

## METÁTESE DE OLEFINAS NO BRASIL: -"BRAZIL IS ROMPING IT!"

José Milton E. Matos, Nougá C. Batista, Rogério M. Carvalho, Sirlane A. A. Santana, Paula N. Puzzi, Mário Sanches e Benedito S. Lima-Neto\*

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 780, 13560-970 São Carlos - SP, Brasil

Recebido em 13/9/05; aceito 31/5/06; publicado na web em 28/11/06

OLEFIN METATHESIS IN BRAZIL: -BRAZIL IS ROMPING IT! Some aspects of the olefin metathesis reactions are summarized here (types of reactions, mechanism and catalysts). In particular, the research groups that have been working on this chemistry in Brazil are presented. The main goal of this paper is to make this type of reaction more widely known in the Brazilian chemical community.

Keywords: olefin metathesis; ROMP; catalysts.

### INTRODUÇÃO

Embora sejam conhecidos desde meados do século XX, os estudos sobre a reação de metátese entre olefinas só tiveram um avanço significativo a partir da década de 90<sup>1</sup>. Muito desse avanço foi proporcionado pelo desenvolvimento de novos compostos organometálicos de rutênio para atuarem como catalisadores em fase homogênea. Estes compostos destacam-se em relação a compostos de titânio, tungstênio e molibdênio por apresentarem menor afinidades por álcoois e carboxilatos, ou por outros grupos funcionais contendo heteroátomos de O, S ou N, que podem estar presentes nos substratos ou no meio reacional. Isso proporciona um aumento do número de olefinas cíclicas e acíclicas que podem ser ativadas com alto grau de reatividade e seletividade<sup>1-5</sup>. Conseqüentemente, são ativos em solventes polares ou próticos, tais como álcoois, água, fenóis e ácidos fortes, como por ex., ácido tricloroacético<sup>1-5</sup>. As reações são realizadas à pressão ambiente e a temperaturas abaixo de 100 °C, além de poderem ser conduzidas em solventes comuns sem prévia purificação. Outro aspecto interessante é que os catalisadores de rutênio podem ser estocados por várias semanas em atmosfera ambiente sem decomposição substancial. Assim, muitos complexos de rutênio têm sido pesquisados para serem empregados em reações de metátese.

A metátese de olefinas sugere uma rota para a obtenção de novas moléculas insaturadas, cujo preparo por qualquer outro método é freqüentemente muito difícil<sup>1-18</sup>. Como exemplos, podem ser citados a civetona, importante constituinte de diversos perfumes, e o Norsorex<sup>®</sup> (Figura 1), que tem aplicações como material antivibrante para montagem de máquinas, isolante acústico ou absorvente de óleos derivados do petróleo.

Dada a diversidade de exemplos, a metátese de olefinas catalisadas por compostos organometálicos é de considerável interesse industrial<sup>1,8</sup>. Tem sido aplicada em sínteses orgânicas (fármacos, perfumaria, herbicidas, pesticidas, corantes, estabilizantes, sabores e aromatizantes para alimentos, etc.) e na

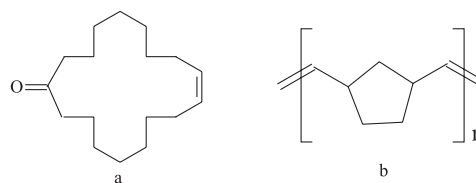


Figura 1. Estruturas da civetona (a) e Norsorex<sup>®</sup> (b)

química de polímeros contendo insaturações e grupos funcionais (polímeros condutores, polímeros solúveis em água, armazenagem/transferência de energia, co-polímeros, novos materiais, etc.)<sup>1-18</sup>.

O objetivo deste trabalho é divulgar a química de metátese de olefinas na comunidade brasileira. Trata-se de um tema de grande relevância na atualidade, tanto que os pesquisadores Y. Chauvin (Institut Français du Pétrole; Rueil-Malmaison, France), R. H. Grubbs (California Institute of Technology, Caltech; Pasadena, CA, USA) e R. R. Schrock (Massachusetts Institute of Technology, MIT; Cambridge, MA, USA) foram agraciados com o Prêmio Nobel de Química em 2005. Chauvin elucidou o mecanismo de reação, e os outros dois pesquisadores contribuíram de forma expressiva no desenvolvimento de catalisadores.

