

ACILAÇÃO DE FRIEDEL-CRAFTS DO 2-METOXINAFTALENO USANDO O ÁCIDO DODECAFOSFOTÚNGSTICO SUPORTADO EM SÍLICA (HPW/SiO₂) COMO CATALISADOR E ACETONITRILA COMO SOLVENTE

Gil Luciano Guedes dos Santos*, Creuza Souza Silva e Luiz Augusto Martins Cardoso

Departamento de Química e Exatas, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Av. José Moreira Sobrinho, s/n, 45206-190 Jequié - BA, Brasil

Recebido em 4/12/08; aceito em 1/6/09; publicado na web em 25/11/09

FRIEDEL-CRAFTS ACYLATION OF THE 2-METHOXYNAPHTHALENE USING THE SILICA-SUPPORTED DODECATUNGSTOPHOSPHORIC ACID (HPW/SiO₂) AS CATALYST AND ACETONITRILE AS SOLVENT. The synthesis of fine chemicals intermediates using Friedel-Crafts acylation is one of the most important methods in chemical technology. In this work, the acylation of 2-methoxynaphthalene with acetic anhydride using a silica-supported dodecatungstophosphoric acid catalyst (HPW/SiO₂) and acetonitrile as solvent was studied, showing that this reaction is a feasible alternative to produce intermediaries to replace the current methods of production. The reactions using acetonitrile solvent showed yields greater than or equal to the reactions using traditional solvents such as nitrobenzene and dichloroethane. Finally, the modified Eley-Rideal mechanism was proposed to elucidate the experimental data obtained.

Keywords: Friedel-Crafts acylation; silica-supported dodecatungstophosphoric acid; modified Eley-Rideal mechanism.

INTRODUÇÃO

Como novo paradigma da produção de derivados químicos, o conceito de Química Verde norteia as ações atuais, exigindo a substituição dos processos de produção tradicionais por processos limpos e mais econômicos. Assim, a indústria química está assimilando esse conceito de forma gradativa. O setor químico contribui com impactos ambientais sérios, sobretudo quanto à poluição do ar, água e solo, relacionados aos resíduos industriais e ao uso de seus produtos.¹ Esses resíduos são constituídos de metais tóxicos e de outros materiais não biodegradáveis, extremamente nocivos à saúde humana e ao meio ambiente. Tanto por razões econômicas quanto ambientais, a Química tem o comprometimento de otimizar os seus métodos de síntese, com o intuito de obter-se o produto desejado com o máximo de conversão e seletividade e com geração do mínimo de subprodutos e rejeito. Desta forma, o conceito denominado "economia atômica" foi formulado por Trost² na década de 90 e demonstra a importância de uma química limpa, dentro do conceito de mínima agressão ao meio ambiente. Neste contexto, a pesquisa de novos processos e sistemas catalíticos tem despertado bastante interesse nas comunidades científica e industrial modernas. Essa pode ser uma das propostas para solucionar o grande problema da produção desordenada de rejeitos químicos pela indústria.

Uma alternativa relativamente recente utilizada para minimizar a produção desses subprodutos foi a introdução de heteropoliácidos (HPA's) como catalisadores. Os HPA's são ácidos estáveis e ambientalmente limpos, que agem cataliticamente sobre os substratos orgânicos a serem transformados, substituindo os tradicionais ácidos inorgânicos, tais como, ácido sulfúrico, ácido fosfórico ou haletos metálicos, como AlCl₃, ZnCl₂ e BF₃, que geram muitos problemas, pois são poluentes, corrosivos e descartados durante o processo.³ A catálise por HPA's surge como uma ferramenta aliada à química ambiental e tem atraído, nos últimos anos, um grande número de pesquisadores em todo mundo. Processos químicos usando heteropolicompostos têm encontrado uma aplicação crescentemente difundida na indústria de Química Fina, particularmente na farmacêutica, por apresentarem vantagens econômicas e ambientais.⁴ Os heteropoliácidos, como ca-

talisadores, são empregados em diversos tipos de reações, tais como, acilações,⁵ alquilações,⁶ esterificações,⁷ oxidações⁸ etc. A escolha do catalisador é feita observando-se as propriedades ácida ou redox, a estabilidade térmica e a recuperação desses compostos, além das características inerentes de cada sistema reacional.

A acilação de Friedel-Crafts de compostos aromáticos é um dos caminhos mais importantes para a síntese de cetonas aromáticas, que são importantes intermediários na química fina, farmacêutica e de polímeros. Estas reações ocorrem, em geral, com substratos aromáticos, tais como, 2-metoxinaftaleno (conhecido popularmente como yarayara),⁹ fenol,¹⁰ anisol,¹¹ veratrol,¹² entre outros. Os isômeros obtidos na acilação do 2-metoxinaftaleno com anidrido acético são intermediários cetoados largamente utilizados na síntese de medicamentos, perfumes etc. Um dos produtos obtidos, o 6-acetil-2-metoxinaftaleno, é intermediário para uma importante droga anti-inflamatória, conhecida comercialmente como Naproxen,¹³ comercializado pela Syntex desde 1976.¹⁴ Por outro lado, o isômero 1-acetil-2-metoxinaftaleno é um intermediário importante em reações de fenilação.¹⁵

Vários grupos têm estudado essas reações em meio líquido heterogêneo, utilizando diversos tipos de solventes e na presença de catalisadores ácidos sólidos, tais como zeólitas,¹⁶⁻¹⁸ heteropoliácidos^{8,19} e ácidos de Lewis suportados em sólidos como uma via alternativa.²⁰ Esses estudos indicam que a acilação de Friedel-Crafts de compostos aromáticos pode ser realizada com sucesso usando estes catalisadores ácidos sólidos, no entanto, parâmetros já conhecidos, tais como, natureza do catalisador, substrato aromático e agente acilante, podem ser fatores cruciais para a performance desses catalisadores. Assim, o comportamento dessas reações tem sido estudado, observando-se variações nas proporções molares dos reagentes de partida e na utilização de solventes que apresentam potenciais riscos ao meio ambiente e à saúde humana, como nitrobenzeno e dicloroetano, ou que danifiquem os equipamentos do processo. Yadav *et al.*^{3,9} fizeram o estudo da acilação do 2-metoxinaftaleno na presença de anidrido acético variando-se o catalisador, o suporte, o solvente etc. O ácido dodecafosfotúngstico e a resina de troca iônica apresentaram atividade máxima, ao contrário das zeólitas. Solventes como nitrobenzeno, dicloroetano e dissulfeto de carbono foram usados, contudo, apresentam alta toxicidade e devem ser evitados.

Alguns prováveis mecanismos para essas reações têm sido citados

*e-mail: gilluciano@yahoo.com.br

na literatura,^{3,10} no entanto, uma abordagem mais ampla sobre o uso de acetonitrila como solvente na temperatura de refluxo, limitações difusionais e estudo do mecanismo nessas condições, pelo que sabemos, ainda não foi realizada.

