**Reações de condensação do β-citronelal catalisadas por H4PMo11VO40**

**Márcio José da Silva1, Cláudio Junior Andrade Ribeiro2, Alana Alves Rodrigues1, Gustavo Rodrigues de Souza3**

*\*Márcio José da Silva. silvamj2003@ufv.br*

*1Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Avenida P. H. Rolfs, Viçosa, Minas Gerais 36570-000, Brasil.*

*2Departamento de Química, Instituto Federal de Educação, Ciência e tecnologia de Minas Gerais, Avenida Primeiro de Junho, 1043, São João Evangelista, Minas Gerais, 39705-000, Brasil.*

*3Departamento de Química e Física, Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, Brasil.*

Resumo/Abstract

RESUMO - Neste trabalho, foram sintetizados ácidos fosfomolíbdicos modificados com vanádio de fórmula geral H3+nPMo12-nVnO40 (n = 0,1, 2 e 3), os quais foram utilizados como catalisadores na acetalização do β-citronelal, um aldeído terpênico de origem natural, com álcoois alquílicos. O foco inicial foi avaliar como a quantidade de vanádio impacta a atividade catalítica dos ácidos fosfomolíbdicos e tentar relacionar esse efeito com suas propriedades estruturais. O ácido fosfomolíbdico monossubstituído por vanádio foi o mais ativo e seletivo para a formação de dimetil acetal β-citronelal. Foram investigados os efeitos das principais variáveis da reação tais como o tempo, temperatura, quantidade de catalisador, tipo de álcool e quantidade de vanádio na conversão e seletividade das reações. Nas reações com álcool metílico, apenas o acetal foi formado, diferentemente, na presença de outros álcoois, foram obtidos éteres como produtos secundários. A maior atividade de H4PMo11VO40 foi atribuída à sua maior força de acidez de Brønsted, conforme demonstrado pelas medições de acidez e análises de espectroscopia no infravermelho. Esse catalisador tem vantagens sobre os catalisadores tradicionais de ácidos minerais líquidos, além de fornecer uma rota alternativa para sintetizar acetais de aldeídos terpênicos.

*Palavras-chave: Citronelal, acetal, Keggin, éter, catálise.*

ABSTRACT - In this work, vanadium replaced molybdenum atoms generating catalysts with general formulae H3+nPMo12-nVnO40 (n = 0,1,2 and 3), which were used in the acetalization of alkyl alcohols with terpene aldehyde. The initial focus was evaluating how the vanadium load impact the catalytic activity of phosphomolybdic acids and trying to link this effect with their structural properties. The vanadium monosubstituted phosphomolybdic acid was the most active and selective toward the formation of β-citronellyl acetal. The effects of the main reaction variables such as time, temperature, catalyst load, type of alcohol, and vanadium load on conversion and selectivity of the reactions were investigated. While in methyl alcohol, only acetal was formed, in the presence of other alkyl alcohols, terpene ethers (geranyl and β-citronellyl) were also obtained. The higher activity of H4PMo11VO40 was attributed to the higher Brønsted acidity strength, as demonstrated by acidity measurements and infrared spectroscopy analysis. This catalyst has advantages over traditional liquid mineral acid catalysts and provides an alternative route to synthesize acetal and terpene ethers.

.*Keywords: Citronellal, acetal, Keggin, ether, catalysis.*

Introdução

O β-citronelal é uma matéria-prima renovável, que tem sido amplamente utilizada para produzir isômeros de isopulegol e mentol, que são de interesse para várias indústrias, através de reações de hidrogenação e ciclização (1,2). Derivados do β-citronelal são importantes em síntese orgânica, porque servem de partida para a síntese de produtos de química fina, tais como fragrâncias, fármacos e aditivos alimentares (3-5).

Reações de condensação tem sido usadas como rotas sintéticas para transformação de biomassa em produtos mais valorizados. Elas são métodos viáveis para utilização de álcoois, aldeídos, e cetonas de origem renovável como moléculas plataformas. Estes compostos têm estruturas, funcionalidades, e propriedades físicas diversificadas que permitem sua aplicação como produtos de química fina (6,7). A acetalização é uma das reações de condensação mais utilizadas para proteger grupos carbonílicos em de aldeídos e cetonas, o que é uma etapa importante em várias rotas de sínteses orgânicas (8-12).