Nesta divulgação, procurou-se enfatizar os trabalhos de Grubbs dada a relevância de seus catalisadores<sup>3,4</sup>, e apresentar a contribuição de pesquisadores brasileiros na busca de novos sistemas catalíticos usando compostos de coordenação de metais de transição<sup>19-40</sup>.

Faz-se uma abordagem sucinta sobre metátese de olefinas, mas não é de interesse apresentar um levantamento bibliográfico da literatura. Excelentes trabalhos de revisão têm sido publicados com este objetivo<sup>2-18</sup>, inclusive na língua portuguesa<sup>23-41</sup>. Assim, recomenda-se aos leitores que consultem a literatura e que fiquem atentos às novidades, dado o número crescente de trabalhos que vêm sendo divulgados.

### ALGUNS ASPECTOS DA REAÇÃO DE METÁTESE DE OLEFINAS

A palavra metátese é uma combinação das palavras gregas *meta* (troca) e *tithemi* (lugar)<sup>1</sup>. Em gramática, significa transposição de fonemas ou sílabas do lugar próprio para outros, gerando uma outra palavra com significado distinto (ex: casa, saca). Em Química, reação de metátese refere-se à troca de átomos ou grupos entre duas moléculas<sup>1</sup>. Tratando-se de olefinas, isto ocorre entre os átomos de carbono que formam a dupla ligação olefínica, como ilustrado na Figura 2. Processo similar é observado com alcinos<sup>1</sup>.

This paper is devoted to Prof. Robert H. Grubbs for his friendly dedication to the development of chemistry. Prof. Grubbs is Victor and Elizabeth Atkins Prof. of Chemistry at the California Institute of Technology (Caltech), Pasadena, CA, USA, working on mechanisms of metal-catalyzed reactions, polymer synthesis and catalysis in organic synthesis, and won the 2005 Nobel Prize in Chemistry "for the development of the metathesis method in organic synthesis" (<http://nobelprize.org>).

\*e-mail: benedito@iqsc.usp.br



Figura 2. Ilustração da reação de metátese entre duas olefinas genéricas

A expressão “metátese de olefinas” foi usada pela primeira vez na literatura em 1967 por Calderon, para se referir às reações de olefinas acíclicas e cíclicas<sup>42-44</sup>. Até então, as reações envolvendo permuta de grupos de carbonos olefínicos entre olefinas acíclicas e reações de desproporcionamento de olefinas cíclicas, formando polímeros, eram tratadas de forma independente<sup>1</sup>. Não existia uma correlação entre esses dois tipos de reações porque envolviam diferentes catalisadores e diferentes condições de reação. A observação de que se tratava do mesmo tipo de reação só ocorreu após a demonstração de que a mistura  $\text{WCl}_6/\text{EtAlCl}_2/\text{EtOH}$  (na razão 1/4/1) promovia a polimerização de cicloocteno e 1,5-ciclooctadieno, como também, o desproporcionamento de 2-penteno à temperatura ambiente<sup>44</sup>.

A metátese de olefinas envolve cinco tipos principais de reações químicas representadas na Figura 3: RCM (“Ring Closing Metathesis”), ADMET (“Acyclic Diene METathesis”), ROM (“Ring Opening Metathesis”), CM (“Cross-Metathesis”) e ROMP (“Ring Opening Metathesis Polimerization”).

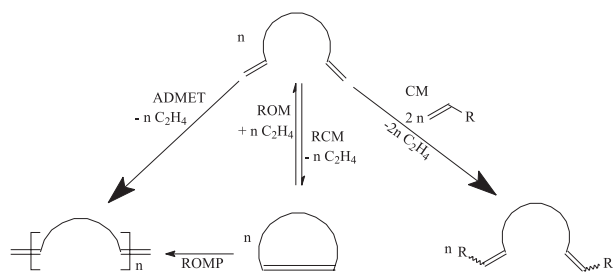


Figura 3. Tipos de reações de metátese de olefinas: RCM (“Ring Closing Metathesis”), ADMET (“Acyclic Diene METathesis”), ROM (“Ring Opening Metathesis”), CM (“Cross-Metathesis”) e ROMP (“Ring Opening Metathesis Polimerization”)