O objetivo deste trabalho é investigar a acilação de Friedel-Crafts do 2-metoxinaftaleno usando o ácido dodecafosfotúngstico suportado em sílica (HPW/SiO₂) como catalisador e acetonitrila como solvente. Apresentamos contribuições a respeito do comportamento do sistema dentro dos princípios da Química Verde. Além disso, realizamos um estudo cinético e sugerimos um modelo cinético para a reação fundamentado nos dados experimentais.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparação do catalisador HPW suportado em sílica

O catalisador suportado em sílica 40% (HPW/SiO₂), foi preparado por impregnação de 60 g da sílica Aerosil 380 com 100 mL de uma solução aquosa, contendo 40 g do ácido dodecafosfotúngstico (Merck). A mistura foi deixada sob agitação por 8 h a 80 °C, para evaporação lenta da água. Após a evaporação da água, o material foi mantido a 150 °C por 2 h.

Caracterização do catalisador

A caracterização do catalisador foi realizada utilizando-se técnicas variadas. As medidas das áreas específicas foram obtidas pelo método BET. O volume de poro e a distribuição do tamanho dos poros foram avaliados usando o equipamento ASAP 2020 Micrometrics. A análise da estrutura primária do heteropoliânion Keggin foi realizada por espectroscopia UV-Vis usando um espectrofotômetro UV-Vis Cary, 50 Conc, da Varian. O suporte do catalisador sobre a sílica foi verificado por difração de raios-x (Shimadzu XRX-6000 diffractometer, com tubo de cobre, $k\alpha = 1,54051$, de -5° a 60° de 2θ) e a estrutura primária do heteropoliânion Keggin foi confirmada através do FTIR (Perkin-Elmer Spectrum BX, utilizando pastilhas de KBr numa extensão de 4000-400 cm⁻¹). A acidez foi determinada por dessorção termo-programada de n-butilamina em termo-balança (Shimadzu TG-50): As amostras foram submetidas a um tratamento térmico a 300 °C, por 3 h, com purga de nitrogênio (30 mL min⁻¹), seguido de resfriamento até 95 °C. Promoveu-se, então, a saturação da superfície do material, com vapor de n-butilamina (60 °C no saturador) por 1 h. Após este período, a temperatura foi diminuída para 25 °C e foi mantido um fluxo de nitrogênio por mais 30 min, para retirar a n-butilamina fisissorvida. Finalmente, o material foi submetido à dessorção termo-programada, com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min, até 700 °C.

Reações catalíticas

As reações de acilação foram conduzidas em bateladas utilizando um reator de fundo redondo, 125 mL Pyrex conectado a um condensador de refluxo. As reações foram realizadas sob agitação magnética (700 rpm) usando acetonitrila, nitrobenzeno e dicloroetano como solventes e a temperaturas controladas (60, 70 e 82 °C). A mistura dos reagentes foi aquecida até a temperatura desejada e então o catalisador foi adicionado tendo sido ativado previamente a 120 °C por 1 h. Amostras de 0,1 mL foram coletadas periodicamente usando um conta-gotas. Em seguida, foram diluídos em 1 mL de acetonitrila e analisados por cromatografia gasosa (CG) Varian 3800 com coluna capilar HP-1 30 m e detector FID. Um branco da reação foi conduzido por 160 min usando 2-metoxinaftaleno, anidrido acético, acetonitrila e sílica, sob condições similares às das reações

catalíticas e nenhuma conversão foi detectada. A conversão (X) foi definida como o percentual de 2-metoxinaftaleno convertido em produto, expresso pela Equação 1:

$$X = (1 - x_{MN}) \cdot 100 \quad (1)$$

onde x_{MN} é a fração molar do 2-metoxinaftaleno na mistura reacional.

Separação e identificação dos produtos

Para separar os produtos, uma reação foi conduzida por 120 min nas condições padrões descritas anteriormente. Após esse período, o catalisador foi removido por filtração e o filtrado foi misturado com benzeno e água para remover o anidrido acético presente na fase aquosa. Depois que a fase orgânica foi separada, o benzeno foi removido por evaporação em uma capela por 3 h, restando apenas um extrato contendo os produtos da reação. A esse extrato foram adicionados hexano e acetato de etila na proporção 8:2 para eluir e separar os produtos através de cromatografia em camada delgada (CCD). Após a eluição, os produtos foram extraídos da sílica usando-se dicloroetano como solvente. Em seguida, a fase contendo os produtos foi filtrada a vácuo e concentrada em um evaporador rotatório. A confirmação dos produtos 1-acetil-2-metoxinaftaleno e 6-acetil-2-metoxinaftaleno foi feita por CGMS, H¹ RMN e por comparação com padrões.

Reutilização do catalisador

Testes de reutilização e verificação de lixiviação da fase ativa do catalisador

Para o teste de reutilização, foram utilizadas as condições padrões citadas anteriormente e, após a primeira corrida, o catalisador foi removido por filtração e lavado sob refluxo com diclorometano (CH₂Cl₂). Em seguida foi seco a 120 °C por 1 h e pesado. O catalisador recuperado foi reutilizado usando-se quantidades proporcionais do substrato e do solvente. Na verificação da lixiviação da fase ativa do catalisador, adicionou-se o 2-metoxinaftaleno (substrato) à fase líquida obtida após filtração do catalisador suportado, após tratamento com acetonitrila e anidrido acético por 500 min e velocidade de agitação de 700 rpm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do catalisador

A área superficial BET, o volume e o diâmetro de poro e o número de sítios ácidos do heteropoliácido, da sílica e do HPW/SiO₂ são mostradas na Tabela 1. O HPW mássico possui área superficial muito baixa, tipicamente 1-10 m² g⁻¹, assim como o baixo volume e diâmetro de poro.^{21,22} Como esperado, a sílica aerosil utilizada como suporte proporcionou um aumento considerável da área superficial do HPW, de 3,4 para 233 m² g⁻¹, fato também observado por Kaur *et al.*²³ O HPW apresenta um número de sítios ácidos maior que o HPW/SiO₂, entretanto, as reações de acilação do 2-metoxinaftaleno na presença do catalisador HPW/SiO₂ apresentam conversões superiores às reações com HPW mássico. Certamente o aumento da área superficial devido à impregnação em sílica favorece a dispersão dos sítios ácidos sobre a superfície do catalisador e, consequentemente, aumenta a conversão.

Na Figura 1S (material suplementar) observam-se os espectros de absorção no infravermelho do HPW mássico, do HPW suportado em sílica a 40% (m/m) e da sílica. No espectro (a) são observadas as quatro bandas de absorção características da estrutura primária do ácido dodecafosfotúngstico a aproximadamente 1082 cm⁻¹ devidas ao estiramento P-O, 985 cm⁻¹ devida ao estiramento W=O e duas bandas (894 e 804 cm⁻¹) atribuídas a estiramentos dos oxigênios-

ponte W–O–W. A principal banda de absorção da sílica sobrepõe-se ao estiramento P–O do ânion Keggin no catalisador suportado (espectro (b)), porém, podem ser vistas as bandas a 985 e 894 cm^{-1} no catalisador suportado, indicando a presença da estrutura primária do ácido dodecafosfotúngstico adsorvido.