A síntese de acetais é normalmente catalisada por ácidos líquidos típicos (HCl, H2SO4), no entanto, embora baratos, estes ácidos são corrosivos e difíceis de reutilizar, além de requererem etapas de neutralização que resultam na geração de efluentes e resíduos (13, 14). Uma alternativa aos catalisadores homogêneos tradicionais, é o uso de catalisadores sólidos (i.e., MCM-41, K-10 argila, MoO3/ SiO2, zeólitas) (14-16). Zeólitas e o MOFs (redes metalo-orgânicas) têm sido utilizados como catalisadores sólidos em reações para converter álcoois terpênicos e aldeídos em fragrâncias e perfumes (17). No entanto, tais catalisadores não foram empregados em reações de acetalização de aldeídos terpênicos como β-citronelal. Embora vários processos para hidrogenação ou ciclização deste substrato tenham sido desenvolvidos, seu uso em reações de acetalização ainda é pouco abordada (18, 19).

Recentemente, os heteropoliácidos de Keggin (HPAs) têm sido usados com sucesso como catalisadores nas reações de acetalização de aldeídos renováveis como o furfural (20, 21). HPAs são clusters que contêm pontes de átomos de oxigênio com átomos metais de transição com alto estado de oxidação, tais como V5+, Mo6+ e ou W6+ (22-23). Essa classe de compostos tem recebido atenção especial devida à sua versatilidade em catálise (24, 25). Sua estrutura pode ser facilmente modificada, melhorando assim, sua eficiência catalítica. HPAs podem ser convertidos em sais metálicos lacunares, os quais podem ser dopados com cátion metálico ou ainda, ter um ou mais de cátion adenda do heteropoliânion (W+6, Mo+6) trocado por cátions de (V+5) (26-29).

Neste trabalho, foi investigado como a força da acidez de Brønsted e a quantidade de vanádio podem afetar a atividade catalítica do ácido fosfomolíbdico em reações de acetalização β-citronelal com álcoois alquílicos. Foram sintetizados e avaliados ácidos fosfomolíbdico dopados com vanádio, com fórmula geral H3+n PMo12-nVnO40 (n = 0, 1, 2 e 3).

Experimental

Os solventes e reagentes foram obtidos de fontes comerciais. Todos os álcoois, ácidos, β-citronelal e óxidos e sais metálicos foram adquiridos da Sigma-Aldrich com pureza mínima de 99 % p/p.

***Preparação dos catalisadores***

Os ácidos sólidos foram sintetizados de acordo com adaptações da literatura (30-32). Para sintetizar o H4PMo11VO40, 3,16 g de MoO3 e 0,18 g de V2O5 foram dissolvidos em 200,0 mL de água e aquecidos até 363 K. Então, 130,0 μL de H3PO4 foram lentamente adicionados e a solução foi refluxada por 6 h. Para sintetizar o H5PMo10V2O40, 3,7 g de MoO3 e 1,5 g de NaVO3 foram dissolvidos em 200,0 mL de água e aquecidos até 363 K, seguidos pela adição lenta de 170,0μL de H3PO4 e refluxo por 6 h. Para sintetizar o ácido H6PMo9V3O40, 0,14 g de Na2HPO4, 0,73 g de NaVO3 e 0,50 mL de HCl foram dissolvidos em 200,0 mL. Em seguida, 100,0 mL de solução aquosa de Na2MO4 (1,09 g) e 1,7 mL de HCl foram adicionados ao meio reacional. O sistema foi mantido sob refluxo a 363 K por 6,0 h. Os ácidos sólidos foram obtidos após evaporação do solvente, recristalizados, e secos a 373 K por 6,0 h.