O mecanismo de reação pode ser ilustrado pela síntese de polímeros via ROMP (Figura 4). A reação é catalisada por compostos de metais de transição apresentando um carbeno na esfera de coordenação, tal como  $\text{M} = \text{CHR}$ , mimetizando uma das olefinas na reação da Figura 2. A reação inicia-se pela coordenação da olefina ao complexo metal-carbeno ocorrendo, então, a formação do intermediário metalociclobutano<sup>1</sup>. Em seguida, este intermediário tem uma das ligações metal-carbono rompida, regenerando a espécie metal-carbeno ligada a uma unidade monomérica. Na presença de mais monômeros, as mesmas etapas voltam a ocorrer, formando a cadeia polimérica. É importante ser observado que o processo continua até que todo o monômero seja consumido, devido à presença contínua da unidade metal-carbeno em uma das extremidades do polímero. Desta forma, se o metalopolímero continuar com as características de um metal-carbeno, o processo pode caracterizar como “living polymerization”<sup>1-5</sup>. Com este tipo de reação, pode-se planejar um polímero com diferentes unidades do monômero com diferentes grupos funcionais, obtendo-se copolímeros (Figura 5). Na reação de ROMP ocorre a retenção da insaturação ao longo da cadeia do polímero, a qual pode ser oportunamente, por ex., hidrogenada. No caso do substrato na Figura 4 ser uma olefina acíclica, a reação acaba na segunda etapa. Neste caso o complexo metal-carbeno estaria pronto para ativar outra olefina. Deve ser observado que o complexo apresentaria outra unidade do carbeno; isto é, a unidade da primeira olefina.

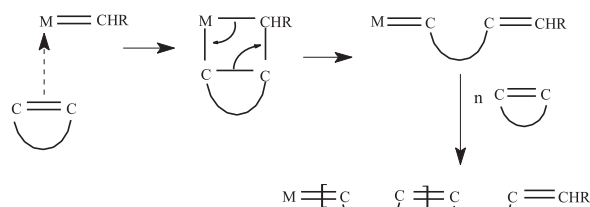


Figura 4. Mecanismo de reação ilustrado para polimerização via metátese por abertura de anel (ROMP) de uma olefina cíclica

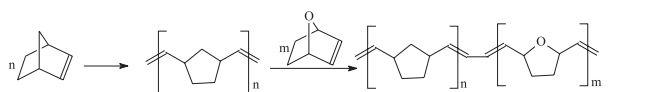


Figura 5. Formação de co-polímero a partir da polimerização do norborneno, seguida da polimerização do 7-oxa-norborneno

## DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES PARA METÁTESE DE OLEFINAS

Alguns complexos de metais de transição são muitas vezes inapropriados para serem usados como catalisadores em reações de metátese, devido à afinidade do centro metálico com alguns grupos funcionais do substrato ou de outras moléculas presentes no meio, tal como o solvente<sup>1-5,18</sup>. Sítios com átomos de oxigênio, nitrogênio ou enxofre podem se coordenar fortemente ao centro metálico e desativar o catalisador. Assim, um ponto importante no desenvolvimento de catalisadores é que reajam preferencialmente com a olefina do substrato.

Catalisadores formados por íons metálicos do grupo da platina com estados de oxidação baixos, tal como Ru(II), têm apresentado boa reatividade com substratos funcionalizados, dada a preferência eletrônica por olefinas<sup>1-5</sup>.

Na procura por catalisadores para serem usados na metátese de olefinas, vários carbeno-complexos têm sido sintetizados<sup>1-18,45</sup>. Como exemplos, têm-se os complexos de tungstênio e molibdênio de Schrock, que se mostraram muito eficientes para reações de metátese. Entretanto, esses complexos são muito sensíveis ao ar e à umidade.

Em 1978, Tebbe e colaboradores demonstraram que complexos de titânio eram ativos para reações de metátese<sup>46</sup>. Embora mostrando pouca atividade, eles serviram como ótimos modelos para estudos posteriores (Figura 6).

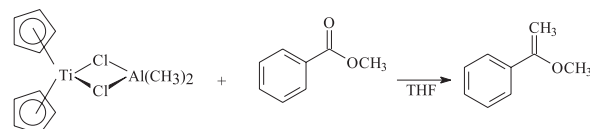
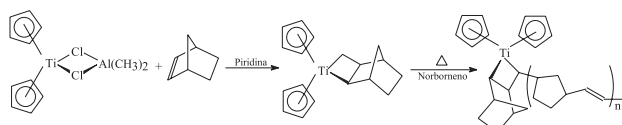


Figura 6. Ilustração da reatividade do complexo de titânio desenvolvido por Tebbe e colaboradores

Com base nas observações de Tebbe, o grupo de Grubbs publicou seus primeiros trabalhos com complexos de titânio em 1980<sup>47,48</sup>.

