

Isomerização do Metil-Eugenol Catalisada por $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ em Atmosfera de CO_2 em Diferentes Temperaturas

Isomerization of Methyl-Eugenol catalyzed by $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ In CO_2 Atmosphere At Different Temperatures

Alexandre Diógenes Pereira,^a Aline Aparecida Carvalho França,^b Kerlane Alves Fernandes,^a Ana Karina Borges Costa,^a Sâmia Dantas Braga,^a Thaís Teixeira da Silva,^a Vanessa Borges Vieira,^a Benedito dos Santos Lima-Neto,^c Nougá Cardoso Batista,^a José Luiz Silva Sá *^{id}

^aUniversidade Estadual do Piauí, Centro de Ciências da Natureza, CEP 64002-150, Teresina-PI, Brasil

^bUniversidade Federal do Piauí, Departamento de Química, CEP 64049-550, Teresina-PI, Brasil

^cUniversidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, CEP 13560-970, São Carlos-SP, Brasil

*E-mail: zeluizquimica@gmail.com

Recebido: 7 de Julho de 2020

Aceito: 15 de Fevereiro de 2021

Publicado online: 16 de abril de 2021

Dichlorotriphenylphosphinerruthenium(II) complex was used as initiator in isomerization reactions of methyl-eugenol to iso-methyl-eugenol, under controlled atmosphere. The reactions were performed for 24 h in CO_2 atmosphere as an oxygen-free atmosphere alternative system, at temperatures of 25, 50 and 75 °C, with a catalyst/substrate ratio of 1: 100 mol. At the end of each experiment, an aliquot of the reaction mixture was removed and analyzed by GC-MS. Approximately 85 % conversion and 75 % selectivity were observed when the experiments were carried out at 50 °C.

Keywords: Isomerization reaction; gas chromatography; homogeneous catalysis; ruthenium complex.

1. Introdução

O Metil-eugenol (ME) é um produto natural com massa molecular igual a 178,2 g mol⁻¹, coloração amarelo ouro e tem estrutura análoga ao eugenol (Figura 1). O ME pode ser encontrado como constituinte natural em uma grande diversidade de plantas, tais como *Myristica fragran H.* (*Myristicaceae*), *Ocimum basilicum L.* (*Apiaceae*), *Assarum eurapaeum*, *Cinnamomum oliveri*, *Doryphora sassafrás Endl.* (*Monimiaceae*), *Croton zenhtneri*, ou “Canela de Cunha” e *Croton nepetaefolius Baill* (*Euphorbiaceae*).^{1,3}

O uso do ME pode ocorrer como cosmético aplicado diretamente na pele ou por via oral como substância flavorizante nos alimentos. Este composto apresenta algumas ações farmacológicas, dentre as quais a bactericida se destaca. É um composto químico usado na fabricação de sabões, shampoos, agentes flavorizantes, geleias, bebidas não alcoólicas, gomas de mascar e sorvetes, entre outros.^{2,4,5} Por outro lado, torna-se interessante, do ponto de vista químico, a transformação desse substrato com o objetivo de se obter produtos mais estáveis e ativos. Considerando a presença da olefina, diversos tipos de reações com esse objetivo podem ocorrer, como por exemplo: halogenação, oxidação, polimerização, metátese, isomerização, hidrogenação, entre outras (Figura 2).^{1,2}

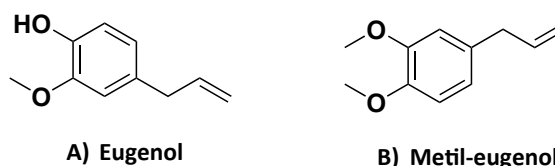


Figura 1. Fórmula estrutural: A) Eugenol e B) Metil-eugenol

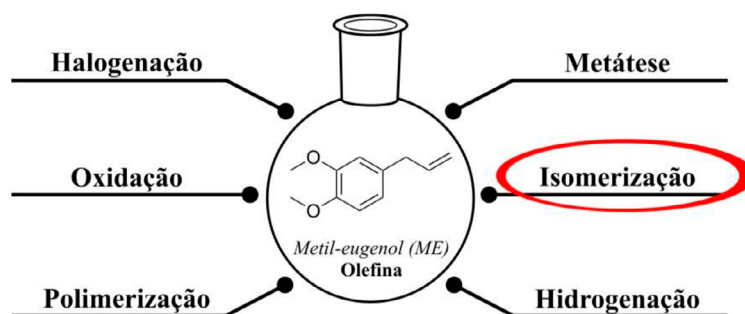


Figura 2. Principais reações que envolvem olefinas

Dentre as reações de isomerização prevalecem basicamente dois tipos (Esquema 1): isomerização de posição, na qual ocorre o deslocamento da dupla ligação entre os carbonos olefínicos, e isomerização configuracional do tipo *cis* ou *trans*, quando os constituintes semelhantes estiverem no mesmo lado do plano ou quando os constituintes semelhantes estiverem de lados diferentes do plano, respectivamente.^{5,6,12}