***Caracterização físico-química dos catalisadores***

Os ácidos fosfomolíbdicos dopados com vanádio foram sintetizados e caracterizados em dois trabalhos anteriores publicados pelo grupo (30, 33, 34). Porém, tais trabalhos envolveram outros processos catalíticos diferentes dos abordados aqui. Foram realizadas análises de difração de raios-X em pó, análises de espectroscopias na região do infravermelho, Raman, e UV-Vis, análises térmicas, de microscopia de varredura eletrônica e energia dispersiva de raios-X (33,34). Além disso, tiveram sua força ácida avaliada usando titulação potenciométrica com *n*-nutilamina, conforme descrito por Pizzio et al, utilizando-se um eletrodo de vidro com potenciômetro, pHmetro Bell modelo W3B [35].

Como usaremos resultados experimentais de titulação e infravermelho, tais análises estão descritas mais detalhadamente. A força ácida de cada material foi avaliada a partir de solução preparada por 50,0 mg do sólido em 30,0 mL de CH3CN, mantida sob agitação por 3 h a temperatura ambiente. A titulação foi realizada adicionando-se frações de 200 μL de solução de *n*-butilamina (0,025 molL-1) em CH3CN, medindo-se o potencial após cada adição. As análises de infravermelho foram realizadas em um espectrômetro Varian 660-IR (400-4000 cm-1). A região foi expandida de 400-1700 cm-1 para identificar as bandas típicas dos ânions de Keggin. Em cada análise foi utilizada uma massa equivalente a 2,0 mg de amostra. Dessa forma, consideramos ser desnecessária a reprodução de todos os dados, mas utilizaremos algumas informações quando indispensáveis para justificar os resultados experimentais obtidos.

***Identificação dos produtos***

Os principais produtos da reação foram identificados em um cromatógrafo a gás Shimadzu GC-2010 acoplado a um espectrômetro de massa MS-QP 2010 (impacto eletrônico 70 eV, faixa de varredura de m/z 50-450).

***Testes catalíticos***

Os testes catalíticos foram realizados em um balão de vidro de três vias (25,0 mL), equipado com condensador de refluxo e septo de amostragem. As reações foram agitadas magneticamente. Tipicamente, β-citronelal (2,77 mmol) foi dissolvido em CH3OH (10,0 mL) e mantido a 298 K. Após a adição do catalisador (0,10 mol %), a reação foi iniciada e monitorada durante 3 h, coletando-se periodicamente alíquotas, e analisando-as em cromatógrafo a gás (Shimadzu 2010, FID), equipado com uma coluna capilar Carbowax 20 M (30 x 0,25 x 0,25 mm). O perfil de temperatura foi 353 K (3 min), taxa de aquecimento (10 K min−1) até 513 K. As temperaturas do injetor e do detector foram 523 K e 553 K, respectivamente.

A conversão do substrato foi determinada utilizando-se a curva analítica construída com o substrato. O cálculo leva em consideração a área inicial do pico de cromatografia do substrato e a área remanescente do pico de cromatografia CG dele na alíquota analisada (Equação 1). O cálculo da conversão do substrato x 100 (Equação 1)

onde Ai é a área inicial do pico de cromatografia do substrato e Ar é a área remanescente do pico de cromatografia do substrato na alíquota analisada.

A seletividade foi calculada por meio da Equação 2:

, (Equação 2)

onde Api é a área do pico de cromatografia do produto de interesse na alíquota analisada e ΣA é a soma das áreas dos picos de cromatografia de todos os produtos observados no cromatograma, corrigidas por fator adequando, quando necessário.

Resultados e Discussão

***Efeito da dopagem de vanádio sobre a força ácida dos catalisadores ácido fosfomolíbdico***

As análises de caracterização (33, 33, 34) confirmaram que a as estruturas primárias e secundárias dos ácidos fosfomolíbdicos dopados com vanádio foram preservadas após sua síntese. A força de acidez dos ácidos fosfomolíbdicos pode ser classificada de acordo com literatura, a qual sugere que de acordo com o potencial inicial do eletrodo, os sítios ácidos podem ser classificados como muito fortes (Ei > 100 mV), fortes (0 < Ei < 100 mV), fracos (-100 < Ei < 0) e muito fracos (Ei < − 100 mV) (35). O H3PMo12O40 e seus derivados contendo um ou dois cátions de vanádio apresentaram sítios ácidos muito fortes (Ei > 100 mV), enquanto o trisubstituído teve sitios ácidos fracos (0 mV > Ei >- 100 mV).

