) 1283.
- 22) K. J. Ivin, D. T. Laverty e J. J. Rooney, *Makromol. Chem.*, 178 (1977) 1545.
- 23) G. Natta, G. Dall'Asta, I. Bassi e G. Carella, *Makromol. Chem.*, 91 (1966) 87.
- 24) K. J. Ivin, G. Xapienis, J. J. Rooney e C. D. Stewart, *J. Mol. Catal.*, 8 (1980) 203.
- 25) L. Bencze e A. Kraut-Vass, *J. Organomet. Chem.* 270 (1984) 211.
- 26) B. A. Dolgoplosk, *J. Mol. Catal.*, 15 (1982) 193.
- 27) M. Dimonie, S. Coca e V. Dragutan, *J. Mol. Catal.*, 66 (1992) 79.
- 28) R. F. Ohm, *Chemtech*, 10 (1980) 183.
- 29) W. J. Feast e B. Wilson, *J. Mol. Catal.*, 8 (1980) 277.
- 30) C. Larroche, J. P. Laval, A. Lattes e J. M. Basset, *J. Org. Chem.*, 49 (1984) 1886.
- 31) N. Sechof, C. Mehler, S. Breunig e W Risse, *J. Mol. Catal.*, 76 (1992) 53.
- 32) G. C. Bazan, J. H. Oskam, H. N. Cho, L. Y. Park e R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 6899.
- 33) J. G. Hamilton e J. J. Rooney, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1991) 370.
- 34) S. Matsumoto, K. Komatsu e K. Igarashi, *Polym. Pepr.*, 18 (1977) 110.
- 35) R. Streck, *J. Mol. Catal.*, 15 (1982) 3.
- 36) A. Martin, *Patente Brasileira*, (1989) 8904776.
- 37) A. Bell, *Patente Brasileira*, (1989) 8904922.
- 38) J. Asrar e S. A. Curran, *J. Mol. Catal.*, 65 (1991) 1.
- 39) I. Campistrone e D. Reyx, *Makromol. Chem.*, 187 (1986) 2801.
- 40) D. Reyx, I. Campistrone e M. Hamza, *J. Mol. Catal.*, 36 (1986) 101.

- 41) K. Hummel, *J. Mol. Catal.*, 28 (1985) 381.
- 42) P. Chaumont e C. S. John, *J. Mol. Catal.*, 46 (1988) 317.
- 43) P. B. Van Dam, M. C. Mittelmeijer e C. Boelhouwer, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1972) 1221.
- 44) J. C. Mol, *Chemtech*, 13 (1983) 250.
- 45) E. Sh. Finkler'shtein, V. I. Bykov e E. B. Portnykh, *J. Mol. Catal.*, 76 (1992) 33.
- 46) J. C. Mol, *J. Mol. Catal.*, 65 (1991) 145.
- 47) R. Nakamura, S. Matsumoto e E. E. Echigoya, *Chem. Letters*, (1976) 1019.
- 48) C. D. Wood, S. J. McLain e R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 3210.
- 49) J. C. Mol. e E. F. G. Woerlee, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1979) 330.
- 50) J. Levisalles, H. Rudler, D. Cuzin e T. Rull, *J. Mol. Catal.*, 26 (1984) 231.
- 51) I. M. Baibich e H. Rudler, *5<sup>o</sup> Seminário Brasileiro de Catálise*, Guarujá (SP) (1989).
- 52) N. B. Bessalova e M. A. Bovina, *Bull. Acad. Sc. USSR - Division of Chemical Science*, 39(1) Parte 2 (1990) 156.
- 53) R. H. A. Bosma, G. C. N. van der Aardweg e J. C. Mol, *J. Organom. Chem.*, 255 (1983) 159.
- 54) J. Levisalles e D. Villemin, *Tetrahedron*, 36 (1980) 3181.
- 55) J. C. Mol e E. F. G. Woerlee, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1979) 330.
- 56) W. Ast, G. Rheinwald e R. Kerber, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 96 (1977) M127.
- 57) R. Nougier, R. Mutin, J. P. Laval, G. Chapelet, J. M. Basset e A. Lattes, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 96 (1977) M91.

