

## Navorsings- en oorsigartikels

### 'n Oorsig van die meganismes van die olefienmetatesereaksie

H.C.M. Vosloo en J.A.K. du Plessis

Departement Chemie, Potchefstroomse Universiteit vir Christelike Hoër Onderwys, Potchefstroom 2520

Ontvang 15 Junie 1988; aanvaar 11 Julie 1988

#### UITTREKSEL

Gedurende 'n olefienmetatesereaksie word koolstof-koolstof-dubbelbindings gebreek en herrangskik om 'n herverspreiding van alkilideengroepe te lewer. 'n Oorsig van verskillende meganistiese benaderings van die reaksie word gegee onder die hoofde van:

Die paarsgewyse meganisme;

Die metaalkarbeen kettingmeganisme met verwysing na die vorming van die karbeen en die metallasiklobutaan-tussenverbinding;

Die reaksie van die olefiene; en

Die afbraak van onversadigde polimere.

#### ABSTRACT

*A review of the mechanisms of the olefin metathesis reaction*

*During the olefin metathesis reaction carbon-carbon double bonds are broken and rearranged to give a redistribution of alkylidene groups. A review of the different mechanistic approaches is given under the headings:*

*The pairwise mechanism;*

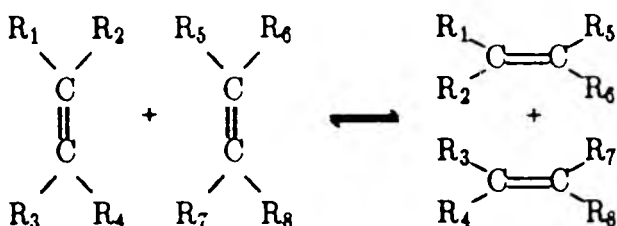
*The metal carbene chain mechanism with reference to the formation of the carbene and metallacyclobutane intermediate;*

*The reactions of the olefins; and*

*The degradation of unsaturated polymers.*

#### INLEIDING

Een van die belangrikste en interessantste reaksies in die organiese chemie is in die sestigerjare ontdek, naamlik die metatese van alkene (olefiene) met behulp van 'n oorgangsmetaalkatalisatorsisteem. Volgens die definisie van Rooney en Steward<sup>1</sup> is alkeenmetatese die proses waarin koolstof-koolstof-dubbelbindings gebreek en herrangskik word om 'n statistiese herverspreiding van alkilideengroepe ( $R_1R_2C=$ ) te lewer sodat ewewigskonsentrasies van reagense en produkte bereik word. Die alkeenmetatesereaksie kan soos volg voorgestel word:<sup>2</sup>

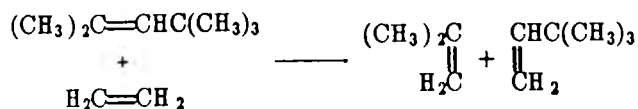


Aangesien die terme *olefien* en *olefienmetatese* eerder in die literatuur gebruik word, sal in die verdere bespreking daarvan gebruik gemaak word.

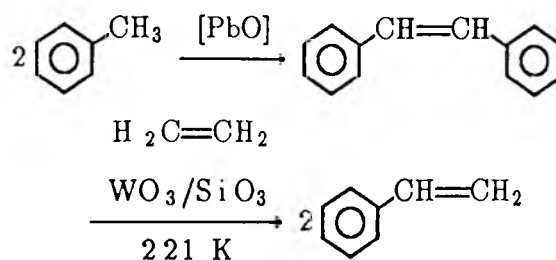
Olefienmetatese vind in verskeie industriële prosesse 'n toepassing. Die eerste industriële proses waarin olefienmetatese gebruik word, is die Phillips Triolefienproses<sup>3</sup> waartydens eteen en buteen vanaf propreen berei word:



Voorbeelde van industriële metateseprosesse vandag in bedryf is die bereiding van 3,3-dimetiëlbut-1-een (neohekseen)<sup>4</sup> vanaf eteen en 2,4,4-trimetiëlpent-2-een:

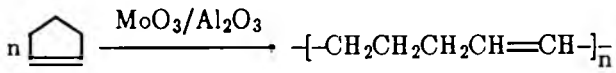


en die kombinasie van oligomerisasie, isomerisasie en metatese in die Shell Hoër Olefienproses (SHOP) om eteen om te skakel na lineêre  $\alpha$ -olefiene.<sup>5</sup> Monsanto<sup>6</sup> het 'n belowende proses voorgestel om fenieleteen (stireen) vanaf toluen en eteen te berei:

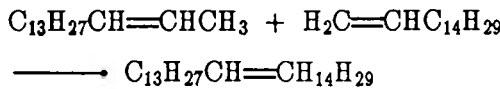


'n Toepassing van olefienmetatese wat heelwat aandag getrek het, is ringopeningspolimerisasie.<sup>7,8</sup> Die

ringopeningpolimerisasie van siklopenteen lewer byvoorbeeld 'n elastomeer, die polipentenamer *trans*-polipent-1-een:



Belowende toepassings van olefienmetatese is die sintese van biologies aktiewe organiese molekule. Veral die sintese van feromone of inseklokmiddels vanaf petrochemikalieë geniet baie aandag,<sup>9</sup> byvoorbeeld die sintese van die seksferomoon van die insekspesie *Musca autumnalis*.<sup>18</sup>



Behalwe vir sintese kan metatese ook gebruik word vir polimeerafbraak om byvoorbeeld eenvoudiger brokstukke vir analisedoeleindes te kry.<sup>11</sup>

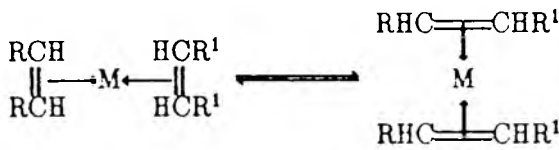
**DIE MEGANISME VAN OLEFIENMETATESE**

Die opklaring van die meganisme van die olefienmetatesereaksie was een van die tergendste probleme van organometaalchemie. Konsensus hieroor is eers in die laaste paar jare bereik.

Twee hoofipes<sup>15</sup> meganismes is vanuit 'n teoretiese en eksperimentele oogpunt gedefinieer:

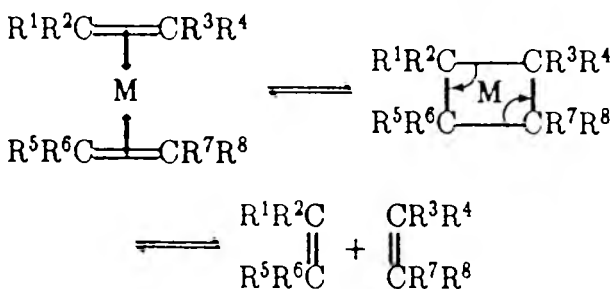
*1. 'n Paarsgewyse meganisme*

Hierdie meganisme behels in die algemeen die omskakeling van 'n *bis*-olefien-metaalkompleks, met twee olefienligande *cis* ten opsigte van die metaal, na die produkkompleks:<sup>2</sup>



Die weg waarlangs hierdie omskakeling plaasvind, het heelwat meningsverskille uitgelok en drie variasies is voorgestel.