Esses dois processos são viáveis para obtenção de novos ligantes a partir da utilização de catalisadores adequados, que aceleram o processo reacional sem serem consumidos na reação química. Assim, o catalisador viabiliza a reação a acontecer por uma rota de menor energia de ativação. Por isso, o estudo da aplicação de novos catalisadores para reações como a de isomerização é algo sempre presente na literatura. Estes compostos trazem vantagens para a indústria, porque permitem que reações termicamente favoráveis ocorram em um menor intervalo de tempo.¹⁴

O diclorotristriphenilfosfinarutênio (II), $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (Figura 3), é um composto versátil e bem utilizado em catálise homogênea. Ainda, é precursor de inúmeros outros compostos a partir da substituição de uma ou mais unidades de PPh_3 por ligantes como CO, aminas e outras fosfinas. Dessa forma, apresenta resultados que comprovam sua eficiência como catalisador em diferentes tipos de reações de transformação de compostos orgânicos. Além do baixo custo dos insumos para a síntese do $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, isto é, PPh_3 e $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, a metodologia de síntese é simples e não necessita de tratamento prévio do solvente, estimulam a aplicação deste complexo em transformações de diferentes

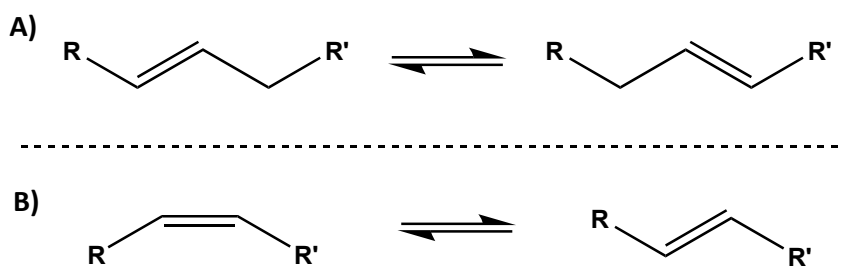
moléculas para obtenções de novos compostos orgânicos com o menor custo possível.^{14,17,19,20}

Assim, dada a facilidade para se trabalhar com o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, este trabalho teve como objetivo aplicá-lo pela primeira vez em reações de isomerização do Metil-Eugenol e avaliar os possíveis produtos formados.

2. Metodologia

2.1. Síntese e caracterização do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$

O complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ foi preparado de acordo com a síntese descrita na literatura¹, a partir da dissolução de PPh_3 (6,0 mmol) em metanol sob refluxo. Em seguida, adicionou-se de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (1,0 mmol) e a mistura permaneceu sob agitação constante por 6 h em atmosfera de N_2 . Após o tempo reacional, a mistura foi resfriada à temperatura ambiente ($\pm 25^\circ\text{C}$) e filtrada. O composto foi lavado com água destilada, seco em dessecador e obteve-se um pó de coloração marrom. Foram realizadas análise elementar de CHN e medidas espectroscópicas por RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ e absorção na região do infravermelho, caracterizando esse produto como o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ em acordo com a literatura.^{24,18} O complexo é pentacoordenado com estrutura de pirâmide de base quadrada, com uma PPh_3 no plano axial e os cloretos *trans*-posicionados (Figura 3).^{18, 20-22} Os compostos PPh_3 e RuCl_3 foram adquiridos da Aldrich, o metanol P.A. da Dinâmica e foram utilizados sem tratamentos prévios.