- 58) G. C. N. van der Aardweg e J. C. Mol, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1983) 262.
- 59) R. H. A. Bosma, A. P. Kouwenhoven e J. C. Mol, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1981) 1081.
- 60) E. Verkuijlen, F. Kapteijn, J. C. Mol e C. Boelhouwer, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1977) 198.
- 61) J. R. Gregório, *Dissertação de Mestrado*, UFRGS, Porto Alegre (1992).
- 62) H. Balcar, A. Dosedlová, L. Petrusová e B. Matyska, *Coll. Czechoslovak Chem. Comm.*, 50 (1985) 2665.
- 63) Balcar, A. Dosedlová, e B. Matyska, *Coll. Czechoslovak Chem. Comm.*, 51 (1986) 753.
- 64) H. Kohashi e T. A. Foglia, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 62 (1985) 549.
- 65) J. Tsuji e S. Hashiguchi, *J. Organomet. Chem.*, 218 (1981) 69.
- 66) C. Boelhouwer e J. C. Mol, *Prog. Lipid. Res.*, 24 (1985) 243.
- 67) P. B. Van Dam, M. C. Mittelmeijer e C. Boelhouwer, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 51 (1974) 389.
- 68) C. Boelhouwer e J. C. Mol, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 61 (1984) 425.
- 69) M. A. Yarmo, A. Alimuniar, R. A. Ghani, A. R. Sulaiman, M. Ghani, H. Omar e A. Malek, *J. Mol. Catal.*, 76 (1992) 373.
- 70) C. Boelhouwer, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 60 (1983) 457.
- 71) N. A. M. Nordin, B. M. Yamin, M. A. Yarmo, K. Pardan e A. B. Alimuniar, *J. Mol. Catal.*, 65 (1991) 163.
- 72) M. Sibeijn e J. C. Mol, *J. Mol. Catal.*, 76 (1992) 345.
- 73) C. Boelhouwer, *J. Mol. Catal.*, 46 (1988) 297.
- 74) R. H. A. Bosma, G. C. N. van den Aardweg e J. C. Mol, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1981) 1132.
- 75) D. S. Banasiak, *J. Mol. Catal.*, 28 (1985) 107.

- 76) R. H. A. Bosma, G. C. N. van den Aardweg e J. C. Mol, *J. Organomet. Chem.*, 280 (1985) 115.
- 77) N. B. Bespalova e M. A. Bovina, *J. Mol. Catal.*, 76 (1992) M2981.
- 78) J. P. Laval e A. Lattes, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1977) 502.
- 79) C. Edwige, A. Lattes, J. P. Laval, R. Mutin, J. M. Basset e R. Nouguier, *J. Mol. Catal.*, 8 (1980) 297.
- 80) S. Warwel, N. Doering e A. Deckers, *Fett. Wiss. Technol.*, 90 (1988) 125.
- 81) Z. Foltnowics, B. Marciniec e C. Pietnaszuk, *J. Mol. Catal.*, 65 (1991) 113.
- 82) S. Warwel, N. Doering e F. J. Biermanns, *Fett. Wiss. Technol.*, 89 (1987) 335.
- 83) D. G. Daly e M. A. MacKervey, *Tetrahedron Lett.*, 23 (1982) 2997.
- 84) R. Streck, *J. Mol. Catal.*, 76 (1992) 359.
- 85) J. C. Mol., J. A. Moulijn e C. Boelhouwer, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1968) 633.
- 86) A Clark e C. Cook, *J. Catal.*, 15 (1969) 420.
- 87) N. Calderon, E. Ofstead, J. P. Ward, W. A. Judy e K. W. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 4133.
- 88) N. Calderon, *Acc. Chem. Res.*, 5 (1972) 127.
- 89) R. H. Grubbs e T. K. Brunk, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 2358.
- 90) G. S. Lewandos e R. Petit, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 789.
- 91) J. L. Hérisson e Y. Chauvin, *Makromol. Chem.*, 141 (1970) 161.
- 92) C. P. Casey e T. J. Burkhardt, *J. A. Chem. Soc.*, 96 (1974) 7808.
- 93) A. A. Mandsley, L. Müller e R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.*, 28 (1977) 463.
- 94) H. Kessler, J. A. Osborn, R. M. E. Greene, K. J. Ivin e J. J. Rooney, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 899.
- 95) E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.*, 14 (1977) 951.
- 96) E. Thorn-Csányi e H. Tim, *J. Mol. Catal.*, 28 (1985) 37.