Die *kwasisiklobutaanmeganisme* van Bradshaw *et al*<sup>12</sup> is voorgestel op grond van die bruto strukturele verandering wat die olefien ondergaan. Die meganisme is geformuleer as 'n (2 + 2) sikloaddisie van die twee olefiene om 'n kwasisiklobutaantussenverbinding te vorm, wat deur 'n retro-(2 + 2) sikloaddisie kan ontbind:



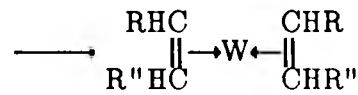
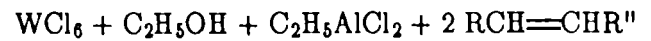
Simmetriekorrelasiedigramme toon dat die sim-

metrie verbode (2 + 2) sikloaddisiereaksie toelaatbaar word as gevolg van die interaksie wat die d-orbitale van die metaal met die π-orbitale van die olefiene ondergaan,<sup>13, 14</sup> mits die simmetrie vir sodanige interaksie geskik is. Min eksperimentele steun is egter vir hierdie meganisme verkry.<sup>15, 16</sup> Hierdie meganisme is veral op grond van drie feite verwerp:<sup>2</sup>

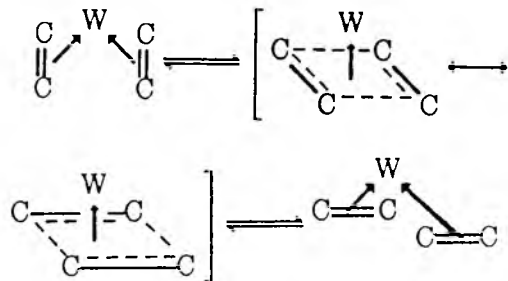
- (1) geen siklobutaan het in die reaksie ontwikkel nie;
- (2) geen siklobutaan is by die reaksie gevoeg nie;<sup>15, 17</sup> en
- (3) siklobutaan het geen toeganklike valensies om aan die metaal te bind nie.

Caledron *et al*<sup>18</sup> het die  $\text{WCl}_6\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ -sisteem bestudeer en het drie stappe voorgestel waarvolgens hierdie meganisme verloop:

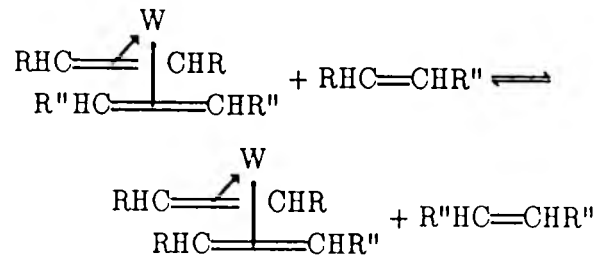
- (1) *bis*-olefien-metaal-kompleksvorming



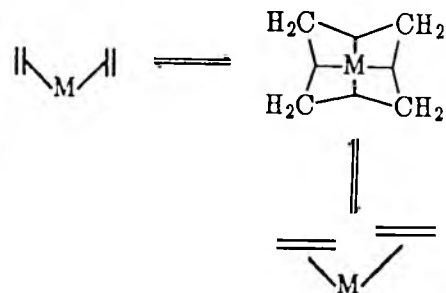
- (2) transalkiliding



- (3) olefienuitruiling



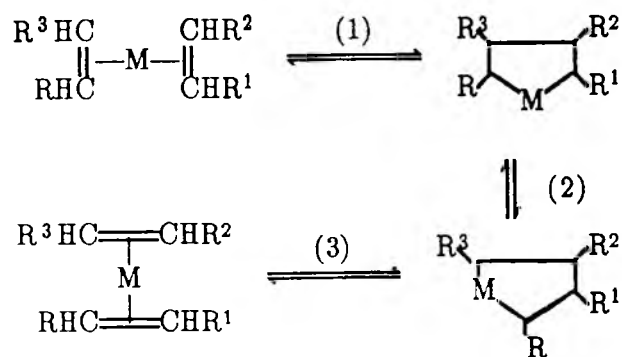
Die *tetrametileenmetaalmeganisme* van Lewandos en Pettit<sup>15</sup> behels die omskakeling van die twee gekoördineerde olefiene na 'n tetrametileenkompleks:



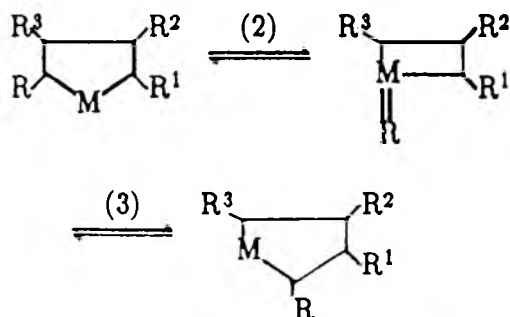
Hierdie meganisme is voorgestel op grond van die reaksie van non-4-een met toluen- $\text{W}(\text{CO})_3$  onder verskillende toestande. Ook hierdie meganisme het min steun ontvang.<sup>2</sup>

Die *metallasiklopentaa-* of *tetrametileenringverbindingmeganisme*<sup>19</sup> van Grubbs en Brunck<sup>20</sup> is na aanleiding van die ondersoek van Katz en Cerefece<sup>21</sup> en Cassar *et al*<sup>22</sup> na die rodium-gekataliseerde herrangskikkings van gespanne koolstofringsisteme voorgestel. Drie stappe is voorgestel:

- (1) 'n herrangskikking van die gekomplekseerde olefien na 'n metallasikliese tussenverbinding, gevolg deur
- (2) 'n herrangskikking van die tussenverbinding, en
- (3) die omgekeerde van (1).