O H4PMo11VO40 foi o mais forte ácido de todos, superando inclusive o H3PMo12O40 (Figura 1). Esse resultado está de acordo com os trabalhos de Serwicka *et* *al*. Estes autores concluíram que tais catalisadores possuem, principalmente, sítios ácidos de Brønsted (36).

**Figura 1.** Curvas de titulação potenciométrica com *n*-butilamina do ácido fosfomolíbdico e seus derivados substituídos com vanádio

Vilabrille *et* *al*. demonstram que a troca de um mol de Mo6+ com um mol de V+5 no heteropoliânion de Keggin modifica a carga dos átomos de oxigênios terminais, resultando no enfraquecimento das ligações P-Oa, conforme Figura 2, e suas interações com os cátions di-hidrônio (ou seja, H5O2+) (37), aumentando assim sua acidez.



**Figura 2.** Espectros de Infravermelho dos ácido fosfomolíbdico e seus derivados substituídos com vanádio.

Ainda na Figura 2, é possível notar que o aumento da quantidade de vanádio na dopagem provoca redução da força ácida dos ácidos. Pode ser visto que a frequência da banda atribuída a vibração das ligações O-H no cátion di-hidrônio (próximo a 1600 cm-1) é menor para o H4PMo11VO40, indicando que esta ligação é mais fraca, e consequentemente ele é um ácido mais forte. Por outro lado, no ácido não dopado e nos outros com 2 ou 3 vanádios esta frequência desloca-se para um maior número de onda, indicando que a ligação se tornou mais forte, e o ácido, por consequência, mais fraco.

Villabrille *et* *al*, relacionaram esse efeito ao aumento da carga do heteropoliânion, com aumento de seu número de prótons, causando diminuição da força ácida dos ácido di e trissubstituídos (37).

***Efeito da dopagem com vanádio na conversão e seletividade de reações de acetalização β-citronelal***

A atividade dos ácidos fosfomolíbdicos dopados com vanádio foi avaliada na condensação de β-citronelal com álcool metílico seguindo condições previamente descritas na literatura (34).

**Figura 3.** Curvas cinéticas das reações de condensação β-citronelal catalisada por ácidos fosfomolíbdicos com e sem vanádio.a

aCondições de reação: β-citronelal (2,77 mmol), tolueno (padrão interno), catalisador (0,10 mol %), temperatura (298 K), CH3OH (10,0 mL).

O ácido H4PMo11V1O40 foi o catalisador mais ativo na conversão do substrato (Figura 3) e mais seletivo para a formação do único produto detectado nas reações, dimetil acetal β-citronelal (Figura 4). Os oligômeros, que são produtos com alto peso molar formados em condições ácidas, não são detectáveis por meio de análise de CG, no entanto, foram quantificados por meio do balanço de massa da reação.

****A tendência observada na eficiência dos catalisadores foi H4PMo11V1O40  > H5PMo10V2O40  > > > H6PMo9V3O40. Isto sugere que a força ácida dos catalisadores desempenha função importante nessas reações. Medidas de potencial inicial do eletrodo na Figura 1 e os espectros no infravermelho na Figura 2 sustentam esta conclusão.

**Figura 4.** Efeito da dopagem com vanádio na atividade de catalisadores de ácido fosfomolíbdico na conversão e seletividade de produtos das reações de acetalização do β-citronelal com álcool metílico.a

aCondições de reação: β-citronelal (2,77 mmol), tolueno (padrão interno), catalisador (0,10 mol %), temperatura (298 K), CH3OH (10,0 mL), tempo (3 h).

Na Figura 4 pode-se ver que além de atingir maior conversão, o catalisador H4PMo11VO40 foi também o mais seletivo para o produto alvo (acetal).