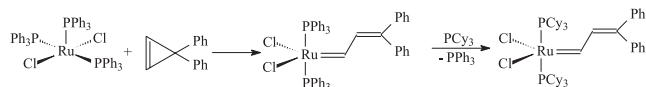
Em 1986, o grupo de Grubbs mostrou que o complexo descrito por Tebbe formava um metalociclo com norborneno e, por aquecimento feito na presença de mais norborneno, polinorborneno era formado<sup>49</sup>. O polímero resultante continha um titanociclobutano no final da cadeia e a 20 °C mostrava-se ativo para reações de ROMP, caracterizando o processo de “living polymerization” do norborneno (Figura 7)<sup>49,50</sup>. Até então, era o iniciador mais estável para metátese.

Em 1988, o grupo de Grubbs descreveu o desenvolvimento dos primeiros sistemas de catalisadores de rutênio<sup>51,52</sup>, demonstrando que tricloreto de rutênio ( $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) polimerizava olefinas em água,



**Figura 7.** Formação de um metalociclo na polimerização do norborneno usando o complexo descrito por Tebbe

gerando polímeros de alto peso molecular<sup>51,52</sup>. Estudos cinéticos e mecanísticos foram de fundamental importância para se chegar aos chamados catalisadores bem definidos, hoje conhecidos como primeira e segunda geração de catalisadores de Grubbs<sup>2-5</sup>. A reação entre o complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  com difenilciclopropeno forma um complexo carbênico de rutênio, que se mostrou ativo para polimerização de norborneno (Figura 8), bem como estável na presença de solventes próticos, como água ou álcool<sup>53</sup>. Entretanto, este complexo se mostrava ativo somente para metátese de olefinas ricas em elétrons e bem tensionadas<sup>53</sup>. Em função disso, foi feita a troca do ligante trifenilfosfina pela tricicloexilfosfina, uma fosfina com maior efeito estérico e com maior basicidade (Figura 8)<sup>54</sup>. Este novo complexo não só polimerizava olefinas não tensionadas, como também induzia a reações com olefinas acíclicas. O grupo de Grubbs demonstrou também que este complexo catalisava as mesmas reações catalisadas pelos complexos de molibdênio e tungstênio de Schrock, além de apresentar maior tolerância a grupos funcionais<sup>55</sup>.



**Figura 8.** Formação dos primeiros metalo-carbenos bem definidos de Grubbs

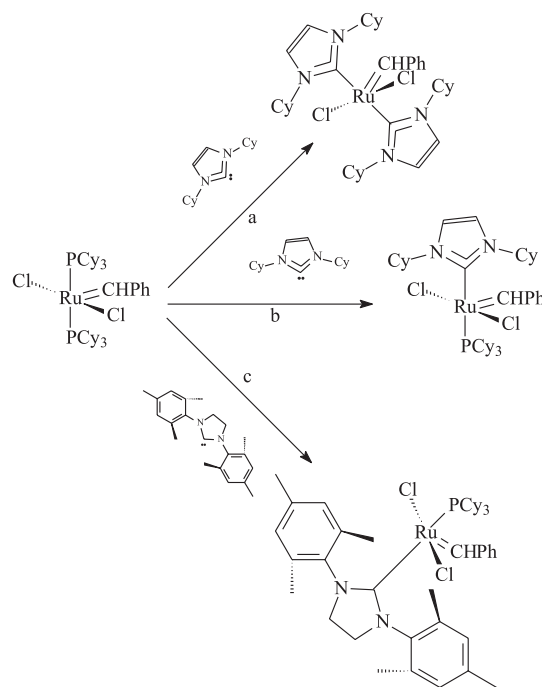
O desempenho dos catalisadores de primeira geração induziu que outros estudos importantes fossem realizados, por diferentes pesquisadores, de forma imediata. O grupo de Herrmann demonstrou que a substituição da fosfina por N-heterocíclico produzia uma interessante mudança na reatividade deste sistema catalítico<sup>56-58</sup>. Em 1998, relataram que a troca das fosfinas  $\text{PCy}_3$  pelo dialquilimidazol-2-ilideno levava a um catalisador com propriedades superiores ao relatado por Grubbs (Figura 9a)<sup>59</sup>. Em seguida, demonstrou que o complexo era mais ativo com uma fosfina e uma única unidade de N-heterocíclico (Figura 9b)<sup>59,61</sup>.