Dit is voorgestel dat stap (2) soos volg verloop:<sup>23</sup>

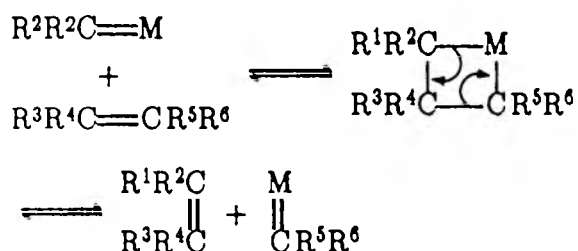


Die metallasiklopentaa-meganisme is veral deur 'n aantal *ab initio* studies ondersteun.<sup>22, 24-26</sup> Hierdie meganisme word egter as ongewoon bestempel<sup>2, 13</sup> en word eerder as 'n bron van metaalkarbene genoem.<sup>27</sup>

## 2. 'n Nie-paarsgewyse kettingmeganisme

'n Nie-paarsgewyse kettingmeganisme vir olefienmetatase is deur Herisson en Chauvin<sup>28</sup> voorgestel. Hierdie meganisme, bekend as die metaalkarbeenmeganisme, behels twee stappe:

- (1) opwekking van 'n metaalkarbeen ( $R^1 R^2 C = M$ ) en
- (2) propagering deur karbeen-olefienuitruiling langs 'n metallasiklobutaantussenverbinding:



Die metaalkarbeenmeganisme is aanvanklik afgeskep en is eers as 'n moontlikheid beskou nadat die betrokkenheid van metaalkarbene op verskeie

maniere gedemonstreer is,<sup>29</sup> deur byvoorbeeld:

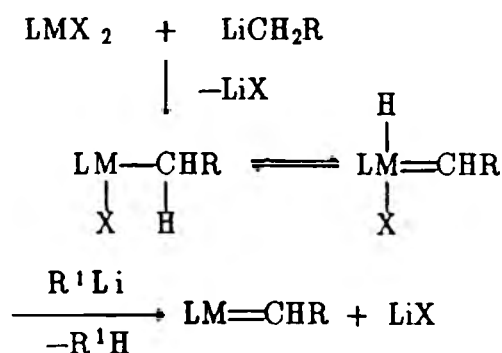
- (1) direkte reaksie van olefiene met metaalkarbene;<sup>29</sup>
- (2) gekompliseerde kinetiese en kruiseksperimente;<sup>30, 31</sup> en
- (3) vangs van metaalkarbeentussenverbindinge met etielakrilaat.<sup>32, 33</sup>

## Vorming van die metaalkarbeen

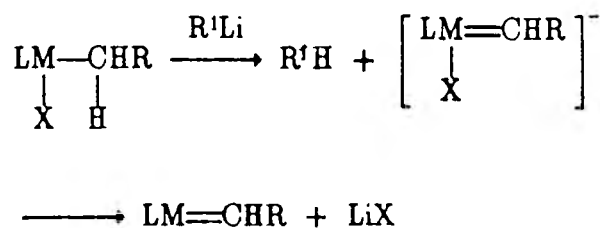
Verskeie eksperimentele bewyse bestaan wat die betrokkenheid van 'n waterstofatoom in stap 1 van die metaalkarbeenmeganisme suggereer.<sup>34</sup> Die bron van waterstofatome kan ekstern wees, komende van 'n voorloper of die kokatalisator, of dit kan intern vanaf die olefien wat metatase ondergaan, opgewek word. Dit is egter waarskynlik dat albei hierdie bronne 'n rol tydens olefienmetatase kan speel. Behalwe in die gevalle waar metaalkarbeenkomplekse as katalisator gebruik is,<sup>35, 36</sup> is daar verskeie meganismes voorgestel waarlangs die metaalkarbeen tydens olefienmetatase opgewek kan word:

- (1)  $\alpha$ -eliminasië<sup>37-39</sup>

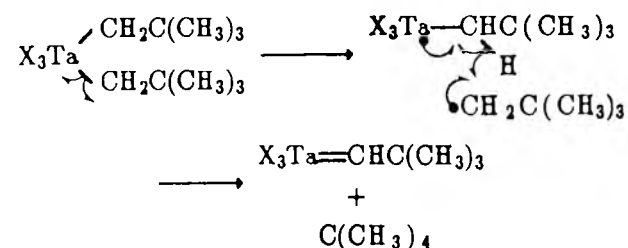
Hierdie meganisme behels aanvanklik alkilering gevolg deur  $\alpha$ -eliminasië en reduktiewe eliminasië:



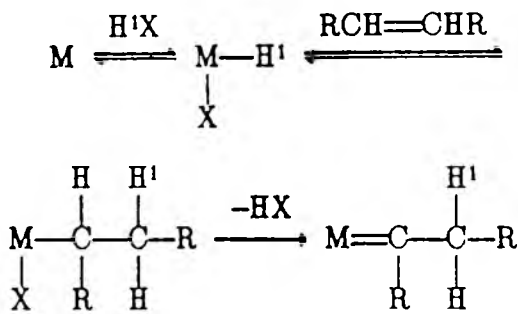
Dit is nog onseker of die oordrag van die  $\alpha$ -waterstof na die metaal voor eliminasië plaasvind en of dit direk deur die alkiellitiumreagens onttrek word.<sup>38</sup>



'n Radikaalroete is ook voorgestel:<sup>40</sup>



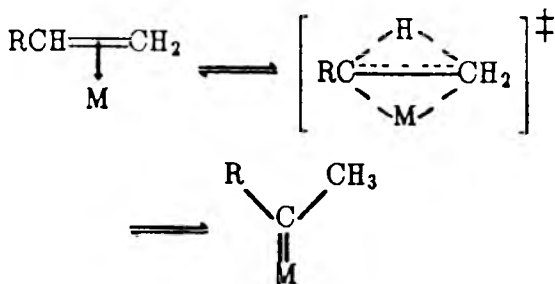
(2) metaalhidriedroete<sup>1, 6, 34, 41</sup>



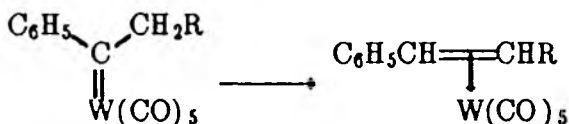
[H<sup>1</sup>X = H<sub>2</sub>O, ROH, RCOOH, HCl, HOAl(Si), LiAlH<sub>4</sub>, NaBH<sub>4</sub>]

Rooney *et al*<sup>42</sup> het verskeie bronne vir die metaalhidried voorgestel en het metaalhidriedspesies in verskeie aktiewe olefienmetatesekatalisatorsisteme spektroskopies waargeneem. 'n Metaalhidried kan ook in sisteme wat 'n kokatalisator met 'n β-waterstof bevat, gevorm word.<sup>23, 27</sup> Olefienisomerisasie tydens metatesereaksies dui gewoonlik op die teenwoordigheid van 'n metaalhidried. In watter mate die metaalhidried by olefienmetatese betrokke is, is nog onduidelik. Die bron van die metaalhidried in katalisatorsisteme soos WCl<sub>6</sub>-LiAlH<sub>4</sub> is duidelik.<sup>43</sup>

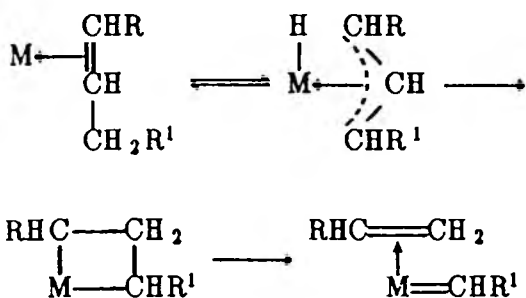
(3) 1,2-suprafasiale waterstofverskuiwing<sup>44</sup>