***Efeito da Concentração de H4PMo11VO40***

O efeito da concentração do catalisador H4PMo11VO40 foi investigado, os principais resultados são exibidos na (Figura 5). O aumento da concentração do catalisador melhorou a velocidade inicial das reações, porém, as curvas cinéticas das reações com as duas maiores concentrações, acima de 0,080 mol % de catalisador, apresentaram um perfil semelhante (Figura 6). Do mesmo modo, as reações com menores concentrações de catalisador tiveram curvas com perfis similares.

Um aumento na concentração de catalisador aumentou a seletividade em relação ao dimetil acetal β-citronelal, atingindo um máximo quando 0,120 mol % foi usado (Figura 5). Isto pode ser atribuído ao aumento de número de sítios ativos disponíveis para promover a reação devido a maior concentração de catalisador.

**Figura 5**. Efeito da concentração do catalisador H4PMo11VO40 nas curvas cinéticas.a

aCondições de reação: β-citronelal (2,77 mmol), tolueno (padrão interno), catalisador (0,10 mol % de catalisador), temperatura (298 K), CH3OH (10,0 mL).

****Similarmente, o aumento da concentração do catalisador também teve um efeito positivo para seletividade da reação em relação ao acetal do citronelal (Figura 6). A formação dos oligômeros foi progressivamente reduzida com o aumento da concentração do catalisador, favorecendo a formação do acetal.

**Figura 6.** Efeito da concentração do catalisador H4PMo11VO40 nas curvas cinéticas das reações de acetalização do β-citronelal com CH3OHa.

aCondições de reação: β-citronelal (2,77 mmol), tolueno (padrão interno), catalisador (0,10 mol % de catalisador), temperatura (298 K), CH3OH (10,0 mL), tempo (3 h).

***Efeito da temperatura***

A influência da temperatura no desempenho catalítico do H4PMo11VO40 foi investigada. Para tornar este efeito mais visível, foi utilizada uma concentração de catalisador mais baixa (0,030 mol %).

Com o aumento da temperatura, as reações tornaram-se mais rápidas, devido ao maior número de colisões efetivas. Este efeito foi bem mais visível a 323 K. Por outro lado, a seletividade da reação foi aumentada quando uma temperatura mais alta foi usada (Figura 7). Os oligômeros foram formados apenas até a temperatura de 308 K. No entanto, como observado em todas as reações, o dimetil acetal β-citronelal sempre foi o principal produto.

**Figura 7.** Impacto da temperatura na conversão e seletividade das reações de acetalização do β-citronelal catalisadas por H4PMo11VO40 com CH3OH.a

aCondições de reação: β-citronelal (2,77 mmol), tolueno (padrão interno), catalisador (0,10 mol % de catalisador), temperatura (298 K), CH3OH (10,0 mL), tempo (3 h).

 Na Figura 8 estão mostradas as curvas cinéticas obtidas em reações à diferentes temperaturas.

**Figura 8.** Impacto da temperatura na conversão e seletividade das reações de acetalização do β-citronelal catalisadas por H4PMo11VO40 com CH3OH.a

aCondições de reação: β-citronelal (2,77 mmol), tolueno (padrão interno), catalisador (0,10 mol % de catalisador), temperatura (298 K), CH3OH (10,0 mL), tempo (3 h).

Percebe-se claramente que embora as conversões finais tenham sido próximas, as velocidades iniciais foram sendo gradualmente aumentadas à medida que maiores temperaturas eram utilizadas.

***Efeito do tipo de álcool***

Para avaliar como os efeitos estéricos podem afetar a conversão e seletividade das reações de condensação, diferentes álcoois também foram estudados. Os principais resultados são apresentados na Figura 9.

O impedimento estereoquímico do grupo hidroxila é um aspecto chave dessas reações. Os álcoois isopropílico e isobutílico foram os menos reativos.

**Figura 9.** Efeito do álcool na conversão e seletividade das reações de acetalização β-citronelal catalisadas por H4PMo11VO40.a

aCondições de reação: β-citronelal (2,77 mmol), tolueno (padrão interno), catalisador (0,10 mol % de catalisador), temperatura (298 K), CH3OH (10,0 mL), tempo (2 h).