- 97) E. Thorn-Csányi e M. Kessler, *J. Mol. Catal.*, 65 (1991) 253.
- 98) J. M. Basset e M. Leconte, *Chemtech*, (1980) 15.
- 99) G. J. A. Adam, S. G. Davies, K. A. Ford e M. Ephritikhine, P. F. Todd e M. L. H. Green, *J. Mol. Catal.*, 8 (1980) 15.
- 100) J. Otton, Y. Colleuille e J. Varagnat, *J. Mol. Catal.*, 8 (1980) 313.
- 101) R. H. Grubbs e C. R. Hoppin, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1977) 634.
- 102) A. K. Rappé e W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1981) 448.
- 103) J. McGinnis, T. J. Katz e S. Hurwitz, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 605.
- 104) C. P. Casey e H. E. Tuinstra, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 2270.
- 105) K. Tanaka, K. Tanaka, H. Takeo e C. Matsumura, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 2422.
- 106) H. T. Dodd e K. Rutt, *J. Mol. Catal.*, 28 (1985) 33.
- 107) M. Leconte e J. M. Basset, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 7296.
- 108) M. T. Mocella, M. A. Busch e E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1283.
- 109) W. Grünert, *Indian J. Techn.*, 30 (1992) 113.
- 110) J. Kress, A. Agüero e J. A. Osborn, *J. Mol. Catal.*, 36 (1986) 1.
- 111) V. Schubert, *Coord. Chem. Rev.*, 55 (1984) 261.
- 112) R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 6796.
- 113) R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.*, 300 (1986) 249.
- 114) T. R. Cundari e M. S. Gordon, *Organometallics*, 11 (1992) 55.
- 115) R. Taube e K. Seyferth, *J. Organomet. Chem.*, 249 (1983) 365.
- 116) J. Sarard e Howard Alper, *Can. J. Chem.*, 66 (1988) 2483.
- 117) E. Verkuijlen, *J. Mol. Catal.*, 8 (1980) 107.
- 118) M. Gilet, A. Mortreux, I. C. Folest e F. Petit, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 3876.
- 119) T. Szymanska-Buzar, *J. Mol. Catal.*, 48 (1988) 43.

- 120) R. Nakamura, F. Abe e E. Echigoya, *Chem. Lett.* (1981) 51.
- 121) J. A. Moulijn e J. C. Mol, *J. Mol. Catal.*, 36 (1986) 47.
- 122) R. M. Edreva-Kardjieva e A. A. Andreev, *J. Catal.*, 94, (1985) 97.
- 123) X. Xiaoding, C. Boelhouwer, D. Vonk, J. I. Benecke e J. C. Mol, *J. Mol. Catal.*, 36 (1986) 47
- 124) X. Xiaoding, C. Boelhouwer, J. I. Benecke, D. Vonk e J. C. Mol, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 82 (1986) 1945.
- 125) X. Xiaoding, A. Andreini e J. C. Mol, *J. Mol. Catal.*, 28 (1985) 133.
- 126) K. P. J. Williams e K. Harrison, *J. Chem. Soc., Faraday Trans I*, 86 (1990) 1603.
- 127) W. A. Herrmann, J. G. Kuehler, J. K. Felixberger, E. Herdtweck e W. Wagner, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 394.
- 128) M. Sibeijn e J. C. Mol, *Appl. Catal.*, 67 (1991) 279.
- 129) D. T. Mowry, *Chem. Rev.*, 52 (1948) 189.
- 130) R. G. da Rosa, Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre/RS (1992).
- 131) N. B. Colthup, L. H. Daly e S. E. Wiberly, "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", Academic Press, New York (1975).
- 132) R. M. Silverstein, G. Clayton Bassler e T. C. Marril, "Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos", Guanabara Dois, Rio de Janeiro (1979).
- 133) E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl e W. Simon, "Tablas para la elucidacion estructural de compuestos orgânicos por metodos espectroscopicos", Ed. Alambra, Madrid (1980).
- 134) J. H. Beynon, R. A. Saunders e A. E. Williams, "The Mass Spectra of Organic Molecules", Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1978).



- 135) F. W. MacLafferty, "Interpretation of Mass Spectra", University Science Books, Mill Valley (1980).
- 136) I. M. Baibich, H. Rudler, J. R. Gregório e C. Kern, submetido à publicação ao *J. Mol. Catal.*
- 137) W. Hughes, *Chem. Comm.*, (1963) 431.
- 138) T. Oshika e H. Tabuchi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41 (1968) 211.