Alhoewel daar geen direkte eksperimentele bewys vir hierdie proses is nie, is die omgekeerde reaksie alreeds gedemonstreer:<sup>45</sup>



(4) die η<sup>3</sup>-allielmetallasiklobutaan<sup>39</sup> of π-allielmeganisme

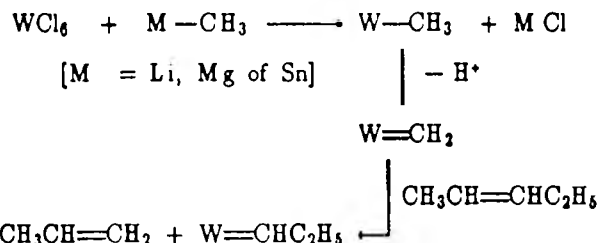


Die vorming van die π-allielkompleks is welbekend dat hierdie kompleks langs 'n nukleofiliese aanval van die hidried op die sen-

trale atoom van die π-allielgroep na die η<sup>3</sup>-allielmetallasiklobutaan-kompleks omgeskakel kan word, is alreeds aangetoon.<sup>46</sup> Hierdie meganisme is vir gevalle waar daar geen ooglopende roete langs metaalalkiel- of hidriedverbinding is nie, voorgestel.<sup>39</sup>

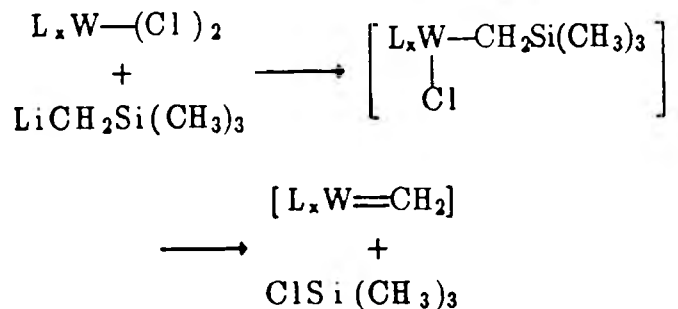
Voorstelle om die moontlike rol van die kokatalisator in die opwekking van die metaalkarbeen aan te toon, is ook gemaak:

(1) Die protononttrekkingsvoorstel van Chauvin<sup>6</sup>

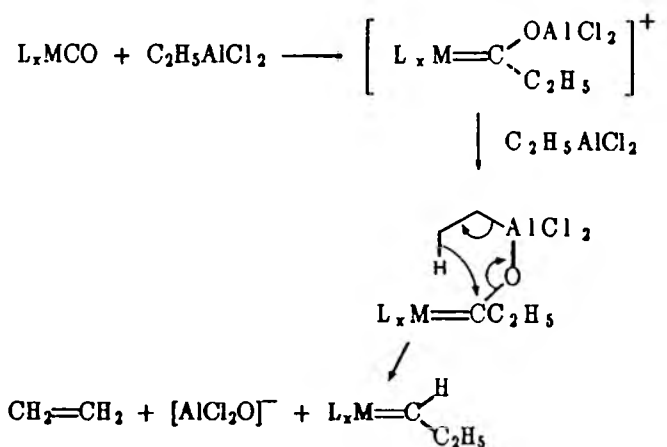


Die basiese stappe van die Chauvin-voorstel is deur verskeie studies bevestig.<sup>47, 48</sup>

(2) Die voorstelling van Dolgoplosk *et al*<sup>49</sup>

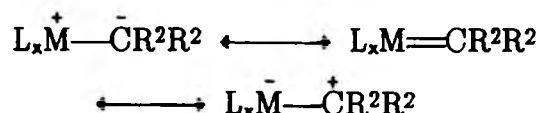


(3) Die voorstelling van Motz en Farona<sup>47, 50</sup>



Vorming van die metallasiklobutaantussenverbinding

'n Ander aspek van die metaalkarbeenmeganisme wat nog onopgelos is, is die vorming van die metallasiklobutaantussenverbinding. Elektronies sal die weg wat gevolg word deur die waarskynlike polarisasie van die metaal-karbeenbinding bepaal word:

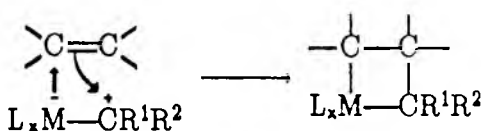


Die twee gepolariseerde resonansstrukture impliseer dat die karbeengedeelte òf as 'n nukleofiel òf 'n elektrofiel kan optree. Eksperimentele bewyse<sup>51,52</sup> toon dat metaalkarbeenkomplekse van die tipe  $(CO)_5M=CR^1R^2$  ( $M = Cr, Mo$  of  $W$ ;  $R^1 =$  'n ariëlgroep en  $R^2 =$  'n ariël- of alkiëlgroep) die elektrofiel resonansstruktuur bevoordeel:

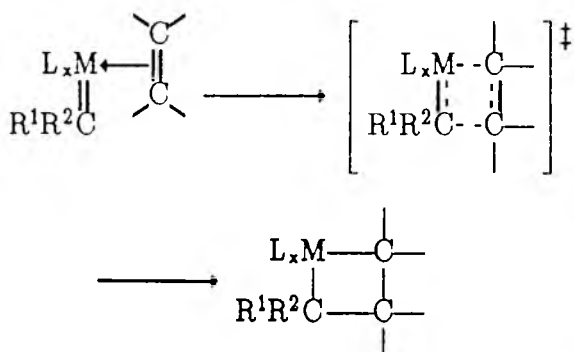


Die vraag is egter of  $\pi$ -kompleksing van die olefiën 'n voorvereiste vir die vorming van die metallasiklobutaan is. Moontlike meganismes is voorgestel:

- (1) 'n dipolêre aanval van 'n gepolariseerde metaalkarbeen<sup>2</sup>



- (2) 'n ligandmigrasieëraksie<sup>53</sup>

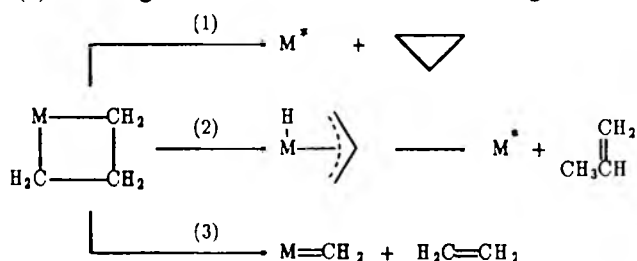


Hierdie meganisme behels die aanvanklike koördinering van 'n olefiën aan die metaalkarbeen, waarna die ligandmigrasie langs 'n vierlidtussenverbinding verloop om die metallasiklobutaan as produk te lewer. Die vierlidtussenverbinding stem ooreen met die tussenverbinding wat voorgestel is vir die hidrogenering, isomerisasie en polimerisasie van olefiene. Laasgenoemde voorstel is dus aantrekliker om die vorming van die metallasiklobutaan in stap (2) van die metaalkarbeenmeganisme te verklaar.