Esquema 1. Esquema reacional: A) Isomerização de posição; B) Isomerização configuracional

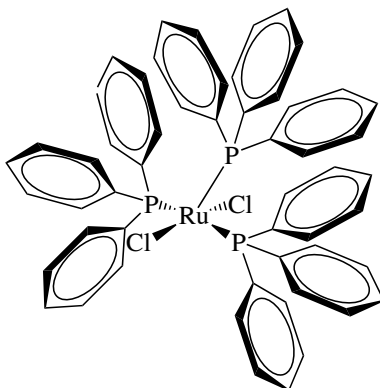


Figura 3. Estrutura do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$

2.2. Reação de isomerização

2.2.1. Purga do sistema de síntese com $\text{CO}_{2(g)}$

Para o processo de purga do sistema, utilizou-se CaCO_3 a partir de retalhos de mármore como fonte de $\text{CO}_{2(g)}$. Inicialmente, foram adicionados 50 mL de ácido clorídrico em um balão de separação para gotejamento em um kitassato de 250 mL totalmente vedado, contendo os retalhos de mármore. A formação de gás carbônico (CO_2) se dá pela reação ilustrada no Esquema 2.

O $\text{CO}_{2(g)}$ produzido foi direcionado por uma tubulação de borracha até um balão de 50 mL, para reação de isomerização. Antes da adição dos reagentes, o tubo ficou imerso no solvente por 15 min. Com o objetivo de reter possíveis partículas de água no estado de vapor a partir da reação do CaCO_3 com HCl , um balão volumétrico contendo NaOH(s) foi conectado entre o balão de síntese e o kitassato com mármore (Figura 4).

2.2.2. Isomerização do ME

As reações foram realizadas pela adição do catalisador $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (0,001 g) a uma solução de 10 mL de clorofórmio contendo ME (0,0189 mL). A mistura permaneceu em banho de óleo sob agitação constante por 24h. A proporção catalisador:ME adotada foi de 1:100 mol. O balão de reação foi conectado a um condensador de bola com fluxo de água gelada. As reações foram realizadas a 25, 50 e 75 °C. Ao final do tempo estipulado, foram adicionadas 3 gotas de etil-vinil-éter, que atua como terminador da reação. ME e etil-vinil-éter são Aldrich. ME tem 98 % de pureza.

2.2.3. Caracterização dos produtos da isomerização por CG-EM

As análises de CG-EM dos produtos sintetizados foram conduzidas usando um aparelho GCMS-QP2010 - Shimadzu, em uma coluna RTX®-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm). A temperatura iniciou-se em 80 °C e aumentou até 100 °C. Foram realizadas duas rampas de aquecimento: na primeira, a temperatura de 10 °C foi mantida por 1 min; na segunda, a temperatura aumentava 4 °C min^{-1} durante 10 min, até chegar a 250 °C.

A análise ocorreu por 60 min, com tempo de corte do solvente em 2,5 min e com fluxo de coluna total de 1,0 mL min^{-1} e a razão split de 1,0. O espectrômetro de massas é acoplado à cromatografia gasosa, e as moléculas fragmentadas são detectadas pelo equipamento Shimadzu GCMS-QP2010, entrando na fonte de ionização por ionização por elétrons com energia cinética de 70 eV.

Os rendimentos dos produtos foram analisados a partir da integração relativa dos sinais no cromatograma. O somatório das áreas de todos os picos do cromatograma foi atribuído como 100 %. Foram aferidas as áreas de cada pico individualmente, e aferida a porcentagem em relação ao total.

3. Resultados e Discussão

Na Figura 5 estão apresentados os perfis cromatográficos do ME puro após 24 h sob agitação a 50 °C, e os resultados dos ensaios de isomerização pelo mesmo tempo, nas temperaturas de 25, 50 e 75 °C, com razão catalisador:ME de 1:100 mol. Todos aconteceram em atmosfera de $\text{CO}_{2(g)}$, inclusive o padrão ME puro.



Esquema 2. Equação química da formação de $\text{CO}_{2(g)}$ a partir de $\text{CaCO}_{3(s)}$