Tabela 1. Área superficial, volume de poro, diâmetro de poro e número de sítios ácidos da sílica, HPW e HPW/SiO₂

	Área BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume de poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Diâmetro de poro (Å)	Sítios ácidos (mmol g^{-1})
Sílica	392	0,74	64,2	-
HPW	3,4	0,01	68	0,91
40% HPW/SiO ₂	233	0,39	164	0,35

A Figura 2S (material suplementar) mostra o difratograma da sílica, do HPW mássico e do HPW suportado 40% em sílica. No difratograma do HPW mássico verificam-se planos de difração dos cristais do HPW, cuja indexação foi feita para um sistema cúbico, sendo que as características apresentadas indicam um sistema cúbico de corpo centrado.²⁴ O difratograma da sílica não exibiu picos de difração característicos. A análise do difratograma do HPW suportado, por sua vez, mostrou um difratograma típico de um sólido amorfo, provavelmente devido à dispersão (talvez em monocamadas) do HPW na superfície da sílica em função do processo de impregnação, porém, sendo detectada, neste material, a presença de ânions Keggin, através do FTIR. Dias *et al.*²⁵ reportaram que o aumento da porcentagem de HPW sobre a sílica tornaria os picos não somente mais evidentes como também mais intensos. Entretanto, com base no difratograma do HPW suportado verificamos que esse fenômeno não foi aparentemente observado no DRX realizado.

No espectro UV-Vis do HPW mássico mostrado na Figura 3S (material suplementar), foram observadas duas bandas de absorção: uma a aproximadamente 220 nm atribuída à transferência de carga ligante → metal (oxigênio terminal duplamente ligado → W) e outra banda mais larga a 265 nm devido à transferência de carga ligante → metal (oxigênio-ponte → W). Essas duas bandas são típicas da estrutura primária dos heteropolíácidos Keggin, variando de acordo com o metal constituinte do cluster óxido.²⁶⁻²⁹ Desta forma, a espectroscopia UV-Vis tem se constituído numa técnica importante e simples para a caracterização, estudo de estrutura e quantificação dos heteropolíácidos Keggin.

Atividade catalítica

A atividade catalítica foi investigada observando-se inicialmente o efeito da proporção molar entre os reagentes nas velocidades iniciais e nas conversões. Inicialmente, variamos a concentração do anidrido acético de 0,115 até 0,690 mol L^{-1} , usando-se 0,25 g do catalisador na temperatura de 82 °C e acetonitrila como solvente mantendo-se a concentração do 2-metoxinaftaleno em 0,115 mol L^{-1} . Em seguida, variamos a concentração molar do 2-metoxinaftaleno de 0,460 até 2,76 mol L^{-1} , usando-se 0,25 g do catalisador, 82 °C e acetonitrila como solvente mantendo-se a concentração de anidrido acético em 0,460 mol L^{-1} . As velocidades iniciais das reações foram determinadas a partir da diferenciação dos perfis de conversão em função do tempo, extrapolando-se até o tempo zero. Como pode ser visto na Figura 1 com o aumento da concentração de anidrido, alterando-se a razão (anidrido acético:2-metoxinaftaleno), a velocidade inicial da reação aumentou, atingindo-se um patamar a partir da concentração de 0,460 mol L^{-1} de anidrido acético mantendo-se a concentração de 2-metoxinaftaleno constante em 0,115 mol L^{-1} . Comportamento semelhante foi observado com a variação da concentração do 2-metoxinaftaleno,

mantendo-se a concentração de anidrido acético em 0,460 mol L^{-1} . Na Figura 2, observou-se também que a velocidade aumentou com o aumento da concentração de 2-metoxinaftaleno, aparecendo um patamar a partir de 1,840 mol L^{-1} de 2-metoxinaftaleno.

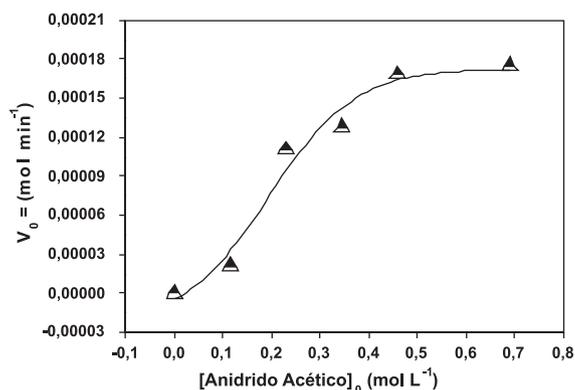


Figura 1. Velocidade inicial em função da concentração de anidrido acético. Condições: 2-metoxinaftaleno = 0,115 mol L^{-1} , acetonitrila = 10 mL, HPW/SiO₂ = 0,25 g, temperatura = 82 °C, velocidade de agitação = 700 rpm

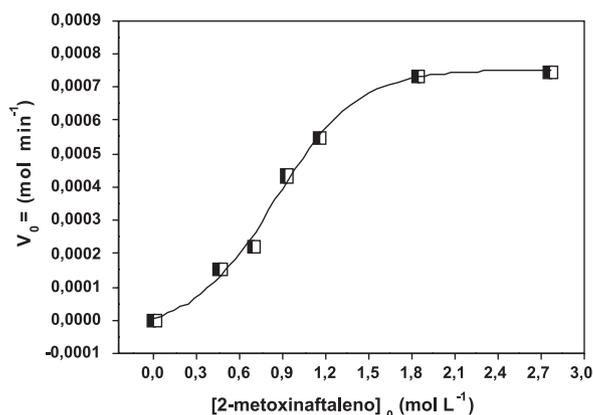


Figura 2. Velocidade inicial em função da concentração de 2-metoxinaftaleno. Condições: anidrido acético = 0,460 mol L^{-1} , acetonitrila = 10 mL, HPW/SiO₂ = 0,25 g, temperatura = 82 °C, velocidade de agitação = 700 rpm

A invariabilidade da velocidade inicial em função da concentração de um dos reagentes indica que, a partir da concentração limiar, a reação se torna de ordem zero com relação ao reagente variante.