#### Reaksies van die metallasiklobutaanverbinding.

Die metallasiklobutaantussenverbinding kan op sy beurt hoofsaaklik drie tipes reaksies ondergaan, naamlik

- (1) reduktiewe eliminasië,<sup>54</sup>
- (2)  $\beta$ -hidried eliminasië<sup>46,55</sup> en
- (3) breking van 'n koolstof-koolstof-binding:<sup>6</sup>



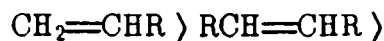
Eersgenoemde twee reaksies is termodinamies toelaatbaar en vergiftig die katalisator.<sup>6</sup> Die ongedefinieerde metaalspesie  $M^*$ , wat moontlik koördinatief onversadig is, sal waarskynlik met 'n vry olefiën herkombineer om 'n onaktiewe kompleks te vorm, wat 'n addisionele regenerasiestap nodig sal hê om metateseaktiwiteit te herstel. Die reaksieweg sal deur die volgende intiem-verwante faktore bepaal word:<sup>34</sup>

- (1) relatiewe reaktiwiteite van die olefiënsubstrate,
- (2) die polêre aard van die metaal-karbeenbinding,
- (3) voorafkoördinasie van die olefiënsubstraat aan die oorgangmetaal of direkte interaksie met die karbeenstof, en
- (4) steriese faktore.

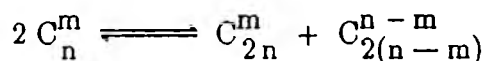
#### SUBSTRATE IN OLEFIËNMETATESE

'n Wye verskeidenheid substrate is al in olefiënmetatese gebruik.<sup>6,56,57</sup> Klem is veral op asikliese olefiene, sikliese olefiene en alkyne gelê.

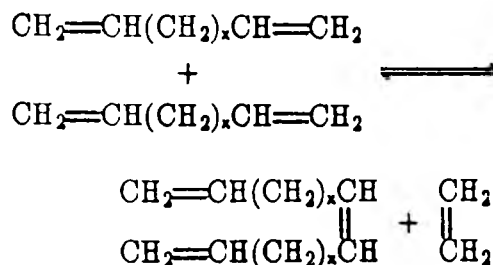
Sowel terminale as interne asikliese mono-olefiene ondergaan die metatesereaksie in die teenwoordigheid van 'n geskikte katalisator. Die tempo van die asikliese olefiënmetatesereaksie word steries beheer en neem langs die volgende reeks af:<sup>6,56</sup>



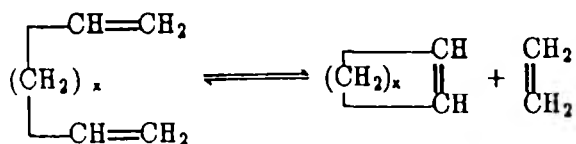
Die algemene vergelyking vir die homometatese van asikliese lineêre olefiene word gegee deur:



met  $n$  die koolstofkettlinglengte en  $m$  die posisie van die dubbelbinding in die ketting.<sup>58</sup> Die homometatese van 'n interne mono-olefiën lewer twee simmetriese interne olefiene op. Kruis- of heterometatesereaksies gee gewoonlik komplekse reaksiemengsels.<sup>19,59</sup> Terminale olefiene wat veral gebruik is, sluit propene, pent-1-ene en okt-1-ene in, terwyl pent-2-ene die interne olefiën is wat die meeste bestudeer is. Behalwe vir pent-2-ene is ook 'n aantal ander interne olefiene asook vertakte interne olefiene gebruik. Die metatese van asikliese olefiene gesubstitueer met ander koolwaterstofgroepe soos sikloalkiel-, sikloalkeniel- of ariël-groepe is ook waargeneem.<sup>60</sup> 'n Goeie voorbeeld hiervan is Monsanto se bereiding van stireen.<sup>6</sup> Die homometatese van asikliese di-ene en poli-ene kan volgens 'n inter- of intramolekulêre meganisme verloop.<sup>58</sup> Die intermolekulêre reaksie vir 'n  $\alpha, \omega$ -diën kan soos volg voorgestel word:

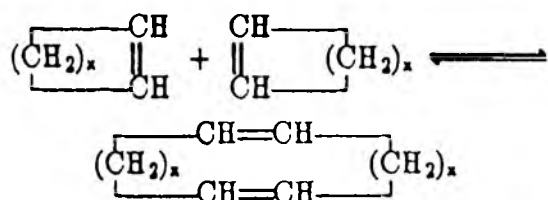


terwyl die intramolekulêre reaksie soos volg daar uit-sien:

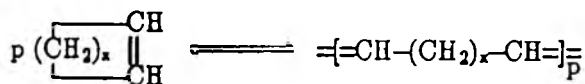


Vir di-ene met sowel 'n terminale as interne dubbelbinding is die situasie egter baie kompleks en word 'n groot verskeidenheid produkte, insluitende die regenerering van die substraat, waargeneem.

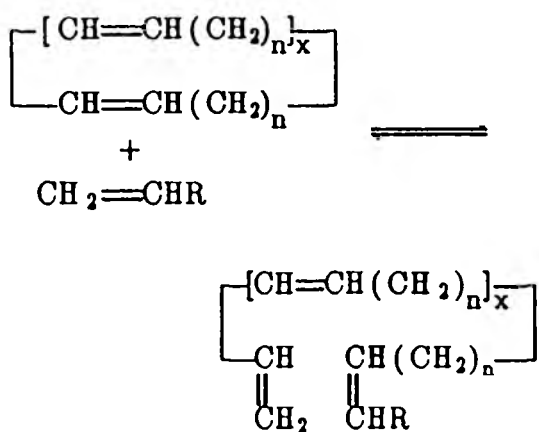
Die homometatese van sikliese mono-olefiene lewer sikliese dimere:



In die afwesigheid van asikliese olefiene kan metatese met addisionele sikliese olefiene aanleiding gee tot groter ringe en uiteindelik polialkenamere.<sup>60</sup>



In die teenwoordigheid van selfs baie klein hoeveelhede asikliese olefiene vind ringopeningpolimerisasie plaas:<sup>58</sup>



Kruismetatese van 'n sikliese en 'n asikliese olefien gee aanleiding tot ringbreking en dienvorming. Norborneen, byvoorbeeld, reageer met but-2-een om 1,3-dipropenielsiklopentaaen te vorm:<sup>58</sup>



Die metatese van gefunksionaliseerde olefiene en hetero- $\pi$ -sisteme het min sukses opgelewer en slegs enkele voorbeelde is gerapporteer.<sup>56</sup> Funksionele groepe kan in die metatesereaksie inmeng deur met die kokatalisator te reageer, kompetierend met die katalisator te komplekseer en die aktiewe katalisatorposisie te vergiftig.<sup>6</sup>