Um novo catalisador baseado no sistema N-heterocíclico desenvolvido no grupo de Grubbs mostrou-se mais ativo que os anteriores em muitas reações, sendo termodinamicamente mais estável que seu análogo com uma fosfina, apresentando reatividade e seletividade superiores (Figura 9c)<sup>62</sup>. Estes são conhecidos como catalisadores de Grubbs de segunda geração, os quais têm sido explorados constantemente.

## METÁTESE DE OLEFINAS NO BRASIL

Poucos grupos de pesquisa no Brasil têm se dedicado ao estudo de reações de metátese de olefinas e ao desenvolvimento de catalisadores para este tipo de reação<sup>19-40</sup>, de acordo com levantamento bibliográfico nas bases de dados Lattes (CNPq) e web of science. Pelos títulos dos trabalhos, observa-se que a grande maioria trata de desenvolvimento de catalisadores.

A Profa. R. Buffon (IQ/Unicamp) surge na literatura como uma das primeiras pesquisadoras brasileiras a publicar trabalhos sobre este tipo de reação<sup>27-40</sup>. Em suas publicações, observam-se estudos com catalisadores de rênio e tungstênio. Muitos trabalhos tratam do ancoramento e caracterização do óxido de rênio ( $\text{Re}_2\text{O}_7$ ) sobre superfícies de sílica, alumina ou nióbio. Existem também trabalhos



**Figura 9.** Formação dos metalo-carbenos derivados com N-heterocíclicos

sobre reações de metátese aplicada à óleoquímica<sup>28,29</sup>.

A Profa. I. Baibich (IQ/UFRGS) foi a primeira a desenvolver a pesquisa nesta área aqui no Brasil. Apresentou uma revisão na literatura em 1993<sup>23</sup>. Sua contribuição trata da investigação de complexos de tungstênio em metátese de 1-hexeno, 10-undecenoato de metila e 10-undecenonitrila<sup>24-26</sup>.

Tem-se conhecimento que o Prof. E. N. dos Santos (DQ/UFGM) iniciou recentemente pesquisa nesta área.

## A pesquisa no IQSC

A pesquisa no Instituto de Química de São Carlos (IQSC) tem se voltado para a síntese e aplicação de catalisadores em metátese do tipo ROMP, em meio aquoso ou orgânico. Existe interesse no desenvolvimento de complexos de Ru(II) e de Ru(III) com diversos ligantes ancilares contendo enxofre, fósforo ou nitrogênio como sítios de coordenação. O balanço eletrônico no centro metálico, variando a natureza ácido- $\pi$ /base- $\sigma$  dos ligantes coordenados, é explorado como uma ferramenta fundamental para propiciar a reatividade química dos complexos. Outro interesse é o desenvolvimento de sistemas que propiciem a reatividade química e que não tenham inconvenientes nas condições tropicais do Brasil (luz, calor e umidade; ou mesmo, a presença de  $\text{O}_2$ ).

Inicialmente investigou-se a polimerização do monômero derivado do 7-oxa-norborneno, o ácido *exo, exo*-7-oxabicyclo [2.2.1] hepta-5-eno dicarboxílico, catalisada por compostos gerados *in situ* a partir do  $\text{RuCl}_3$  ou  $\text{K}_2[\text{RuCl}_5\text{H}_2\text{O}]$ , em solução aquo-etanólica (1:1, v/v)<sup>63,64</sup>. Estudos cinéticos com  $\text{K}_2[\text{RuCl}_5\text{H}_2\text{O}]$  por ressonância magnética nuclear e ressonância paramagnética de elétrons revelaram a existência de um período de indução de aproximadamente 50 min e que menos de 20% do rutênio inicial participava como catalisador na reação de ROMP<sup>63</sup>. Essas observações levaram a estudos com várias moléculas apresentando funções similares às do monômero para investigar a participação do monômero no período de indução, possibilitando reduzir este tempo de indução. A conclusão foi que a função carboxilato estava envolvida no período de indução, uma vez que na presença de ácido acético a 50 °C, 90% das espécies

paramagnéticas de Ru(III) eram consumidas em 20 min. De forma similar, Ru(III) é consumido em solução etanol/água em 200 min a 50 °C quando RuCl<sub>3</sub> é adicionado à solução de ácido acético<sup>64</sup>. Com a adição de excesso de norborneno ou do derivado do 7-oxanorborneno à solução resultante, junto com uma quantidade equivalente de etildiazoacetato, observou-se a imediata formação de polímero.