Estudo do solvente

Influência da variação dos solventes

Os testes iniciais foram realizados com os solventes acetonitrila, dicloroetano e nitrobenzeno em excesso de anidrido acético em condições similares às apresentadas anteriormente. Os resultados indicaram que não foram observadas grandes diferenças entre os solventes usados nesses experimentos. A diferença de conversão da reação de ailação, na presença de nitrobenzeno e acetonitrila, respectivamente, não passou de 10%. O mesmo teste foi conduzido usando-se excesso de 2-metoxinaftaleno e o resultado mostrou que a conversão foi maior na presença de acetonitrila como solvente, com conversões na ordem de 80%, superando o dicloroetano e o nitrobenzeno. Assim, a acetonitrila como solvente pode possibilitar rendimentos similares ou superiores aos solventes tradicionais, sendo que do ponto de vista ambiental e da saúde humana é o mais recomendado entre os solventes estudados.³⁰⁻³³

Efeito do solvente sobre a seletividade

As acilações foram realizadas utilizando diferentes solventes mantendo-se as mesmas condições em todas as reações. Os experimentos foram conduzidos variando-se as proporções molares entre os reagentes anidrido acético e 2-metoxinaftaleno e usando-se os solventes acetonitrila, dicloroetano e nitrobenzeno. Os resultados experimentais mostraram a presença de dois isômeros nos produtos. Os solventes utilizados exerceram um efeito significativo sobre a seletividade do catalisador. A Tabela 2 mostra um resumo da seletividade após 60 min de reação.

Tabela 2. Perfil de seletividade para os isômeros 1-acetil-2-metoxinaftaleno (1-Ac-2-MN) e 6-acetil-2-metoxinaftaleno (6-Ac-2-MN). Condições: AA:MN (4:1, mol/mol); MN:AA (4:1, mol/mol). Temperatura = 82 °C, Velocidade de agitação = 700 rpm. Solvente = 10 mL. Tempo de reação = 60 min

Solventes	Seletividade (excesso de AA (%))		Seletividade (excesso de MN (%))	
	1-Ac-2-MN	6-Ac-2-MN	1-Ac-2-MN	6-Ac-2-MN
Acetonitrila	90,1	9,9	86	14
Nitrobenzeno	68	32	22,4	77,6
Dicloroetano	89	11	50	50

O isômero 1-acetil-2-metoxinaftaleno foi predominante em todos os solventes quando se teve excesso de anidrido acético. De acordo com Choudary *et al.*,³⁴ no 2-metoxinaftaleno o número de formas ressonantes para substituição eletrofílica na posição-1 é maior do que na posição-6 ou posição-8. Para Das e Cheng,¹⁶ a posição-1 é mais ativa que as outras duas posições e a acilação na posição-1 é favorecida cineticamente. Quando se teve excesso de 2-metoxinaftaleno usando nitrobenzeno ou dicloroetano como solvente, o isômero 6-acetil-2-metoxinaftaleno foi predominante. As explicações mais prováveis para esse fato são a migração do grupo acetil da posição-1 resultando na formação do isômero na posição-6, termodinamicamente mais estável¹⁶ ou a desacetilação do grupo acetil da posição-1, resultando na formação do 2-metoxinaftaleno, ocasionando uma queda na quantidade de produtos formados, como é visto na Figura 4S (material suplementar).

Alguns estudos relatam que o aumento da temperatura¹⁶ e o tempo de reação favorecem a seletividade para o isômero substituído na posição-6.^{8,12} Segundo Gore,³⁵ na acilação clássica, o efeito do solvente sobre a distribuição dos isômeros formados depende da habilidade do solvente na formação de um complexo com o agente acilante. No início das reações, os três solventes apresentaram valores de seletividades aproximadamente iguais, entretanto, com o decorrer da reação, a seletividade do isômero 6-acetil-2-metoxinaftaleno aumentou de forma significativa para cerca de 80 e 50% com nitrobenzeno e dicloroetano, respectivamente. É provável que o tempo de reação e o solvente tenham influenciado no aumento da seletividade para o isômero 6-acetil-2-metoxinaftaleno. Quando se usou acetonitrila, a seletividade do isômero 1-acetil-2-metoxinaftaleno foi de aproximadamente 90%, independente do excesso dos reagentes. O mesmo comportamento foi observado por Casagrande *et al.*¹⁸ estudando a acilação do 2-metoxinaftaleno com anidrido propiônico na presença de zeólitas H-BEA. Eles verificaram nos produtos a presença de três isômeros, sendo que em todos os casos, o isômero na posição-1 foi favorecido cineticamente, apresentando maior seletividade.

Estudo cinético

Verificação de resistência à transferência externa de massa

O estudo da variação da massa do catalisador foi feito para inves-

tigação de prováveis problemas de transferência externa de massa. Na ausência de resistência à transferência externa de massa, a velocidade inicial da reação é diretamente proporcional à massa do catalisador.³⁶ A reação foi conduzida com excesso de 2-metoxinaftaleno (4:1). A massa usada do catalisador variou entre 0,05-0,25 g. A Figura 3 mostra o gráfico de velocidade inicial versus massa do catalisador. A conversão aumentou com o aumento da massa do catalisador, que é devido ao aumento do número de sítios ácidos.^{9,37} Desta forma, nestas condições, a reação ocorreu sem problemas difusionais externos.

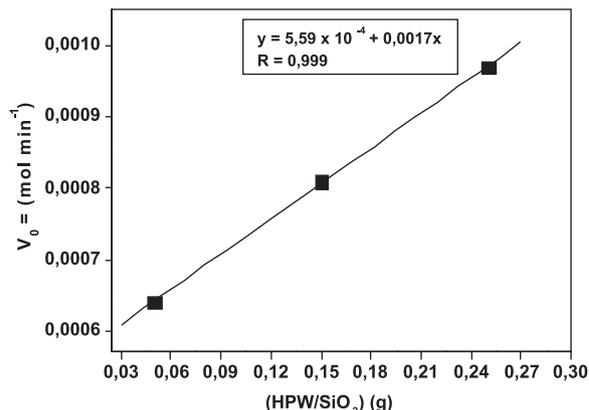


Figura 3. Variação da massa do catalisador versus velocidade inicial. Condições: anidrido acético = 0,460 mol L⁻¹, 2-metoxinaftaleno = 1,840 mol L⁻¹, acetona = 10 mL, temperatura = 82 °C, velocidade de agitação = 700 rpm

De acordo com Yadav,⁹ a velocidade da reação na presença de difusão interna é dada segundo a Equação 2:

$$-\frac{d[B]}{dt} = \frac{\sqrt{6(k_0 m D_0)} \cdot [B]}{dp} \quad (2)$$

onde $k_0 = k[A]$, m = massa do catalisador, D_0 = difusividade efetiva e dp = diâmetro da partícula. Observa-se neste caso que, quando há fenômenos de resistência à difusão interna, a velocidade da reação é proporcional a \sqrt{m} . A Figura 4 mostra a variação da velocidade inicial da reação em função de \sqrt{m} . Isso indica que a velocidade inicial é linearmente proporcional à raiz quadrada da massa de catalisador, dessa forma, sob essas condições, a reação é controlada por resistência à difusão intraparticular (interna). Observa-se que neste caso, a reação foi conduzida com excesso do 2-metoxinaftaleno.