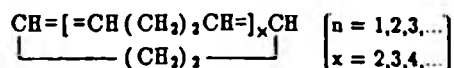
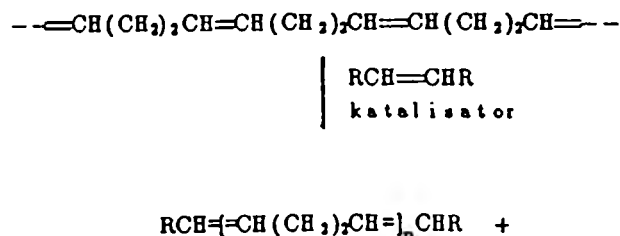
Metatese is nie waargeneem vir nie-olefiniese onversadigde sisteme soos byvoorbeeld  $-\dot{N}=\dot{N}-$ ,  $>C=\dot{N}$ , nie. Die alleenpaarelektrone tree waarskynlik op as 'n vergiftiger van die katalisator. Sekere hetero-onversadigde sisteme soos  $C=\dot{N}R$ ,  $C=\dot{O}$  en  $C=\dot{S}$  kan egter 'n  $\pi$ -binding aan 'n metaal vorm,<sup>6</sup> wat dus die moontlikheid vir metatese laat, mits 'n geskikte oorgangsmetaalkatalisator gevind word.

'n Beperkte hoeveelheid metatesekatalisatore kataliseer die metatese van die alkyne en die reaksie kry dus min aandag. Olefienmetatesekatalisatore polimeriseer hoofsaaklik die meeste terminale alkyne en toon min metateseaktiwiteit.<sup>6</sup>

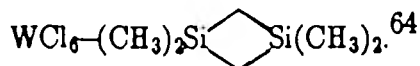
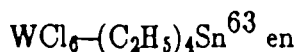
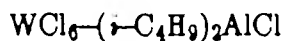
### AFBRAAK VAN POLIMERE DEUR METATESE

Ondersoeke<sup>11</sup> na die strukture van polimere is in die meeste gevalle moeiliker as ondersoeke na die struktuur van stowwe met lae molekulêre massa. Laasgenoemde stowwe kan op hulle beurt gereedlik maklik gekarakteriseer word met behulp van spektroskopiese metodes. Dit is van die belangrikste redes vir die gebruik van afbraakmetodes in polimeeranalise. Die grootste nadeel van sodanige afbraakmetodes is dat die polimeereenheidsreeks slegs in die afbraakprodukte bepaal kan word en nie in die oorspronklike polimeerruggraat nie. Daar word egter inligting rakende die struktuur van die polimeersegment tussen die splytpunte verkry.

Olefienmetatese is veral geskik om die polimeereenhede te ondersoek, byvoorbeeld polibuta-1,4-dieen kan met 'n simmetriese olefien in die teenwoordigheid van 'n geskikte katalisator afbraak ondergaan:



Simmetriese olefiene wat veral vir polimeeraf-braakgeskik is, is but-2-een, heks-3-een, en okt-4-een.<sup>61,62</sup> Metatesekatalisatorsisteme wat veral gebruik is, is die volgende:



Die aktiwiteit kan verhoog word deur suurstofatome in die katalisator of deur suurstof of suurstofbevattende stowwe by te voeg.<sup>11</sup>

Die voordele van polimeerafbraak deur metatese is:<sup>11</sup>

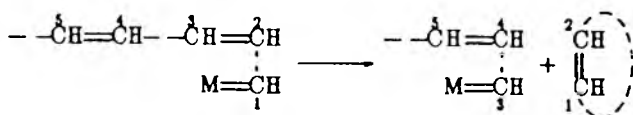
- (1) multipolimere en veral dié met isomeriese struktureenhede kan nie volledig met behulp van spektroskopiese metodes (belangrikste instrumente in die ondersoek na polimeerstrukture) opgeklaar word nie, met die gevolg dat karakterisering met die hulp van afbraakprodukte sinvoller is, en
- (2) olefienmetatese kan slegs toegepas word op polimere met koolstof-koolstofdubbelbindings met die voordeel dat polimeereenhede chemies onveranderd bly en die reaksies omkeerbaar is.

In beginsel kan die polimere dus vanaf die metateseafbraakprodukte deur metatesepolikondensasie<sup>65</sup> of ringopeningpolimerisasie gerekonstrueer word.

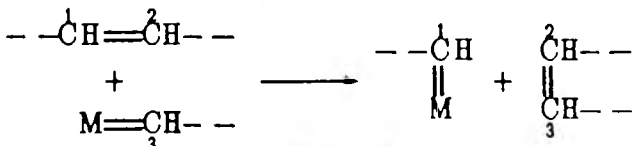
Verskeie meganismes is voorgestel waarvolgens polimeerafbraak deur metatese kan plaasvind:

- (1) metaalkarbeenmeganisme<sup>64</sup>

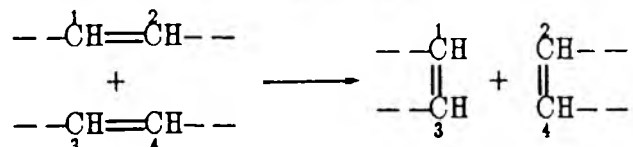
—intramolekulêre sikloafbraak<sup>11</sup>



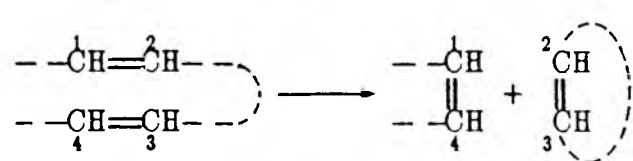
— intermolekulêre metatese<sup>66</sup>



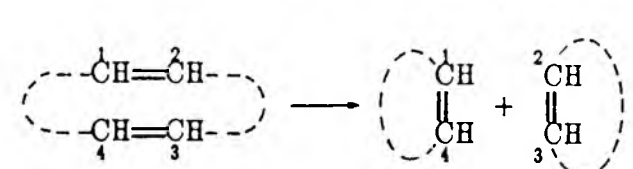
- (2) lineêre intermolekulêre lineêre-afbraak<sup>66</sup>



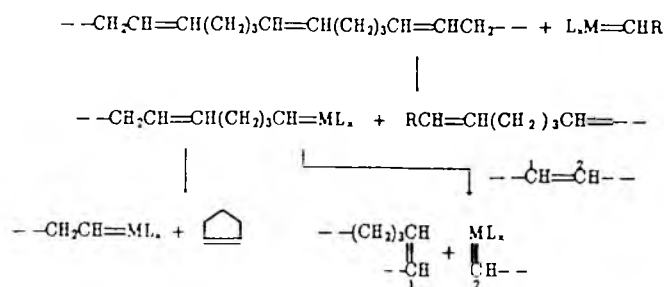
- (3) lineêre intramolekulêre sikloafbraak<sup>66</sup>