Em outros trabalhos, tem sido investigada a influência de sais em reações de ROMP. Por ex.<sup>65</sup>, a formação de polinorborneno na presença do complexo [Ru(MeOH)(dppe)<sub>2</sub>]<sup>+2</sup> (dppe = bis-(difenilfosfina)etano), em meio MeOH/CHCl<sub>3</sub>, ocorre com rendimento de 28% (50 °C, 5 min com [NBE]/[Ru] = 1000). Nas mesmas condições, o rendimento pode chegar a 90% quando na presença de sais (como LiCl e LiClO<sub>4</sub>), combinando-se diferentes cátions e ânions. Estudos com o complexo de Ru(II) com o ligante TPPTS (trifenilfosfinatrissulfonada) em meio 80% EtOH/H<sub>2</sub>O, após 15 h à temperatura ambiente, observa-se a formação de ~1% de polinorborneno na presença de etildiazoacetato (EDA) a 50 °C. Já na presença de sais com haletos, o complexo com TPPTS gera rendimento de até 83% na presença de NaBr, sem necessidade da adição de EDA. Até o momento, algumas análises sugerem que efeitos de polarização eletrônica sobre os anéis dos grupos fenil permitem a labilização do complexo. Estudos de mecanismo de reação estão em andamento.

Em estudos do comportamento do complexo *fac*-[RuCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>3</sub>(DMSO)] em reações de ROMP de norborneno em meio de clorofórmio em presença de EDA, obteve-se polinorborneno com 62% de rendimento à temperatura ambiente, por 5 min<sup>66</sup>. Na presença de NBu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>, o rendimento aumenta para 90%. Substituindo um ou dois ligantes dimetilsulfóxido por moléculas de piridina, imidazol ou 2-metil-imidazol, a atividade catalítica diminui, uma vez que o complexo se torna inerte. Sugere-se até o momento que a espécie tetracoordenada {RuCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>} seja a espécie ativa e estudos estão sendo realizados na direção de elucidar o mecanismo de reação.

Especial interesse tem sido voltado para o desenvolvimento de complexos contendo simultaneamente ligantes de P e N trivalentes do tipo [RuCl<sub>2</sub>(P<sup>III</sup>)<sub>x</sub>(N<sup>III</sup>)<sub>y</sub>]<sup>19-22, 67, 68</sup>. O principal objetivo é observar o efeito de amins cíclicas e acíclicas como ligantes ancilares na atividade catalítica do complexo. Vários tipos de amins têm sido explorados, as quais apresentam diferentes valores de pK<sub>a</sub> e ângulo de cone: piperidina, piridina, 4-picolina, 4-aminopiridina, isonicotinamida, N-(2-hidroxietil)-isonicotinamida, imidazol, 2-metilimidazol, pirazina, difenilamina, dietanolamina, trietanolamina, anilina ou trietilamina. Os resultados apresentam rendimentos que variaram de 30 a 100%, mediante condições que variam de temperatura ambiente ou a 50 °C com 1 a 5 min de reação, em CHCl<sub>3</sub>. Pode-se citar, como ex., o complexo pentacoordenado [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(piperidina)], o qual polimeriza prontamente norborneno de forma quantitativa à temperatura ambiente, na presença de 5 µL de etildiazoacetato, sendo melhor que o complexo [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>20</sup>. Isto ocorre usando a razão molar [NBE]/[Ru] de até 5000/1, resultando em polímero monodisperso (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 1,05) e com cadeias longas (M<sub>n</sub> = 2,6 x 10<sup>6</sup>). O centro metálico neste polímero mostra-se ativo na presença de mais monômeros, caracterizando o processo de “living polymerization”. Este complexo também tem mostrado boa reatividade com norbornadieno e 1,5-cicloocteno. Outro exemplo interessante é com o complexo [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(isonicotinamida)<sub>2</sub>]. Neste caso, a reação é quase quantitativa (90%; 50 °C por 5 min), com baixa distribuição de peso molecular (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 1.2)<sup>21</sup>, demonstrando que mesmo um complexo hexa-coordenado com ligantes relativamente simples pode ser ativo em metátese de olefinas.