## APÊNDICE A - CARACTERIZAÇÃO DA 10-UNDECENOAMIDA

A 10-undecenoamida foi caracterizada por IV, RMN de  $^1\text{H}$ , RMN de  $^{13}\text{C}$  e análise elementar. A figura A-1 apresenta o espectro infravermelho da 10-undecenoamida e a tabela A-1 apresenta a listagem das bandas deste espectro e suas atribuições.

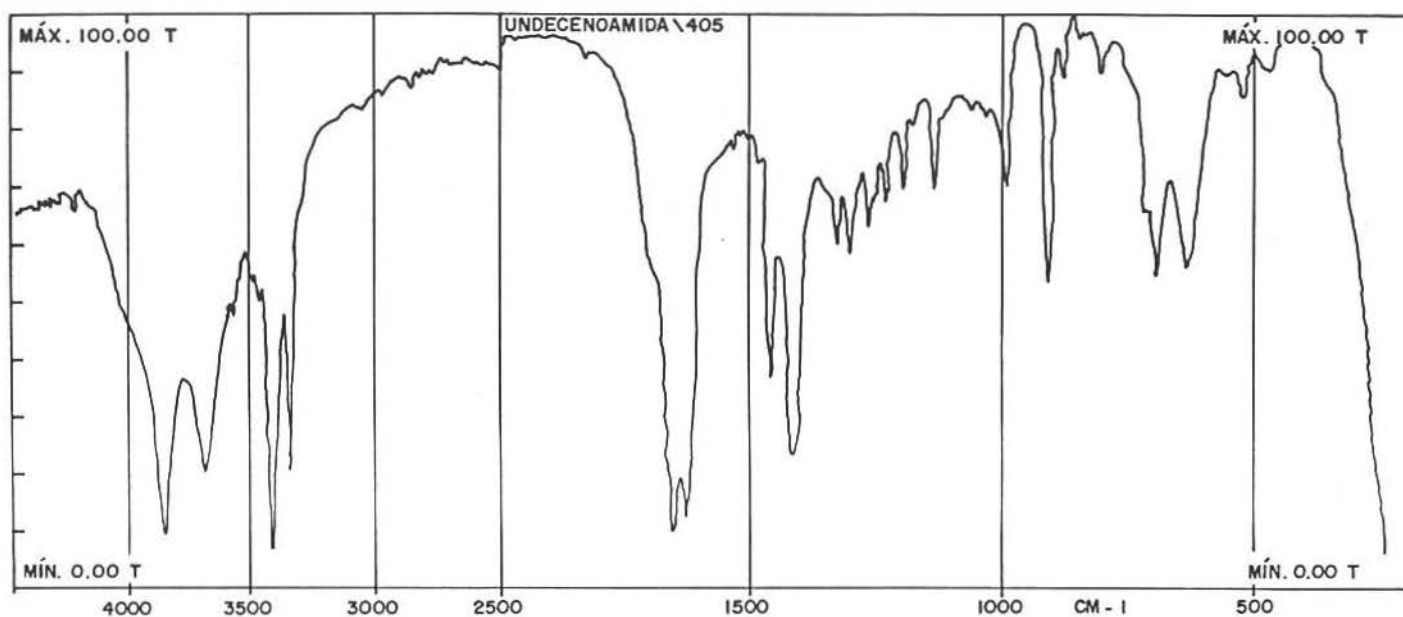


Figura A-1: espectro infravermelho da 10-undecenoamida. Pastilha em KBr.

Tabela A-1: listagem das bandas do espectro infravermelho da 10-undecenoamida.