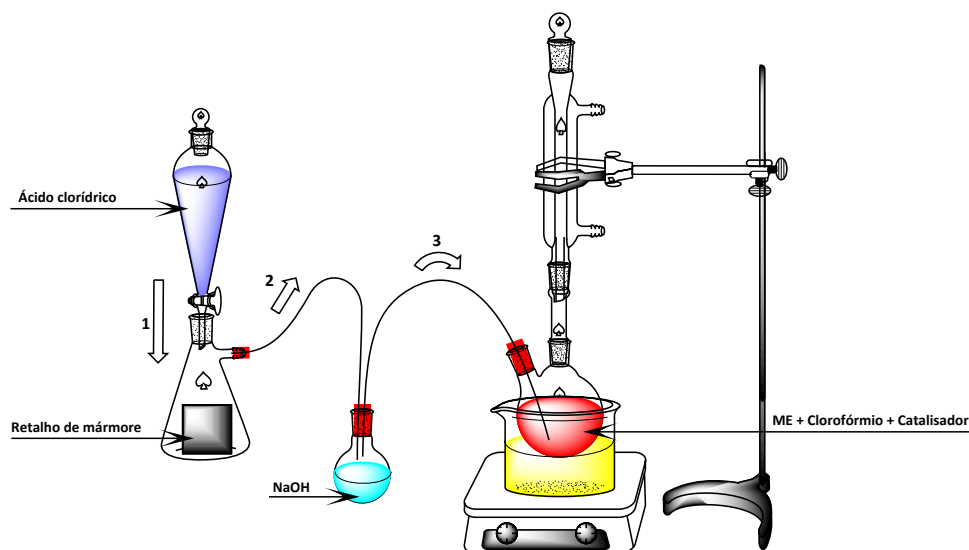


Figura 4. Ilustração do processo de purga completo no sistema de síntese

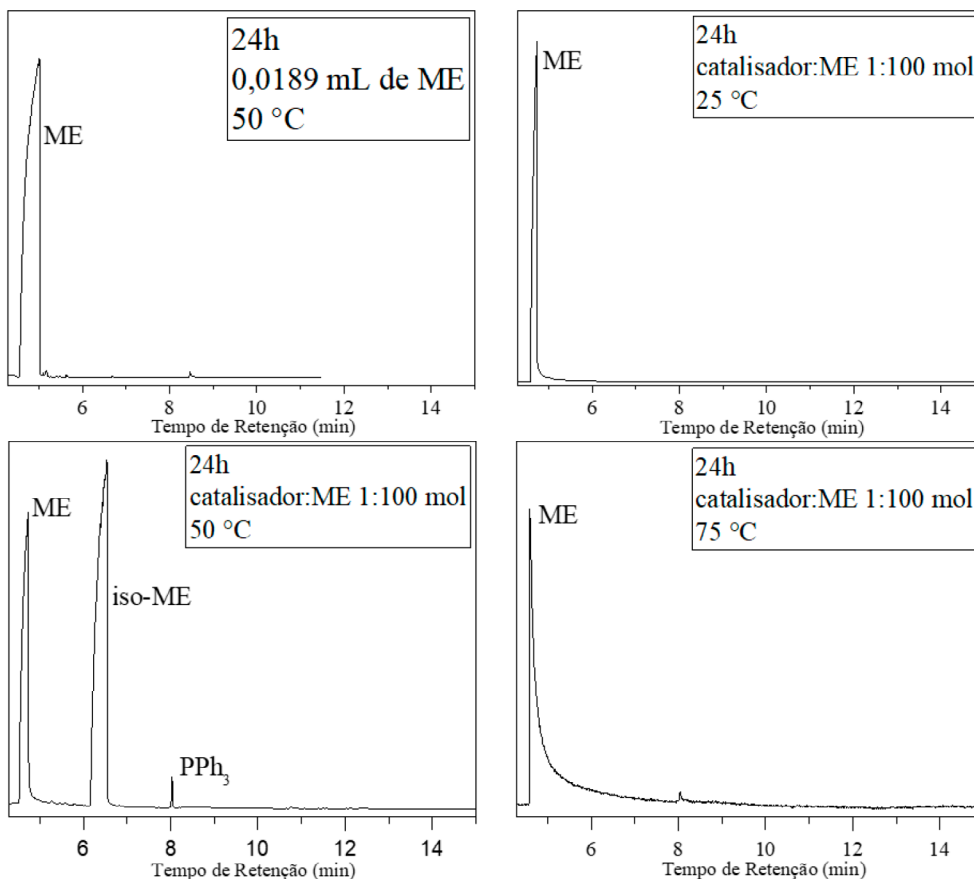


Figura 5. Cromatogramas do padrão do ME na ausência e presença do catalisador após 24 h em atmosfera de CO₂, a diferentes temperaturas

ME apresentou pico com tempo de retenção centrado em 4,7 min. Na presença de catalisador a 25 e a 75 °C, o perfil cromatográfico do ME puro permanece constante.