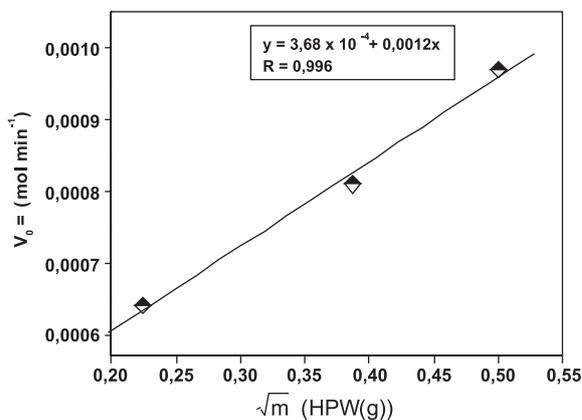


Figura 4. Velocidade inicial versus \sqrt{m} . Condições: anidrido acético = 0,460 mol L⁻¹, 2-metoxinaftaleno = 1,840 mol L⁻¹, acetona = 10 mL, temperatura = 82 °C, velocidade de agitação = 700 rpm

Efeito da temperatura e determinação da energia de ativação

A reação foi conduzida em três temperaturas diferentes, na faixa de 60 a 82 °C. A quantidade de produtos aumentou significativamente com o aumento da temperatura. Em virtude da observação de que com excesso de 2-metoxinaftaleno foram observados efeitos difusionais intraparticulares, a energia de ativação da reação foi determinada sob excesso de anidrido acético onde resistência difusional interna não foi observada. As velocidades iniciais foram determinadas a partir da diferenciação das curvas de quantidade de produto em função do tempo $[d(P)/d(t)]$, correspondente a cada temperatura estudada. Fazendo-se a extrapolação até tempo zero ($t = 0$), foram determinados os valores das velocidades iniciais a cada temperatura. Observa-se que a velocidade inicial é definida por $V_0 = k[Mn]_0$ para o caso em que há excesso de anidrido acético, sendo k a constante cinética da reação ($k=k(T)$). Assim, $k = V_0/[Mn]_0$. Desta forma a constante cinética para cada temperatura pode ser determinada. Com os valores das constantes cinéticas (k) encontrados foi possível determinar a energia de ativação (E_a) da reação no intervalo indicado. Os valores de $\ln(k)$ foram colocados em função de $1/T$. Assim, com a inclinação (α) da reta igual a 6481,2 foi possível determinar a energia de ativação $E_a \approx 12,9 \text{ Kcal mol}^{-1}$. Segundo Yadav *et al.*,^{36,38,39} esse é um valor típico de reações controladas pela velocidade da reação na superfície do catalisador (cinética intrínseca da reação). Portanto, observou-se que em condições onde há excesso de anidrido acético, não há controle difusional, confirmando-se os dados anteriores.

Mecanismo proposto para a reação

Na literatura, é possível encontrar diversos trabalhos relatando os mecanismos bimoleculares Langmuir-Hinshelwood e Eley-Rideal^{3,9,17,19} para a acilação de compostos aromáticos com anidrido acético na presença de diversos catalisadores ácidos sólidos. Os heteropoliácidos apresentam sítios de Brönsted confinados e têm bastante afinidade por compostos polares, principalmente aqueles contendo oxigênio na estrutura molecular. Então, é de se esperar que mesmo não sendo ativado nos sítios de Brönsted, o 2-metoxinaftaleno adsorva nesses sítios, competindo com o anidrido acético na ocupação dos sítios ativos superficiais. Alguns trabalhos envolvendo acilação do 2-metoxinaftaleno com anidrido na presença de zeólitas^{3,16,40} mostraram que ocorre adsorção de ambas as espécies na superfície do catalisador, embora se acredite que em relação ao 2-metoxinaftaleno acontece apenas adsorção física.³

Seguindo-se os formalismos matemáticos dos mecanismos propostos na literatura (Langmuir-Hinshelwood, Eley-Rideal e Eley-Rideal modificado), foram traçados os perfis teóricos, aplicando-se valores de concentrações próximos aos usados neste estudo. A priori, comparando os mecanismos com o gráfico de velocidade em função da variação da concentração do anidrido acético, não foi possível distinguir entre os modelos de Eley-Rideal e Eley-Rideal modificado, entretanto, foi possível descartar o modelo de Langmuir-Hinshelwood.

Na Figura 5 observa-se que a comparação da simulação (velocidade inicial da reação em função da concentração de 2-metoxinaftaleno) com o perfil experimental de velocidade inicial em função da concentração do 2-metoxinaftaleno (inserção), o comportamento da reação segue mais de perto o modelo Eley-Rideal modificado, de acordo com o qual se inclui um termo de adsorção do 2-metoxinaftaleno no denominador da equação de velocidade e observa-se um patamar na velocidade inicial.

O mecanismo de Langmuir-Hinshelwood competitivo foi proposto por Derouane^{17,41} para esta reação na presença de zeólitas. Venuto *et al.*⁴² e recentemente outros autores propuseram um mecanismo Eley-Rideal não modificado, mostrando que o substrato aromático reage com o agente acilante adsorvido na superfície do catalisador. Corma *et al.*⁴⁴ propuseram um mecanismo para explicar uma lei cinética baseado no modelo Eley-Rideal

não modificado da reação de acilação do anisol. Em reações de acilação usando-se substratos polares, o mecanismo Eley-Rideal não modificado não é satisfatório, pois, devido à polaridade do substrato aromático, é necessário que um termo de adsorção faça parte da lei cinética proposta.

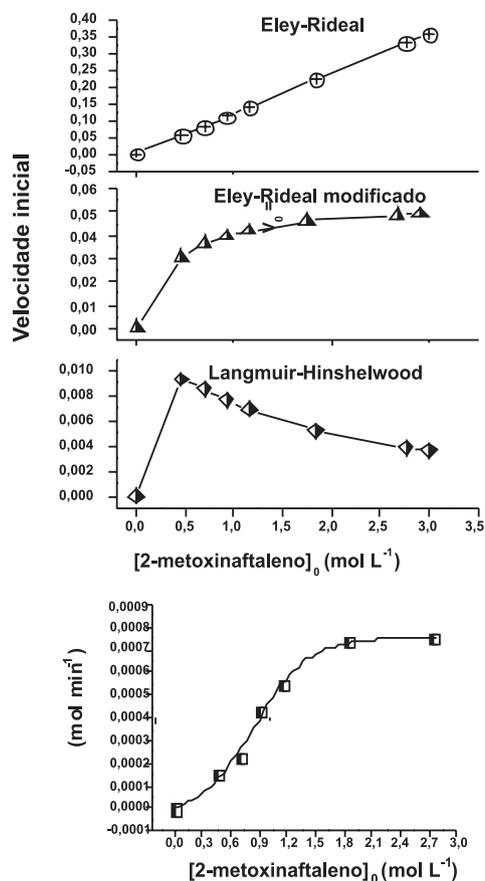


Figura 5. Modelos teóricos dos mecanismos de Langmuir-Hinshelwood, Eley-Rideal não modificado e Eley-Rideal modificado em função da variação da concentração do 2-metoxinaftaleno