$\nu$ (cm <sup>-1</sup> ) observado	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> ) tabelado [131]	atribuição
3350	3350	$\nu_{\text{ass}}$ (NH <sub>2</sub> )
3170	3180	$\nu_{\text{sim}}$ (NH <sub>2</sub> )
3070		$\nu$ (CH olefínico)
2920	2926	$\nu_{\text{ass}}$ (R-CH <sub>2</sub> -R)
2850	2853	$\nu_{\text{sim}}$ (R-CH <sub>2</sub> -R)
1660	1670	$\nu$ (C=O)
1630	1640	$\nu$ (C=C) + $\delta$ (NH <sub>2</sub> )
1460	1460	$\delta$ (R-CH <sub>2</sub> -R)
1410	1400	$\delta$ (CH <sub>2</sub> ) + $\nu$ (C- N)
990	990	$\delta$ (C-H olefínico, <i>trans</i> )
910	910	$\delta$ (=CH <sub>2</sub> )
710	800-666	$\delta_{\text{fora do plano}}$ (NH <sub>2</sub> )
630		

Como pode ser observado na figura A-1 e tabela A-1, o espectro infravermelho da 10-undecenoamida concorda satisfatoriamente com o composto desejado. As absorções mais significativas para determinação da estrutura neste caso são os estiramentos simétrico e assimétrico do grupo NH<sub>2</sub>, característicos de amida primária; os estiramentos da carbonila e da

ligação dupla carbono-carbono; e as deformações do grupo  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  na região de  $1000$  a  $900\text{ cm}^{-1}$  que caracteriza uma olefina terminal. A ausência de uma banda em  $1380\text{ cm}^{-1}$  indica a ausência de um grupo metila, sugerindo a estrutura de olefina  $\alpha,\omega$ -funcionalizada.

O resultado da análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio pode ser observado na tabela A-2.

Tabela A-2: resultado da análise elementar de CHN da 10-undecenoamida.

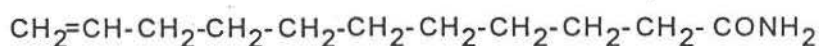
	Teórico	Experimental	Erro
C	72,13%	70,93%	1,66%
H	11,47%	11,80%	2,92%
N	7,65%	7,35%	3,92%

Este resultado da análise elementar de CHN fornece a fórmula mínima do composto. A partir dele pode-se construir a fórmula molecular e encontrar o grau de insaturação do composto.

fórmula molecular:  $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{NO}$

grau de insaturação: 2 (uma ligação  $\text{C}=\text{C}$  e uma ligação  $\text{C}=\text{O}$ )

O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ , figura A-2, confirma a fórmula molecular com 11 carbonos não equivalentes. A tabela A-3 apresenta os deslocamentos químicos dos sinais e suas respectivas atribuições.



A    B    C    D    E    F    G    H    I    J    L

Para a estrutura molecular proposta, os valores dos deslocamentos químicos encontrados concordam muito bem como o previsto teoricamente. O sinal em  $\delta=176$  ppm, atribuído ao carbono carbonílico da amida, apresenta baixa intensidade devido aos altos tempos de relaxação que os carbonos quaternários possuem.

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , apresentado na figura A-3, completa as informações para a elucidação da estrutura. Os deslocamentos químicos, a multiplicidade dos sinais e suas integrações permitem elucidar inequivocamente a estrutura. A tabela A-4 apresenta os deslocamentos químicos dos sinais e suas respectivas atribuições.