O tamanho da cadeia de carbônica também pode afetar a seletividade da reação. Diferentemente das reações com álcool metílico, onde apenas o acetal foi formado, em todas essas reações também foram obtidos éteres alquílicos (Esquema 1). Além de éteres alquílicos do β-citronelal, também foi obtido éteres do geranial.

|  |
| --- |
|  |

**Esquema 1.** Produtos da reação de condensação do β-citronelal catalisadas por H4PMo11 VO40 com álcoois alquílicos.

É possível supor que os alquil éteres foram formados pela eliminação de um grupo ROH do alquil acetal, o que resulta em uma ligação dupla que é isomerizada levando a um alquil éter do geraniol. Tanto quanto sabemos, esta reação não foi descrita na literatura até agora. Notavelmente, independentemente do álcool, ambos os éteres alquílicos terpênicos sempre foram obtidos.

Conclusões

Neste trabalho, foram estudadas as reações de acetalização do β-citronelal com álcoois catalisadas por ácidos fosfomolíbdicos dopados com vanádio. Dentre os três ácidos fosfomolíbdicos dopados com vanádio avaliados, o ácido H4PMo11VO40 foi o mais ativo e seletivo para o dimetil acetal β-citronelal, alcançando uma conversão quase completa e 100% de seletividade para acetal em 1,0 h de reação à temperatura ambiente.

A maior eficiência catalítica foi atribuída à maior força de acidez de Brønsted, conforme confirmado por análise de espectroscopia de infravermelho e titulação potenciométrica com n-butilamina.

Quando H3PMo12O40 é convertido em H4PMo11VO40, a ligação P-Oa no heteropoliânion de Keggin é enfraquecida, aumentando a acidez do novo próton. Quando foi utilizada maior dopagem com vanádio (H5PMo10V2O40, H6PMo9V3O40), o heteropoliânion tem sua carga negativa aumentada, resultando assim na diminuição da sua força de acidez. O efeito das principais variáveis da reação foi investigado usando-se álcool metílico como molécula modelo. Um aumento na concentração do catalisador ou na temperatura da reação acelerou a taxa de reação. Quando o escopo da reação foi estendido para outros álcoois, verificou-se que álcoois secundários foram menos reativos.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq, IFMG-SJE e da FAPEMIG (Brasil). Esse estudo foi parcialmente financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior—Brasil (CAPES)—Código Financeiro 001.