Estimativas da constante cinética e da razão entre constantes de adsorção dos reagentes

Comparando-se os perfis de velocidade inicial contido nas Figuras 1 e 2 com os perfis teóricos dos modelos de mecanismos heterogêneos, pode-se observar que as reações estudadas provavelmente aconteceram através do mecanismo Eley-Rideal modificado. Segundo propõem Meric *et al.*³ através desse mecanismo de Eley-Rideal modificado, o substrato na fase líquida reage com o íon acílio adsorvido na superfície do catalisador. Substituindo a Equação 4 na Equação 3 obtém-se uma equação de velocidade de acordo com o mecanismo Eley-Rideal modificado.

$$V_0 = k\theta_{AA} [Mn] \quad (3)$$

MN = 2-metoxinaftaleno; θ_{AA} = fração da superfície do catalisador ocupada pelo anidrido acético; k = constante cinética; V_0 = velocidade inicial

$$\theta_{AA} = \frac{\lambda_{AA}[AA]_0}{1 + \lambda_{AA}[AA]_0 + \lambda_{MN}[MN]_0} \quad (4)$$

θ_{AA} = fração da superfície ocupada pelo anidrido acético.

A Equação 5 mostra a equação de velocidade proposta para a reação de acilação do 2-metoxinaftaleno com anidrido acético, na presença do HPW/SiO₂ de acordo com o modelo cinético Eley-Rideal modificado. Observamos agora que o termo λ_{MN} aparece no denominador e representa a constante de equilíbrio de adsorção do 2-metoxinaftaleno.

$$V_0 = k \frac{\lambda_{AA}[AA]_0[MN]_0}{1 + \lambda_{AA}[AA]_0 + \lambda_{MN}[MN]_0} \quad (5)$$

De acordo com Meric *et al.*³ e Derouane,¹⁷ quando a reação acontece em meio líquido, $\lambda_{AA}[AA] + \lambda_{MN}[MN]_0 \gg 1$, então:

$$V_0 = k \frac{\lambda_{AA}[AA]_0[MN]_0}{\lambda_{AA}[AA]_0 + \lambda_{MN}[MN]_0} \quad (6)$$

A partir da Equação 6, fazendo-se algumas considerações e simplificações, é possível determinar a constante de velocidade e a razão entre as constantes de equilíbrio de adsorção dos reagentes. Com o excesso de anidrido acético podemos afirmar que $\lambda_{AA}[AA] \gg \lambda_{MN}[MN]$. Então a Equação 6 se reduz para:

$$V_0 = k \frac{\lambda_{AA}[AA]_0[MN]_0}{\lambda_{AA}[AA]_0} \quad (7)$$

Eliminando-se o termo $\lambda_{AA}[AA]_0$ do numerador e do denominador teremos então:

$$V_0 = k[MN]_0 \quad (8)$$

No perfil com excesso de anidrido acético, Figura 1, a velocidade inicial máxima $1,68 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ foi atingida quando a concentração de anidrido acético foi igual a $0,460 \text{ mol L}^{-1}$. Substituindo-se os respectivos valores referentes à velocidade inicial máxima e à concentração de 2-metoxinaftaleno na Equação 8, encontraremos o valor da constante cinética $k = 1,46 \times 10^{-3} \text{ L min}^{-1}$. Convertendo-se $0,115 \text{ mol L}^{-1}$ para nossas condições experimentais teremos $0,00127 \text{ mol}$ de 2-metoxinaftaleno, teremos então

Na Figura 2, com excesso de 2-metoxinaftaleno, observamos novamente a formação de um patamar. Quando a concentração do 2-metoxinaftaleno atingiu $1,840 \text{ mol L}^{-1}$ notou-se uma velocidade inicial máxima de $7,34 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$. Com a concentração do 2-metoxinaftaleno em excesso, pode-se considerar aproximadamente que $\lambda_{MN}[MN]_0 \gg \lambda_{AA}[AA]_0$ e, em seguida, eliminar o termo $\lambda_{AA}[AA]_0$ do denominador a Equação 6, reduzindo a:

$$V_0 = k \frac{\lambda_{AA}[AA]_0[MN]_0}{\lambda_{MN}[MN]_0} \quad (9)$$

Finalmente eliminando-se o termo $[MN]_0$, a Equação 9 fica na forma:

$$\frac{\lambda_{AA}}{\lambda_{MN}} = \frac{V_0}{k[AA]_0} \quad (10)$$

Substituindo os valores da Figura 2 na Equação 10, obteremos a razão entre $\lambda_{AA}/\lambda_{MN} = 1,09$. Essa razão encontrada entre as constantes de equilíbrio de adsorção do anidrido acético/2-metoxinaftaleno indica que a adsorção do anidrido acético é ligeiramente maior do que o 2-metoxinaftaleno. A partir desta relação e do valor estimado de λ_{AA} pode-se estimar o valor de λ_{MN} .

Estimativa das constantes de equilíbrio de adsorção dos reagentes

De acordo com o protocolo estabelecido por Meric *et al.*³ só foi possível chegar a uma relação entre as constantes de equilíbrio de adsorção do

anidrido acético e do 2-metoxinaftaleno. Eles excluíram do denominador o fator 1, considerando que em alguns momentos o termo contendo a constante de adsorção dos reagentes vezes a concentração do respectivo reagente era muito maior do que 1. Assim, eles sacrificaram o termo 1 do denominador na tentativa de conseguir uma equação matemática que pudesse determinar a relação entre as constantes. Na tentativa de estimar as constantes de adsorção dos reagentes fizemos algumas considerações matemáticas para chegar aos valores desejados. Observando-se a Equação 11, nota-se que, a priori, não anulamos o fator 1 do denominador como foi feito por Meric.³ Assim, pode-se fazer o seguinte rearranjo para a estimativa das constantes k e λ_{AA} . No gráfico de velocidades iniciais em função da concentração de anidrido acético, mostrado na Figura 1, a partir de $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ do acilante podemos fazer uma aproximação eliminando o termo de adsorção do 2-metoxinaftaleno, então:

$$V_0 = k \frac{\lambda_{AA}[AA]_0[MN]_0}{1 + \lambda_{AA}[AA]_0} \quad (11)$$

Isso permite uma manipulação da fórmula matemática possibilitando rearranjar os termos da seguinte forma:

$$\frac{[AA]_0[MN]_0}{V_0} = \frac{1}{k\lambda_{AA}} + \frac{1}{k}[AA]_0 \quad (12)$$

Desta forma, obtêm-se uma reta em função de $[AA]_0$ com coeficiente linear $1/k\lambda_{AA}$ e coeficiente angular $1/k$. Assim, é possível a determinação aproximada dessas duas constantes. Na Figura 6, pode-se ver que $1/k\lambda_{AA} = 0,00963$ e $1/k = 7,59$, donde $k = 0,13 \text{ min}^{-1}$. Observa-se aqui que o valor da constante cinética k obtido pelo modelo proposto na Equação 12, coincide com o valor encontrado usando-se o procedimento simplificado proposto por Meric *et al.*,³ validando assim a modificação aqui proposta.