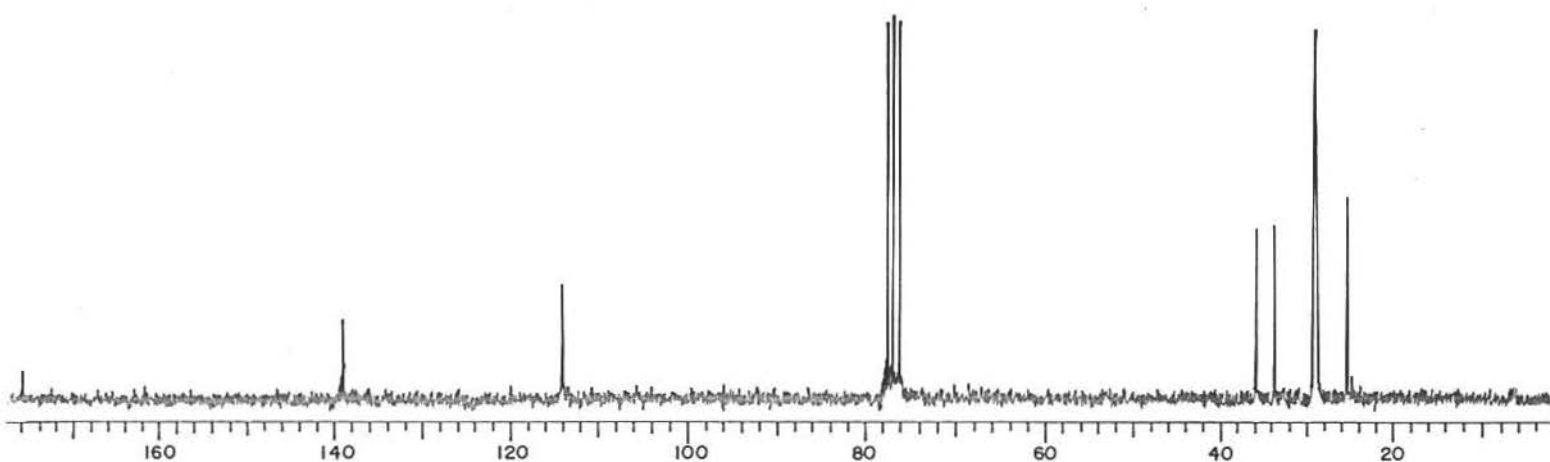


Figura A-2: espectro de RMN de  $^{13}\text{C} - \{^1\text{H}\}$  da 10-undecenoamida. Solvente  $\text{CDCl}_3$ .  
Número de pulsos 836. Temperatura ambiente

Tabela A-3: Deslocamentos químicos do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  -  $\{^1\text{H}\}$  da 10-undecenoamida.

$\delta$ observado (ppm)	$\delta$ tabelado (ppm) [133]	atribuição
176,0	177	L
139,1	137,9	B
114,1	114,4	A
36,0	34,5	C
33,8	34,2	J
29,3		
29,2		
29,1	29,6 $\rightarrow$ 29,3	D $\rightarrow$ H
29,0		
28,9		
25,5	24,8	I