Com adição de [RuCl₂(PPh₃)₃] a 25 °C, observa-se apenas a presença do composto de partida (ME). Sugerindo que não houve reação de isomerização como esperado, e o substrato não foi convertido ao produto desejado (Figura 5).

Já nos ensaios a 50 °C, notou-se conversão de ME à iso-ME (Figura 5, Tabela 1) com pico do produto centrado em 6,5 min. A quantidade de iso-ME observada foi de cerca de 74 % da mistura, sendo 16,5 % de ME que não foi convertido. Observam-se subprodutos de possíveis reações de oxidação do próprio ME e do iso-ME com picos em tempo de retenção abaixo de 4,7 min, somando cerca de 9 % da mistura. Subprodutos similares já foram observados em outros tipos de reação com ME.²³

Racionaliza-se que, o aumento da temperatura de 25 para 50 °C levou a uma descoordenação de ligantes PPh₃ no complexo [RuCl₂(PPh₃)₃], promovendo a isomerização.

Apesar de ser um sistema de 16 elétrons e pentacoordenado, com geometria pirâmide de base quadrada, manter intacta a esfera de coordenação impediria a aproximação e coordenação do substrato olefínico. PPh₃ é um ligante muito volumoso com ângulo de cone de cerca de 145 °, causando um impedimento estérico elevado. Esta observação está de acordo com a literatura, que relaciona a labilidade das fosfinas do [RuCl₂(PPh₃)₃] ao mecanismo geral de ação catalítica por complexos metálicos.^{18,20-22, 24}

Em adição, outros tipos de reações de transformação de alcenos catalisadas pelo [RuCl₂(PPh₃)₃] e também por complexos similares, como a metátese de olefinas, também sustenta a necessidade da descoordenação de ligantes para tornar o sistema mais viável para possibilitar a coordenação do substrato.^{18,20-22, 24}

O mecanismo de isomerização é baseado na existência de um metal-hidreto (M-H) (Figura 6). Como nos estudos deste trabalho não há adição externa de H₂ de uma fonte externa, a formação do M-H deve ocorrer *in situ*, ao longo do

Tabela 1. Porcentagem de ME e iso-ME que compõem a mistura da reação de isomerização nas condições de 24 h, 50 °C e razão 1:100 mol catalisador:ME.

Tempo de Retenção (min)	Rendimento (%)	Composto
4,7	16,5	ME
6,5	74,1	ISO-ME
<4,7	9	Subprodutos

processo reacional. Por isso deve-se observar, em especial, a formação do segundo intermediário da inserção do hidreto *in situ*, dito como Intermediário A na Figura 6, que demanda um grande espaço na esfera de coordenação. Isto corrobora com o aumento da atividade em temperaturas que favorecem a saída da PPh_3 .

Os dados são satisfatórios, e é notável que um complexo de Ru(II) tão simples possa promover transformação do ME com mais de 70 % de rendimento.

A desativação do catalisador foi observada nos experimentos a 75 °C, onde nenhum produto foi notado. Uma das hipóteses possíveis é o favorecimento da formação de dímero estável do complexo precursor (Figura 7). Na literatura existem relatos de que a formação desse dímero culmina em menos labilidade do sistema²⁸. A melhor acomodação das fosfinas diminui o impedimento estérico,

onde pontes de ligantes cloros estabilizam a densidade eletrônica do centro metálico.^{18,20-24} Este dímero é menos ativo em processos catalíticos porque são menos lábeis e mais estericamente impedidos, dificultando a aproximação do substrato. Assim, torna-se claro que a aproximação e coordenação da olefina do substrato à espécie monomérica $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ pode ser anulada pela desativação do complexo ao ser dimerizado.²⁴⁻²⁸

Em uma reação com mecanismo similar ao da isomerização, a metátese de olefinas, $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e seus derivados ao substituir uma ou mais fosfinas por aminas trivalentes, são sensíveis a variações de temperatura, tempo e razão catalisador:substrato. Como uma das principais discussões dos trabalhos, a dimerização destes compostos forma produtos menos lábeis; o que dificulta todo o processo reacional.^{18,20-22,24} Existe semelhança com