Usando-se este valor no termo do coeficiente linear obtemos o valor da constante de adsorção $\lambda_{AA} = 798,8 \text{ mol}^{-1}$. Para a determinação de λ_{MN} usamos o valor da razão entre as constantes já encontrado, assim: $\lambda_{AA} \cdot 0,92 = 734,2 \text{ mol}^{-1}$. Como os valores destas constantes são λ_{AA} e $\lambda_{MN} \gg k$, indicam que o processo de adsorção é importante, onde esses equilíbrios são rápidos, de forma que a reação possivelmente não é controlada pelos fenômenos de adsorção dos reagentes.

Estimativa da constante de equilíbrio de adsorção dos produtos

Além da adsorção dos reagentes, Meric *et al.*³ propuseram dentro do mecanismo modificado de Eley-Rideal uma equação com uma nova modificação (Equação 13):

$$V_0 = k \frac{\lambda_{AA}[AA][MN]}{1 + \lambda_{AA}[AA] + \lambda_{MN}[MN] + \lambda_P[P]} \quad (13)$$

onde $[P]$ é a concentração dos produtos formados e λ_P é a constante de equilíbrio de adsorção dos produtos formados.

Para estimar a razão entre a constante de adsorção do produto da reação e a constante de adsorção dos reagentes, seguimos o procedimento preconizado pelo Derouane.¹⁷ Determinamos a variação da velocidade da reação em função da conversão (experimental) e, depois, comparamos com o modelo matemático proposto, variando-se λ_P . O λ_P que produzir a reta que se aproxima mais da experimental é provavelmente aquele da reação estudada. No caso em estudo, Figura 7, nota-se que a constante de adsorção do produto está entre 3 e 5 vezes o valor da constante de adsorção do anidrido acético.

Se o produto formado não desorver da superfície do catalisador, devido a um alto coeficiente de adsorção, o rendimento da reação tende a diminuir, pois ele provavelmente estará bloqueando o acesso do agente acilante aos sítios de Brønsted e a saída de moléculas do produto formado.

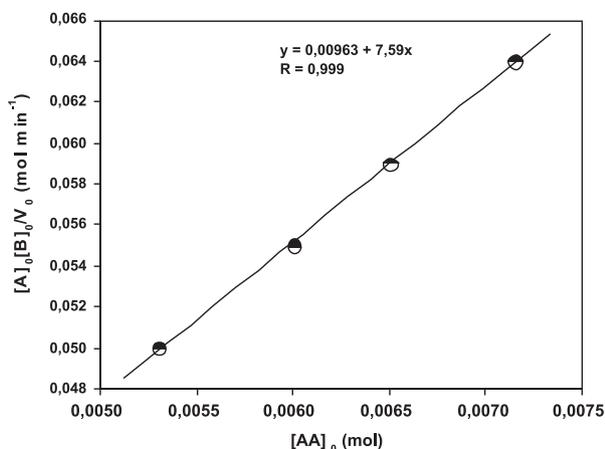


Figura 6. Curva $[A]_0[B]_0/V_0$ em função da concentração inicial de anidrido acético $[AA]_0$

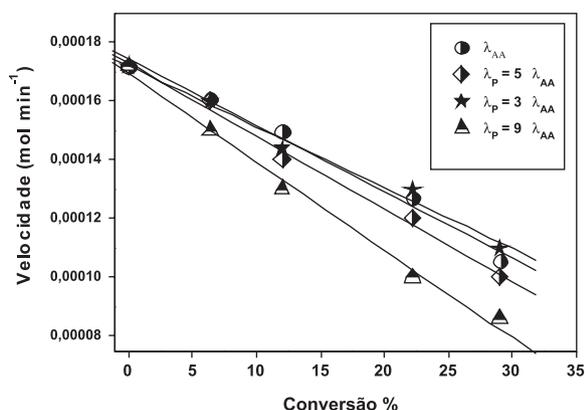


Figura 7. Estimativa da constante de adsorção do produto por comparação da velocidade do modelo com os dados experimentais de acordo com a Equação 18

Estudo da reutilização e da lixiviação da fase ativa do catalisador

A Figura 5S (material suplementar) mostra uma comparação relativa na ailação do 2-metoxinaftaleno entre o uso de catalisador novo e sua reutilização. Um declínio significativo da conversão foi observado após o primeiro uso do catalisador. Esta perda da atividade catalítica pode estar associada à deposição de produtos dentro dos poros e/ou em junções entre eles, à perda da massa do catalisador durante a filtração,³⁶ à formação de coque dentro dos poros do catalisador^{4,21} ou à lixiviação da fase ativa.¹¹ Um dos mais sérios problemas da catálise heterogênea por heteropoliácidos é sua rápida desativação durante as reações orgânicas, causada pela formação de depósitos carbonáceos (coque) sobre a superfície ativa do catalisador.^{4,21} O catalisador usado em nossos experimentos certamente apresentou formação de carbonáceos na superfície. A coloração cinza-escuro observada no catalisador usado indica a possível formação de coque na superfície do catalisador em todos os solventes testados. Kaur *et al.*²³ notaram esse mesmo problema na ailação do anisol com anidrido acético usando heteropoliácidos como catalisador.

Uma das formas de promover a regeneração do catalisador seria a remoção do coque formado (*decoking*) através de combustão convencional a 450-550 °C. No entanto, não aplicamos esse procedimento em nosso experimento, uma vez que temperaturas acima de 400 °C comprometem a estrutura primária do ânion Keggin. A tentativa de extrair o coque através de lavagem do catalisador com diclorometano

(CH_2Cl_2) também não apresentou bons resultados. Kozhevnikov *et al.* relatam que a lavagem com CH_2Cl_2 permite a remoção do coque leve, mas é incapaz de remover o coque pesado. Kozhevnikov⁴ sugere uma série de caminhos que poderiam ser seguidos para a prevenção ou inibição do coque em heteropoliácidos, tais como, desenvolvimento de catalisadores originais possuindo alta estabilidade térmica, inibição da formação de coque etc. No entanto, na literatura ainda existe muito pouca informação disponível sobre a formação de coque, principalmente, em relação aos heteropoliácidos.

Testes para verificar a lixiviação da fase ativa do catalisador também foram realizados. Na presença de acetonitrila, foi observada uma lenta lixiviação do catalisador 2% da fase ativa em 300 min de reação, nas condições do experimento, porém acredita-se que a reação ocorreu eminentemente em fase heterogênea, pois em teste feito conforme sugere Sheldon *et al.*, adicionando-se o 2-metoxinaftaleno à fase líquida obtida após filtração do catalisador suportado, após tratamento com acetonitrila e anidrido acético por 500 min, observou-se uma conversão de aproximadamente 0,3%, além do fato de que na presença do catalisador sólido as conversões máximas foram atingidas logo em torno de 15 min, ou seja, quando possivelmente traços da fase ativa estavam em solução (não detectadas através de análises por UV).