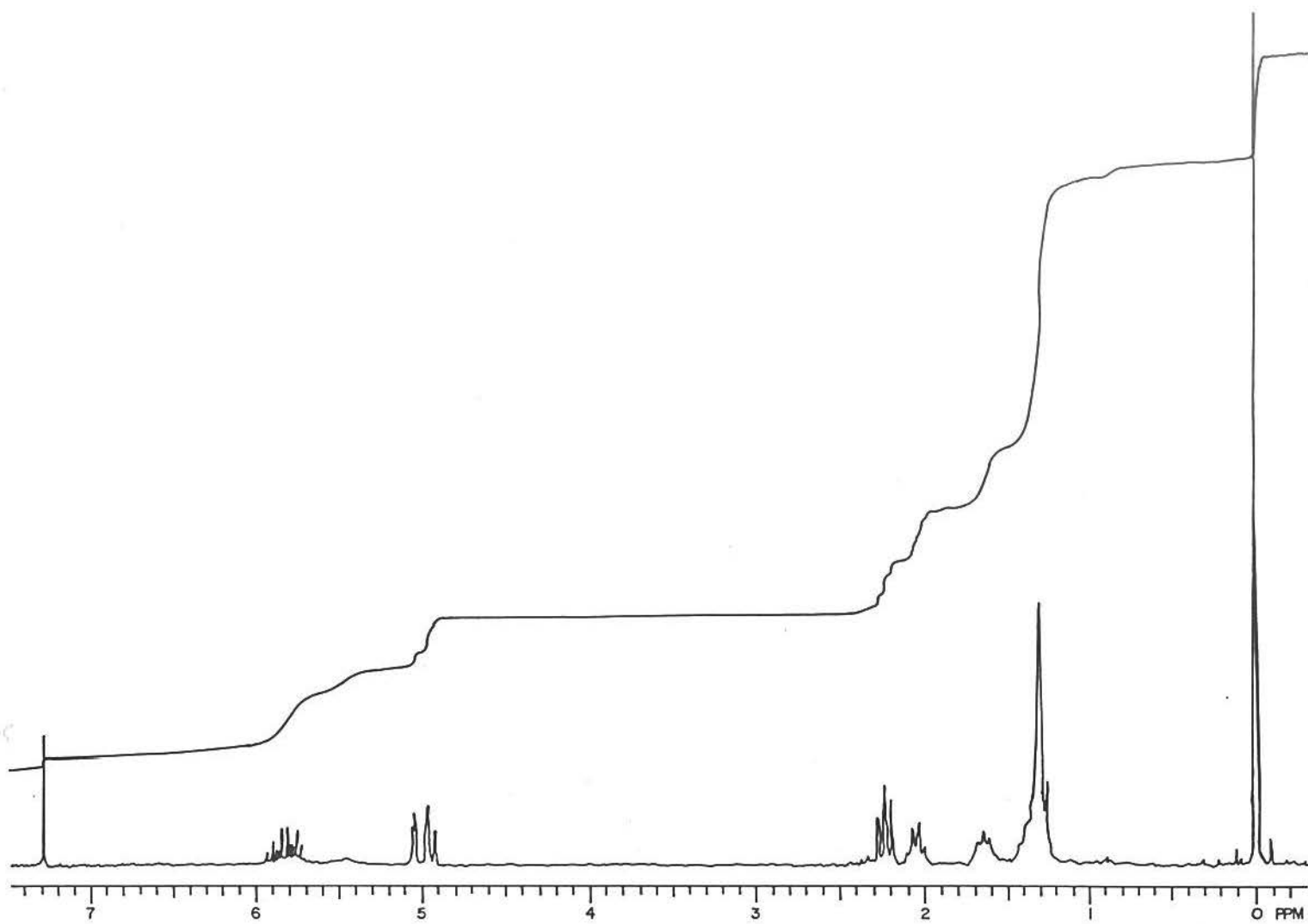


Figura A-3: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da 10-undecenoamida. Solvente  $\text{CDCl}_3$ . Número de pulsos: 34. Temperatura ambiente.

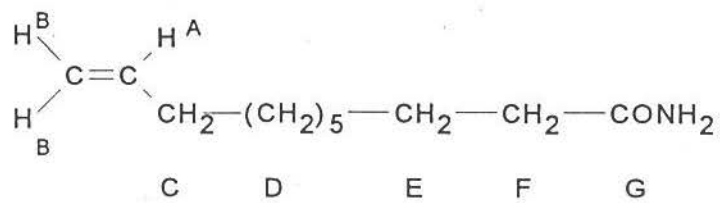


Tabela A-4: Deslocamentos químicos do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da 10-undecenoamida.

atribuição	$\delta$ observado (ppm)	$\delta$ tabelado (ppm) [132]	multiplicidade	integração
A	5,8	5,3	multiplete	1
B	5,0	4,9	triplete	1
G	5,4	-	-	2
F	2,2	2,2	triplete	2
C	2,0	2,0	quadruplete	2
E	1,6	1,5	multiplete	2
D	1,3	1,2	multiplete	1

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  obtido concorda com o previsto pela observação da estrutura molecular proposta. O deslocamento químico está em boa concordância com o previsto e a multiplicidade dos sinais que são resultado do acoplamento spin-spin também concorda com o previsto, pois para cada átomo de hidrogênio a multiplicidade do sinal é dada por  $n + 1$ , sendo  $n$  o número de hidrogênios vizinhos a ele. Pode-se observar também, em 5,4 ppm, o sinal arredondado típico de hidrogênios ligados a nitrogênio; este sinal foi atribuído aos hidrogênios da função amida.



## APÊNDICE B: LISTA DE ABREVIATURAS

R, R', R'' : grupo alquila

[M] : composto de coordenação com íon metálico central

SHOP : "Shell Higher Olefin Process"

C<sub>n</sub> : composto orgânico com n átomos de carbono por molécula

Me : grupo metila

Et : grupo etila

n-Bu : grupo n-butila

t-Bu : grupo terciobutila

ROMP : "Ring Opening Metathesis Polymerization"

RMN : Ressonância Magnética Nuclear

RIM : "Reaction Injection Molding"

FEAST : "Fine Chemicals by Evaluation and Application of Shell Technology"

DSCB : 1,1,3,3-tetrametil-1,3-disilaciclobutano

M : metal

min : minuto

PMHS : polimetilhidrosiloxano

atm : atmosfera

TLC : "Thin layer chromatography"

GC/MS : cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas

TMS : tetrametilsilano

GPC : cromatografia de permeação em gel

BHT : 2,4-di-t-butilfenol

IV : infravermelho

v : número de onda

ppm : partes por milhão

p: razão m/e para o pico íon-molecular

NBE : norborneno

NR : número de rotação

RMN de  $^{13}\text{C}$  -  $\{^1\text{H}\}$ : ressonância magnética nuclear de carbono 13, descoplada de próton