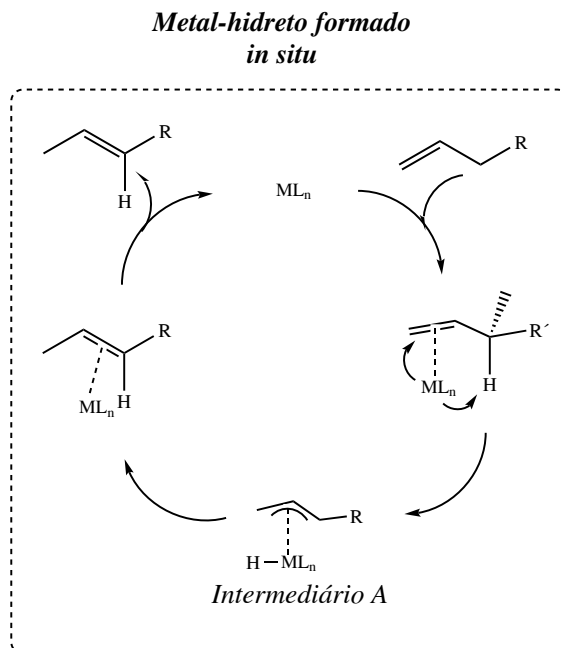


Figura 6. Mecanismo de isomerização in-situ catalisada por complexo de coordenação

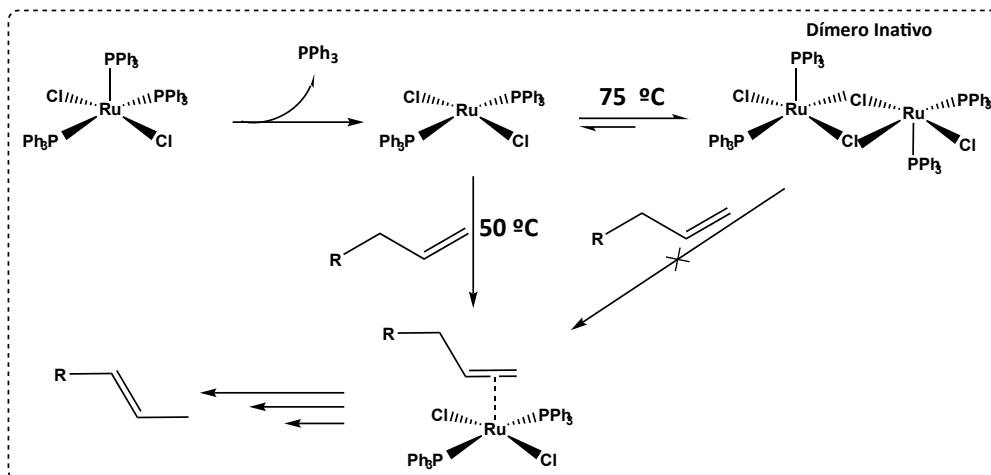


Figura 7. Esquema de formação de dímeros estáveis

o trabalho apresentado neste artigo, mesmo considerando que em metátese de olefinas existe a adição de uma fonte de carbeno para que possa ocorrer a reação.^{23,25}

Dentro desta mesma perspectiva, trabalhos semelhante disponível na literatura para metátese de olefinas do ME sob ação do catalisador de Grubbs, um importante catalisador comercial, cujo centro metálico também é o Ru(II), obteve-se alta conversão do substrato para os produtos esperados; o bis-metil-eugenol.²³⁻²⁶ No entanto, a degradação destes catalisadores para metátese de olefinas impede a formação do produto esperado e leva à síntese do iso-ME como subproduto. Nestes trabalhos a elevação da temperatura leva a formação de mais subprodutos e menos produtos esperados.

Nas reações propostas aqui, a degradação do catalisador não gera um subproduto como as reações de metátese de olefinas, mas sim a quebra total da atividade catalítica.

Um ponto importante para destaque neste artigo é a utilização do CO₂ como gás de purga do sistema de isomerização. Complexos do tipo [RuCl₂(PPh₃)₃] são sensíveis à presença de O₂ em solução, sendo oxidado prontamente. O baixo custo da geração do CO₂ a partir de retalhos de mármore relacionado à cerca de 70 % de iso-ME a 50 °C, demonstra que o sistema é robusto nestas condições. Nos ensaios sob atmosfera de ar, sem degasear o O₂ dissolvido nas soluções, não foram gerados produtos de isomerização do ME devido.