Referências

1. J. Plößer; M. Lucas; P. Claus, *J. Catal*. 2014, 320, 189-197.
2. S.P. Bhatia; D. McGinty, C.S. Letizia, A.M., *Food Chem. Toxicol.* 2008, 46, S209-S214.
3. T. Naoum.; W. Bam; J. Srai; K. S. Mukesh. *J. Clean. Prod.* **2019**, *222*, 802-822.
4. P. Gallezot, Chem. Soc. Rev. **2012**, *41*, 1538-1558,
5. E. J. Lenardão, G.V. Botteselle; F. de Azambuja; G. Perin; R. G. Jacob, *Tetraedron*, **2007**, *63*, 6671-6712.
6. L. Wu; T. Moteki; A. A. Gokhale; D. W. Flaherty; F. D. Toste, Chem. 2016, 1, 32-58.
7. L. M. Sanchez; H. J. Thomas; M. J. Climent; G. P. Romanelli; S. Iborra, Catal Rev. 2016, 58, 497-586.
8. M. J. Da Silva; N. A. Liberto; L. C. A. Leles; U. A. Pereira, *J. Mol. Catal. A* 2016, 422, 69-83.
9. J.C.A.A. Roelofs; A.J. van Dillen; K.P. de Jong, *Catal. Lett*. 2001, 74, 91-94.
10. D. M. Chaves; S. O. Ferreira; R. C. da Silva; R. Natalino; M. J. da Silva, *Energ. Fuel*, 2019, 33, 7705-7716.
11. M. J. da Silva; D. M. Chaves; S. O. Ferreira; R. C. da Silva; J. B. G. Filho; C. G. O. Bruziquesi; A. A. Al-Rabiah, Chem. Eng. Sci. 2022, 247, 116913-116929.
12. J-L. Dong; L-S-H. Yu; J-W. Xie, *ACS Omega*, 2018, 3, 4974-4985.
13. N. Hamada; K. Kazahaya; H. Shimizu; T. Sato, *Synlett*. 2004.
14. A. Corma; H. Garcia, *Chem. Rev*. **2003**, *103*, 4307-4365.
15. B. L. Wegenhart; S. Liu; M. Thom; D. Stanley; M. M. Abu-Omar, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 2524-2530.
16. S. B. Umbarkar; T. V. Kotbagi; A. V. Biradar; R. Pasricha; J. Chanale; M. K. Dongare; A-S. Mamede; C. Lancelot; E. Payen, *J. Mol. Catal. A* **2009**, *310*, 150-158.
17. H. Hartati; P. B. D. Firda; H. Bahruji; M. B. Bakar, *Flavour Fragr. J*. **2021**, *36*, 509-525.
18. H. Serafim; I. M. Fonseca; A. M. Ramos; J. Vital; J. E. Castanheiro, *Chem. Eng. J.* **2011**, *178*, 291-296.
19. O. Anaç; N. Talinli, *Bull. Soc. Chim. Belg*. **1993**, *102*, 1993.
20. M. G. Teixeira; R. Natalino; M. J. da Silva, *Catal Today*, **2020**, *344*, 143-149.
21. M. J. da Silva; P. H. A. da Silva, S. O. Ferreira, R. C. da Silva, C. G. O. Brusiquezi, *ChemSelect,* **2022**, *7*, e202104174.
22. C. B. Vilanculo; M. J. da Silva, *RSC Adv.,* **2021**, *11*, 34979-34988.
23. M. J. da Silva; N. A. Liberto, *Curr. Org. Chem.,* **2016**, *20*, 1263-1283.
24. S-S. Wang; G-Y, Yang, *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, *11*, 4893-4962.
25. X. Lopes; J. J. Carbó; C. Bo; J. M. Poblet, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 7537-7572.
26. M. J. da Silva; N. P. G. Lopes; S. O. Ferreira; R. C. da Silva; R. Natalino; D. M. Chaves; M. G. Texeira, *Chem. Papers*, **2021**, *75*, 153-168.
27. D. C. Batalha; S. O. Ferreira; R. C. da Silva; M. J. da Silva, *ChemSelect*, **2020**, *5*, 1976-1986.
28. C. B. Vilanculo; M. J. da Silva, *New J. Chem*., **2020**,*44*, 2813-2820.
29. M. J. da Silva; P. H. S. Andrade; V. F. C. Sampaio, *Catal. Lett.,* 2021*,* **151**, 2094-2106.
30. F. Jing; B. Katryniok; F. Dumeignil; E. Bordes-Richard; S. Paul, *J. Catal.,* **2014**, *309*, 121-135.
31. K. T. V. Rao; P. S. N. Rao; P. Nagaraju; P. S. S. Prasad; N. Lingaiah, *J. Mol. Catal. Chem*., **2009**, *303*, 84-89.
32. G. A. Tsigdinos; C. J. Hallada, *Inorg. Chem.* **1968**, *7, 3*, 437-441.
33. C. B. Vilanculo; M. J. da Silva; A. A. Rodrigues; S. O. Ferreira; R. C. da Silva, *RSC Adv*., **2021**, *11*, 24072-24085.
34. M. J. da Silva; C. J. A. Ribeiro; C. B. Vilanculo, *Catal*. *Lett*. **2022.**
35. L. R. Pizzio, P.G. Vázquez; C.Y. Cáceres, C. Y.; M.N. Blanco *Appl. Catal. A*, **2003**, *256*, 125-139.
36. L. R. Pizzio; M. N. Blanco, *Microporor Mesopor Mater,* **2007**, *103*, 40-47.
37. E. M. Serwicka; K. Bruckman; J. Haber; E. A. Paukshtis; E. N. Yurchenko, *App. Catal. A,* **1991**, *73*, 153-163.
38. P. Villabrille; G. Romanelli; P. Vázquez; C. Cáceres, *App. Catal. A,* **2004**, *270*, 101-111.