- (4) sikliese intramolekulêre sikloafbraak<sup>11</sup>



Die intramolekulêre sikloafbraak- en intermolekulêre metatesereaksie van die metaalkarbeenmeganisme verloop waarskynlik gelyktydig:<sup>64</sup>



Vanuit 'n olefienmetatese-oogpunt is die metaalkarbeenmeganisme die meganisme wat die meeste byval vind. Verder verloop polimeerafbraak en *cis-trans*-isomerisasie van die polimeer tydens die olefienmetatesereaksie moontlik langs dieselfde meganisme.<sup>66</sup>

Om die polimeerafbraakreaksie kineties te ondersoek, is dit nodig om die polimeer so volledig as moontlik af te breek. Tydens die metateseafbraak van polibuta-1,4-dieën met okt-4-een is veronderstel dat polimeerafbraak as 'n breking na lineêre produkte beskou kan word.<sup>7</sup>

Indien alle koolstof-koolstof-dubbelbindings met gelyke waarskynlikheid reageer, is dit 'n statistiese breking.<sup>11</sup> Die wette van 'n statistiese breking is deur Kuhn<sup>11</sup> vir die hidrolise van koolhidrate afgelei en is soos volg aangepas vir metateseafbraak:<sup>67</sup>

- (1) In die teenwoordigheid van 'n groot oormaat olefiene met lae molekulêre massa verloop die reaksie na produkte met lae molekulêre massa, en
  - (2) die reaksie is 'n pseudomonomolekulêre reaksie.
- Albei hierdie wette geld vir die afbraak van polibuta-1,4-dieën met okt-4-een in teenwoordigheid van 'n metatesekatalisator.<sup>67</sup>

## BIBLIOGRAFIE

1. Rooney, J.J. & Steward, A. (1977). Olefin Metathesis, *Catalysis*, 1,1277.
2. Katz, T.J. & McGinnis, J. (1975). The Mechanism of the Olefin Metathesis Reaction, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 1592.
3. Phillips Petroleum Co. (1967). Triolefin Process, *Hydrocarbon Proc.*, 46 (11), 232.
4. Can disproportionation upgrade olefins?, *Chem. Week*, 1976, 30 Junie, 44.
5. Freitas, E.R. & Gum C.R. (Januarie 1979). Shell's Higher Olefin Process, *Chem Eng. Proc.*, 73.
6. Grubbs, R.H. (1982). In *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Wilkinson, G. ed. (Pergamon Press, Oxford), 8, 500.
7. Katz, T.J. (1977). The Olefin Metathesis Reaction, *Adv. Organometal. Chem.*, 16,283.
8. Calderon, N., Ofstead, E.A. & Judy, W.A. (1967). Ring-Opening Polymerization of Unsaturated Alicyclic Compounds, *J. Polym. Sci.*, 5, 2209.
9. Ivin, K.J.(1983). *Olefin Metathesis* (Academic Press, London) p. 328.
10. Streck, R. (1975). Olefin Metathesis, a versatile tool for petro- and polymer chemistry, *Chem. Ztg.*, 99,397.
11. Hummel, K. (1982). Polymer Degradation by Cross Metathesis, *Pure Appl. Chem.*, 54, 351.
12. Bradshaw, C.P.C., Howman E.J. & Turner, L. (1967). Olefin Dismutation: Reactions of Olefins on Cobalt Oxide-Molybdenum Oxide-Alumina, *J. Catal.*, 7, 269.
13. Mango, F.D. & Schachtschneider, J.H. (1971). Orbital Symmetry Restraints to Transition Metal Catalyzed [2 + 2] Cycloaddition Reactions, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 1123.
14. Lewandos, G.S. & Pettit, R. (1971). A proposed Mechanism