## CONSIDERAÇÕES GERAIS

Metátese de olefinas teve um avanço significativo nos últimos 10 anos. Muitos compostos orgânicos e novos materiais têm sido produzidos em larga escala. Na década de 90, muitos estudos sistemáticos propiciaram a descoberta de carbeno-complexos bem definidos para catalisar as reações. Isto se deve principalmente à elucidação do mecanismo de reação no início da década de 70, identificando a unidade metalo-carbeno como a responsável pela permuta de átomos de carbono com olefinas. Dada a necessidade de contínua descoberta de novos materiais, bem como o avanço tecnológico, os modelos de Grubbs e Schrock propiciam estudos de novos catalisadores.

Existem alguns grupos de pesquisa no país com trabalhos voltados para o desenvolvimento de catalisadores para metátese de olefinas. Em particular, o grupo do IQSC tem se preocupado em trabalhar no comportamento de ligantes coordenados ao centro metálico, de forma que se consiga que o metal tenha um balanço eletrônico e estérico que viabilize a atividade catalítica em condições brandas de temperatura e pressão. O grupo do IQSC também busca que estes complexos sejam robustos o suficiente para operarem na presença de calor, umidade, oxigênio ou luz. Estas condições de operação satisfazem alguns dos requisitos da “Química Verde”<sup>9</sup>.

## AGRADECIMENTOS

Às agências de fomento CAPES, CNPq e FAPESP por concessões de bolsas de estudo e suportes à pesquisa. Ao Prof. D. F. de Menezes pela revisão.

## REFERÊNCIAS

- Ivin, K. J.; Mol, J. C.; *Olefin metathesis and metathesis polymerization*, Academic Press: New York, 1997.
- Grubbs, R. H.; *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7117.
- Frenzel, U.; Nuyken, O.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, *60*, 2895.
- Astruc, D.; *New J. Chem.* **2005**, *29*, 42.
- Dragutan, V.; Dragutan, I.; Balaban, A. T.; *Plat. Met. Rev.* **2000**, *45*, 155.
- Fürstner, A.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3013.
- Copéret, C.; *New J. Chem.* **2004**, *28*, 1.
- Mol, J. C.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *213*, 39.
- Mol, J. C.; *Green Chem.* **2002**, *4*, 5.
- Buchmeiser, M. R.; *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1565.
- Roy, R.; Das, S. K.; *Chem. Commun.* **2000**, 519.
- Pariya, C.; Jayaprakash, K. N.; Sakar, A.; *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *168*, 1.
- Dragutan, V.; Dragutan, I.; Demonceau, A.; *Plat. Met. Rev.* **2005**, *49*, 123.
- Hoveyda, A. H.; Gillingham, D. G.; van Veldhuizen, J. J.; Kataoka, O.; Garber, S. B.; Kingsbury, J. S.; Harrity, J. P. A.; *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 8.
- Wang, W.; Tanaka, T.; Tsubota, M.; Fujiki, M.; Yamanaka, S.; Nomura, K.; *Adv. Synt. Cat.* **2005**, *347*, 433.
- Mayr, M.; Wang, D.; Kröll, R.; Schuler, N.; Prühs, S.; Fürstner, A.; Buchmeiser, M. R.; *Adv. Synt. Cat.* **2005**, *347*, 4484.
- Leeuwenburgh, M. A.; van der Marel, G. A.; Overkleef; H. S.; *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2003**, *7*, 757.
- Slugovc, C.; *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 1283.
- Matos, J. M. E.; Lima-Neto, B. S.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *240*, 233.
- Matos, J. M. E.; Lima-Neto, B. S.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *222*, 81.
- Matos, J. M. E.; Lima-Neto, B. S.; *Catal. Today* **2005**, *107-108*, 282.
- Matos, J. M. E.; Lima-Neto, B. S.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *259*, 286.
- Baibich, I. M.; Gregorio, J. R.; *Quim. Nova* **1993**, *16*, 120.
- Baibich, I. M.; Gregorio, J. R.; Kern, C.; Rudler, H.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1996**, *7*, 83.
- Baibich, I. M.; Kern, C.; Santos, J. H. Z.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *136*, 213.
- Baibich, I. M.; Kern, C.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2002**, *13*, 43.
- Buffon, R.; Schuchardt, U.; Abras, A.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, *91*, 3511.
- Mandelli, D.; Jannini, M. J. D. M.; Buffon, R.; Schuchardt, U.; *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **1996**, *73*, 239.