4. Conclusão

O [RuCl₂(PPh₃)₃] é um versátil catalisador para diferentes reações químicas, inclusive reações de isomerização de olefinas. No entanto, é importante destacar que as utilizações de diferentes substratos que apresentam em suas estruturas diferentes grupos funcionais resultam consequentemente em diferentes respostas à ação de iniciadores. Quando [RuCl₂(PPh₃)₃] foi aplicado como catalisador na isomerização do metil-eugenol (ME), com razão catalisador:ME de 1:100 mol a 25 °C por 24 h, nenhum produto foi formado. Neste mesmo tempo a 50 °C, observou-se 74 % de iso-ME. Na temperatura de 75 °C, não foi observado formação de nenhum composto, caracterizando um processo dependente da temperatura.

Os experimentos relatados permitem concluir que o equilíbrio existente a partir da descoordenação da PPh₃ e formação de uma espécie intermediária de 14 elétrons do tipo {RuCl₂(PPh₃)₂}, já bem estabelecida na literatura^{18,20-21,24}, é essencial para a ativação da molécula de ME. Conclui-se que isso aconteceu nos experimentos a 50 °C. No entanto, as espécies diméricas mais estáveis a partir da degradação do [RuCl₂(PPh₃)₃] impedem o processo de isomerização do ME.

Um fato notório, foi o uso pela primeira vez de uma atmosfera de CO₂ em procedimentos com complexos de metais de transição sensíveis a oxigênio molecular. Sendo assim, uma alternativa viável de realização de experimentos sem a necessidade de purgas com gases caros ou inacessíveis.

Referências Bibliográficas

1. De Vincenzi, M.; Silano, M.; Stacchinic, P.; Scaccocchio, B.; Constituents of aromatic plants: I. Methyleugenol. *Fitoterapia* **2000**, *71*, 216. [[CrossRef](#)]
2. Braga, N. P.; Ferreira, F. B.; Wadick, Y. K. J.; Sarmiento, Y. S.; Veiga Jr., V. F.; Chaves, F. C. M.; de Souza, A. C. G.; *Resumos da 61st Annual Meeting of the InterAmerican Society for Tropical Horticulture – ISTH*, Manaus, Brasil, 2015. [[Link](#)]
3. Fontenelle, R. O. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Ceará, 2008. [[Link](#)]
4. Barbosa, P. P. P.; Teixeira, J. R. M.; Melo, M. F. B.; Gusmão, Q. M. W. B.; Metil-eugenol: uma avaliação laboratorial em animais. *Revista Brasileira de Anestesiologia* **1988**, *38*, 393. [[Link](#)]
5. Queiroz, S. L.; Batista, A. A.; Isomerismo *cis-trans*: de Werner aos nossos dias, *Química Nova* **1998**, *21*, 193. [[CrossRef](#)]
6. Guo, C.-H.; Yang, D.; Liu, X.; Zhang, X.; Jiao, H.; Exploring the mechanism of alkene hydrogenation catalyzed by defined iron complex from DFT computation. *Journal of Molecular Modeling* **2019**, *25*, 61. [[CrossRef](#)]
7. Kathe, P. M.; Fleischer, I.; Palladium-Catalyzed Tandem Isomerization/Hydrothiolation of Allylarenes. *Organic Letters* **2019**, *21*, 2213. [[CrossRef](#)]
8. Zhou X.-L.; Yang, F.; Sun, H.-L.; Yin, Y.-N.; Ye, W.-T.; Zhu, R.; Cobalt-Catalyzed Intermolecular Hydrofunctionalization of Alkenes: Evidence for a Bimetallic Pathway. *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141*, 7250. [[CrossRef](#)]
9. Bhadra, M.; Kandambeth, S.; Sahoo, M. K.; Addicoat, M.; Balaraman, E.; Banerjee, R.; A Triazine Functionalized Porous Covalent Organic Framework for Photo-organocatalytic E-Z Isomerization of Olefins. *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141*, 6152. [[CrossRef](#)]
10. Wang, G.; Xie, X.; Xu, W.; Liu, Y.; Nickel-Catalyzed Highly Regioselective Hydrocyanation of Alkenes with Zn(CN)₂. *Organic Chemistry Frontiers* **2019**, *6*, 2037. [[CrossRef](#)]
11. Liu, X.; Zhang, W.; Wang, Y.; Zhang, Z.-X.; Jiao, L.; Liu, Q.; Cobalt-Catalyzed Regioselective Olefin Isomerization Under Kinetic Control. *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140*, 6873. [[CrossRef](#)]
12. Metternich, J. B.; Gilmour, R.; A Bio-Inspired, Catalytic E Z Isomerization of Activated Olefins. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 11254. [[CrossRef](#)]
13. Murugesan, K.; Bheeter, C. B.; Linnebank, P. R.; Spannenberg, A.; Reek, J. N. H.; Jagadeesh, R. V.; Beller, M.; Nickel-Catalyzed Stereodivergent Synthesis of E- and Z-Alkenes by Hydrogenation of Alkynes. *ChemSusChem* **2019**, *12*, 3363. [[CrossRef](#)]
14. Sousa, D. A.; Meneses, P. S.; Gois, P. D. S.; Silva, E. A.; Carvalho-Jr, V. P.; Lima-Neto, B. S.; Sá, J. L. S. Application of Amine-based Ru Compounds in the Olefin Metathesis of Methyl Eugenol: A Comparison with Grubbs Catalysts. *Letters in Organic Chemistry* **2020**, *17*, 596. [[CrossRef](#)]
15. Moya, S. A.; *Fundamentos Y Aplicaciones de la Catálisis Homogênea*, 1a. ed., Universidad de Zaragoza: Zaragoza, 2000.
16. Behr, A.; Neubert, P.; *Applied Homogeneous Catalysis*, Wiley: New York, 2012.