- for the Metal-Catalyzed Disproportionation Reactions of Olefins, *Tetrahedron Lett.*, 789.
15. Lewandos, G.S. & Pettit, R. (1971). On the Mechanism of the Metal-Catalyzed Disproportionation of Olefins, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 7087.
  16. Gassman, P.G. & Johnson, T.H. (1976). Metathesis. Diene and Cyclobutane Interconversions, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 861.
  17. Mol, J.C., Visser, F.R. & Boelhouwer, C. (1970). The Mechanism of Olefin Disproportionation, *J. Catal.*, 17, 114.
  18. Calderon, N., Ofstead, E.A., Ward, J.P., Judy, W.A. & Scott, K.W. (1968). Olefin Metathesis I. Acyclic Vinylenic Hydrocarbons, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 413.
  19. Heenop, P.J. (1976). *Olefinmetatase deur homogene katalisatore* (M.Sc-verhandeling, P.U. vir C.H.O.)
  20. Grubbs, R.H. & Brunck, T.K. (1972). A Possible Intermediate in the Tungsten-Catalyzed Olefin Metathesis Reaction, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 2538.
  21. Katz, T.J. & Cereface, S. (1969). Reactions of exo-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]octene with rhodium catalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 6520.
  22. Cassar, L., Eaton, P.E. & Halpem, J. (1970). Catalysis Symmetry-Restricted Reactions by Transition Metal Compounds, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 3515.
  23. Grubbs, R.H., Carr, D.D., Hoppin, C & Burk, P.L. (1976). Consideration of the Mechanism of the Metal Catalyzed Olefin Metathesis Reaction, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 3478.
  24. Fraser, A.R., Bird, P.H., Bezman, S.A., Shapley, J.R., White, R. & Osborn, J. A. (1973). Metal Catalyzed [2+2] Cycloaddition Reactions. A Metallocyclic Intermediate, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 597.
  25. MacDermott, J.X. & Whitesides, G.M. (1974). Preparation and Reactions of a Titanium (IV) Metallocycle. Formation of Cyclopentanone from Ethylene and Carbon monoxide, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 947.
  26. Biefield, C.G., Eick, H.A. & Grubbs, R.H. (1973). Crystal Structure of Bis(triphenylphosphine)tetramethyleneplatinum (II), *Inorg. Chem.*, 12, 2166.
  27. Grubbs, R.H., Burk, P.L. & Carr, D.D. (1975). Consideration of the Mechanism of the Olefin Metathesis Reaction, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 3265.
  28. Herisson, J.L. & Chauvin, Y. (1970). Olefin conversions, *Makromol. Chem.*, 141, 161.
  29. Cotton, F.A. & Wilkinson, G.A. (1980). *Advanced Inorganic Chemistry*, Fourth Ed. (Wiley, New York) p. 1278.
  30. Katz, T.J. & McGinnis, J. (1977). Metathesis of Cyclic and Acyclic Olefins, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 1903.
  31. Grubbs, R.H. & Hoppin, C.R. (1979). Consideration of the Mechanism of the Transition Metal Catalyzed Olefin Metathesis reaction. Metathesis of *cis*, *cis*-2,8-decadiene, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 1499.
  32. Gassmann, P.G. & Johnson, T.H. (1976). Quenching of Olefin Metathesis. Evidence for the Generation of Metal-Carbene Intermediates from Noncarbenoid Precursors, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 6055.
  33. Gassmann, P.G. & Johnson, T.H. (1977). The Relationship of Polarization in Metal-Carbene Complexes to the Degenerate Metathesis of Terminal Olefins, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 622.
  34. Calderon, N., Lawrence, J.P. & Ofstead, E.A. (1979). Olefin Metathesis, *Adv. Organometal Chem.*, 17, 449.
  35. Tebbe, F.N., Parshall, G.W. & Ovenall, D.W. (1979). Titanium-Catalyzed Olefin Metathesis, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 5074.
  36. Wengrovius, J., Schrock, R.R., Churchill, M.R., Missert, J.R. & Youngs, W. J. (1980). Tungsten-Oxo Alkyldiene Complexes as Olefin Metathesis Catalysis and the Crystal Structure of W(O)(CHCMe<sub>3</sub>)(PEt<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 4515.
  37. Cooper, N.J. & Green, M.L.H. (1979). Evidence for a reversible 1,2-hydrogen shift ( $\alpha$ -elimination) in some bis( $\eta$ -cyclopentadienyl)tungsten compounds, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 12, 98.
  38. Schrock, R.R. (1979). Alkyldiene Complexes of Niobium and Tantalum, *Acc. Chem. Res.*, 12, 98.
  39. Pearce, R. (1981). In *Catalysis and Chemical Processes*, Pearce, R. & Patterson, W. eds. (Blackie and Son, Glasgow) p. 204.
  40. Chaloner, Penny A. (1986). *Handbook of Coordination Catalysis in Organic Chemistry*, (Butterworths, London) p. 921.
  42. Laverty, D.T., McKervey, M.A., Rooney, J.J. & Stewart, A. (1976). Mechanism of Initiation of Ring-Opening Polymerization of Norbornene Catalysed by Transition-Metal Halides, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 193.
  43. Chatt, J., Haines, R.J. & Leigh, G.J. (1972). Hydridic Agents as Co-catalysts in the Olefin-metathesis Reaction, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1202.
  44. Davies, N.R. (1967). Isomerization of Olefins Catalyzed by Palladium and other Transition-Metal Complexes, *Rev. pure appl. Chem.*, 17, 83.
  45. Fischer, E.O. & Held, W. (1976). Übergangsmetall-Carben-Komplexe Xc. Pentacarbonyl- $\eta$ -Olefin-Wolfram(0)-komplexe durch Reaktion von Pentacarbonyl [methoxy(phenyl)carben]wolfram(0) mit Lithium alkylen, *J. Organometal. Chem.*, 112, C59.
  46. Sehra, J.C. & Gundiah, S. (1983). Cycloolefins in Mechanistic Studies of Olefin Metathesis, *J. Sci. Ind. Res.*, 42, 250.
  47. Grubbs, R.H. & Hoppin, C.R. (1977). Initiation of Olefin Metathesis: Reaction of Deca-2,8-diene with Catalysts formed from Me<sub>4</sub>Sn-WCl<sub>6</sub> and Me<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>-(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>(NO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Mo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 634.
  48. Muetterties, E.L. (1975). Mechanism for the Olefin Metathesis Reaction, *Inorg. Chem.*, 14, 951.
  49. Dolgoplosk, B.A., Oreshkin, I.A., Makovetsky, K.L., Tinyokov, E.I., Ostrovskaya, I. Ya, Kershenbaum, I.L. & Chernenko, G.M. (1977). Formation of Metal-Carbene Complexes in the Reaction of Trimethylsilyl(Germyl) methyl lithium with WCl<sub>6</sub>. Use of this Reaction for Initiation of Cycloolefin Polymerization, *J. Organometal. Chem.*, 128, 339.
  50. Motz, V.W. & Farone, M. (1977). Olefin Metathesis by Pyridinepentacarbonylmolybdenum and Related Catalysts: Reactions and Mechanism, *Inorg. Chem.*, 16, 2544.
  51. Krusic, P.J., Klabunde, U., Casey, C.P. & Block, T.F. (1976). An Electron Spin Resonance Study of the Radical Anions Derived from Metal Carbene Complexes of Chromium, Molybdenum and Tungsten, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 2015.
  52. Brookhart, M. & Nelson, G. O. (1977). Isolation of Stable Secondary Cationic Iron Carbene Complexes  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO), FeCHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PF<sub>6</sub> and  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]FeCHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PF<sub>6</sub>, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 6099.
  53. Masters, C. (1981). *Homogeneous Transition-metal Catalysis* (Chapman and Hall, London) p. 196.
  54. Theopold, K.H. & Bergman, R.G. (1980). Synthesis of Metallacyclopentanes Containing Two Metals in the Ring. Thermal Decomposition to Cyclopropane and Ligand Induced Conversion to Stable Mononuclear Metallacyclopentanes, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 5694.
  55. Tebbe, F.N., Parshall, G.W. & Reddy, G.S. (1978). Olefin Homologation with Titanium Methylene Compounds, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 3611.
  56. Haines, R.J. & Leigh, G.J. (1975). Olefin Metathesis and its Catalysis, *Chem. Soc. Rev.*, 4, 155.
  57. Bailey, G.C. (1969). Olefin Disproportionation, *Catalysis Rev.*, 3, 37.
  58. Hughes, W.B. (1972). Transition Metal-catalyzed Homogeneous Olefin Disproportionation, *Organometal. Chem. Syn.*, 1, 341.
  59. Pienaar, J.J. & du Plessis, J.A.K. (1985). Faktore wat die aktiwiteit van R(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NCIW(CO)<sub>5</sub> as metatesekatalisator beïnvloed, *S. Afr. J. Chem.*, 38, 95.
  60. Mol, J.C. & Mouljin, J.A. (1975). The Metathesis of Unsaturated Hydrocarbons Catalyzed by Transition Metal Compounds, *Adv. Catal.*, 24, 131.
  61. Canji, E & Perner, H. (1978). Das Umalkyldienierungsverhalten von Polybutadienen mit erhöhtem Anteil an 1,2-Einheiten, *Makromol. Chem.*, 179, 567.
  62. Thummer, R., Stelzer, F. & Hummel, K. (1975). Reaktion an Ziegler-Natta-katalysatoren, II, *Makromol. Chem.*, 176, 1703.
  63. Stelzer, F., Graiman, C. & Hummel, K. (1982). Some aspects of the synthesis and characterization of special polymers and oligomers by olefin metathesis, *Colloid Polym. Sci.*, 260, 829.
  64. Korshak, Y.V., Tlenkopatchev, M.A., Dolgoplosk, B.A., Avdeikina, E.G. & Kutepov, D. F. (1982). Intra- and Intermolecular Metathesis Reactions in the Formation and Degradation of Unsaturated Polymers, *J. Mol. Catal.*, 15, 207.