- 29 Mol, J. C.; Buffon, R.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1988**, *9*, 1.
- 30 Buffon, R.; Jannini, M. J. D. M.; Abras, A.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *115*, 173.
- 31 Jannini, M. J. D. M.; Buffon, R.; Wit, A. M.; Mol, J. C.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *133*, 201.
- 32 Buffon, R.; Jannini, M. J. D. M.; Abras, A.; Mol, J. C.; Wit, A. M.; Kellendock, F. J. A.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *149*, 275.
- 33 Buffon, R.; Marochio, I. J.; Rodella, C. B.; Mol, J. C.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *190*, 171.
- 34 Rodella, C. B.; Cavalcante, J. A. M.; Buffon, R.; *Appl. Catal., A* **2004**, *274*, 213.
- 35 Buffon, R.; Leconte, M.; Choplin, A.; Basset, J. M.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 1723.
- 36 Wolke, S. I.; Buffon, R.; *J. Mol. Catal., A* **2000**, *160*, 181.
- 37 Wolke, S. I.; Buffon, R.; *Quim. Nova*, **2002**, *25*, 985.
- 38 Rodella, C. B.; Buffon, R.; *Appl. Catal., A* **2004**, *263*, 203.
- 39 Pereira, M. S. R.; Paula, V. I.; Buffon, R.; Tomazela, D. M.; Eberlin, M. N.; *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 2100.
- 40 Buffon, R.; Leconte, M.; Choplin, A.; Basset, J. M.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, *4*, 361.
- 41 Frederico, D.; Brocksom, U.; Brocksom, T. J.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 692.
- 42 Calderon, N.; Chen, H. Y.; Scott, K. W.; *Tetrahedron Lett.* **1967**, *34*, 3327.
- 43 Calderon, N.; *Chem. Eng. News* **1967**, *45*, 51.
- 44 Calderon, N.; *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 127.
- 45 Schrock, R. R.; *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 158.
- 46 Tebbe, F. N.; Parshall, G. W.; Reddy, G. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3611.
- 47 Pine, S. H.; Zahler, R.; Evans, D. A.; Grubbs, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3270.
- 48 Howard, T. R.; Lee, J. B.; Grubbs, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6876.
- 49 Gillion, L. R.; Grubbs, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 733.
- 50 Gillion, L. R.; Grubbs, R. H.; *Organometallics* **1986**, *5*, 721.
- 51 Novak, B. M.; Grubbs, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 960.
- 52 Novak, B. M.; Grubbs, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7542.
- 53 Nguyen, S. T.; Johnson, L. K.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974.
- 54 Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9858.
- 55 Fu, G. C.; Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9856.
- 56 Herrmann, W. A.; Elison, M.; Fischer, J.; Kocher, C.; Artus, G. R. J.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 2371.
- 57 Cardin, D. J.; Doyle, M. J.; Lappert, M. F.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, *16*, 927.
- 58 Cardin, D. J.; Cetinkay, B.; Lappert, M. F.; *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 545.
- 59 Weskamp, T.; Schattenmann, W. C.; Apiegler, M.; Herrmann, W. A.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 2490.
- 60 Huang, J. K.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P.; Peterson, J. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2674.
- 61 Frenzel, U.; Weskamp, T.; Kohl, F. J.; Schattenmann, W. C.; Nuyken, O.; Herrmann, W. A.; *J. Organomet. Chem.* **1999**, *586*, 263.
- 62 Scholl, M.; Ding, S.; Lee, C. W.; Grubbs, R. H.; *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953.
- 63 Batista, N. C.; *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Brasil, 1995.
- 64 Batista, N. C.; *Tese de Doutorado*, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Brasil, 1999.
- 65 Carvalho, R. M.; *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Brasil, 2002.
- 66 Santana, S. A. A.; *Tese de Doutorado*, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Brasil, 2003.
- 67 Matos, J. M. E.; *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Brasil, 2001.
- 68 Matos, J. M. E.; *Tese de Doutorado*, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Brasil, 2005.