17. Santiago, M. O.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de São Carlos, 2004. [[Link](#)]
18. Jiménez, L. M. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidad Nacional de Colombia, 2012. [[Link](#)]
19. Rivera, A. B., Aragón-Muriel, A.; Hidroformilación homogénea de estragol empleando complejos de rutenio(II) con ligandos trifenilfosfina y aminopiridina. *Revista de Investigaciones Universidad del Quindío* **2013**, *24*, 59. [[Link](#)]
20. Sá, J. L. S.; Vieira, L. H.; Nascimento, E. S. P.; Lima-Neto, B. S.; The influence of perhydroazepine and piperidine as further ancillary ligands on Ru- PPh_3 -based catalysts for ROMP of norbornene and norbornadiene. *Applied Catalysis A: General* **2010**, *374*, 194. [[CrossRef](#)]
21. Yang, W.; Cheng, H.; Zhang, B.; Li, Y.; Liu, T.; Lan, M.; Yu, Y.; Zhang, C.; Lin, W.; Fujita, S.-I.; Arai, M.; Zhao, F.; Hydrogenation of levulinic acid by $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ in supercritical CO_2 : the significance of structural changes of Ru complexes via interaction with CO_2 , *Green Chemistry* **2016**, *18*, 3370. [[CrossRef](#)]
22. Matos, J. M. E.; Lima-Neto, B. S.; Piperidine as ancillary ligand in the novel $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidine})]$ complex for metathesis polymerization of norbornene and norbornadiene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, *222*, 81. [[CrossRef](#)]
23. Sá, J. L. S.; Vieira, L. H.; Nascimento, E. S. P.; Lima-Neto, B. S.; The influence of perhydroazepine and piperidine as further ancillary ligands on Ru- PPh_3 -based catalysts for ROMP of norbornene and norbornadiene. *Applied Catalysis* **2010**, *374*, 194. [[CrossRef](#)]
24. Sá, J. L. S.; Nascimento, E. S. P.; Fonseca, L. R.; Lima-Neto, B. S.; Ring opening metathesis copolymerization of norbornene with norbornadiene from solutions with different mole fractions of the comonomers catalyzed by Ru-amine complexes. *Journal of Applied Polymer Science* **2013**, *127*, 3578. [[CrossRef](#)]
25. Sousa, D. A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual do Piauí, 2018. [[Link](#)]
26. Fonseca, L. R.; Nascimento, E. S. P.; Sá, J. L. S.; Lima-Neto, B. S.; The ring size of cyclic amines as a relevant feature in the activity of Ru-based complexes for ROMP. *New Journal of Chemistry* **2015**, *39*, 4063. [[CrossRef](#)]
27. Vieira, V. B.; da Silva, E. A.; Carvalho Junior, V. P.; Lima-Neto, B. S.; Sá, J. L. S.; Influência do impedimento estérico de ligantes ancilares em complexos a base de Ru aplicados em metáteses do álcool e acetato cinamílicos. *Química Nova* **2020**, *43*, 24. [[CrossRef](#)]
28. Armit, P. W.; Boyd, A. S. F.; Stephenson, T. A.; Synthesis and rearrangement reactions of dihalogenotris- and dihalogenotetrakis-(tertiary phosphine)ruthenium(II) compounds. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1975**, 1663. [[CrossRef](#)]