CONCLUSÕES

Investigamos nesse trabalho o comportamento catalítico do ácido dodecafosfotungstíco suportado em sílica (HPW/SiO₂) na síntese de cetonas aromáticas usando acetonitrila como solvente. O HPW/SiO₂ apresentou um bom desempenho catalítico, com conversões na ordem de 80% em excesso de 2-metoxinaftaleno. Foram observadas as presenças do 1-acetil-2-metoxinaftaleno e do 6-acetil-2-metoxinaftaleno no produto da reação, sendo que a seletividade variou de acordo com o solvente utilizado. Testes de reutilização do catalisador foram conduzidos e mostraram a desativação do catalisador suportado em sílica por prováveis depósitos de coque dentro dos poros do catalisador e não por lixiviação da fase ativa. Fundamentado nos resultados experimentais, um estudo cinético foi realizado e o modelo de Eley-Rideal modificado foi proposto para elucidar o mecanismo da reação.

A intenção desse estudo foi verificar a possibilidade de uso da acetonitrila como solvente na ailação de Friedel-Crafts em substituição aos solventes clássicos, tais como nitrobenzeno e dicloroetano, geralmente utilizados nessas reações. A comparação dos resultados mostrou que a substituição pode se constituir em um processo alternativo, mais limpo e econômico, substituindo os métodos tradicionais para a produção de cetonas aromáticas, pois é muito menos tóxico e mais barato que os outros.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Está disponível em <http://quimicanova.s bq.org.br>, em forma de arquivo PDF, com acesso livre.

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia - FAPESB pelas bolsas, à Financiadora de Estudos e Projetos - FINEP, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq pelo suporte técnico e ao Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia pela preparação e caracterização do catalisador e identificação dos produtos da reação.

REFERÊNCIAS

1. Lenardão, E. J.; Freitag, R. A.; Dabdoub, M. J.; Batista, A. C. F.; Silveira, C. C.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 123.

2. Trost, B. M.; *Science* **1991**, *254*, 1471.
3. Meric, P.; Finiels, A.; Moreau, P.; *J. Mol. Catal. A: Chem* **2002**, *189*, 251.
4. Kozhevnikov, I. V.; *J. Mol. Catal. A: Chem* **2007**, *262*, 86.
5. Castro, C.; Primo, J.; Corma, A.; *J. Mol. Catal. A: Chem* **1998**, *134*, 215.
6. Timofeeva, M. N.; Kozhevnikov, I. V.; *React. Kinet. Catal. Lett.* **1995**, *54*, 413.
7. Hu, C.; Hashimoto, M.; Okuhara, T.; Misono, M.; *J. Catal.* **1993**, *143*, 437.
8. Kozhevnikov, I. V.; *Appl. Catal., A* **2003**, *256*, 3.
9. Yadav, G. D.; Krishnan, M. S.; *Chem. Eng. Sci.* **1999**, *54*, 4189.
10. Cardoso, L. A. M.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal da Bahia, Brasil, 2004.
11. Sarsani, V. R.; Lyon, C. J.; Hutchenson, K. W.; Harmer, M. A.; Subramaniam, B.; *J. Catal.* **2007**, *245*, 184.
12. Kantan, M. L.; Ranganath, K. V. S.; Sateesh, M.; Shiva, K. B.; Choudary, B. M.; *J. Mol. Catal. A: Chem* **2005**, *225*, 15.
13. Giordano, C.; Villa, M.; *US pat. 5.053.533*, **1991**.
14. Harrington, P. J.; Lodewijk, E.; *Org. Process Res. Dev.* **1997**, *1*, 72.
15. Kakiuchi, F.; Usui, M.; Ueno, S.; Chatani, N.; Murai, S.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2706.
16. Das, D.; Cheng, S.; *Appl. Catal., A* **2000**, *201*, 159.
17. Derouane, E. G.; *J. Mol. Catal. A: Chem* **1998**, *134*, 29.
18. Casagrande, M.; Storaro, L.; Lenarda, M.; Ganzerla, R.; *Appl. Catal., A* **2000**, *201*, 263.
19. Cardoso, L. A. M.; Gomes, W. A.; Gonzaga, A. R. E.; Aguiar, L. M. G.; Andrade, H. M. C.; *J. Mol. Catal. A: Chem* **2004**, *209*, 189.
20. Corma, A.; García, H.; *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4307.
21. Kozhevnikov, I. V.; *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 171.
22. Kozhevnikov, I. V.; *Catalysis by Polyoxometalates*, Wiley: England, 2002, vol. 2.
23. Kaur, K.; Griffin, K.; Harrison, B.; Kozhevnikov, I. V.; *J. Catal.* **2002**, *208*, 448.
24. Atkins P. W.; *Physical Chemistry*, 5th ed., Oxford Press: Oxford, 1994.
25. Dias, J. A.; Caliman, E.; Dias, S. C. L.; Paulo, M.; Souza, A. T. C. P.; *Catal. Today* **2003**, *85*, 39.
26. Kozhevnikova, E. F.; Quartararo, J.; Kozhevnikov, I. V.; *Appl. Catal., A* **2003**, *245*, 69.
27. Timofeeva, M. N.; Matrosova, M. M.; Reshetenko, T. V.; Avdeeva, L. B.; Budneva, A. A.; Ayupov, A. B.; Paukshtis, E. A.; Chuvilin, A. L.; Volodin, A. V.; Likholobov, V. A.; *J. Mol. Catal. A: Chem* **2004**, *211*, 131.
28. Rao, P. M.; Wolfson, A.; Landau, M. V.; Herskowitz, M.; *Catal. Commun.* **2004**, *5*, 327.
29. Kengaku, T.; Matsumoto, Y.; Na, K.; Misono, M.; *J. Mol. Catal. A: Chem* **1998**, *134*, 237.
30. <http://www.quimibras.com.br>, acessada em Novembro 2009.
31. <http://www.cetesb.sp.gov.br/>, acessada em Novembro 2009.
32. <http://www.cdc.gov/niosh/topics/chemical.html>, acessada em Novembro 2009.
33. <http://www.scorecard.org/chemical-profiles>, acessada em Novembro 2009.
34. Choudary, B. M.; Sateesh, M.; Kantam, M. L.; Prasad, K. V. R.; *Appl. Catal., A* **1998**, *171*, 155.
35. Gore, P. H.; *The Friedel-Crafts Acylation Reaction and Its Applications to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, London W.3: England, 1954.
36. Yadav, G. D.; George, G.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *96*, 36.
37. Yadav, G. D.; Kirthivasan, N.; *Appl. Catal., A* **1997**, *154*, 29.
38. Yadav, G. D.; Bhagat, R. D.; *J. Mol. Catal. A: Chem* **2005**, *235*, 98.
39. Yadav, G. D.; Manyar, H. G.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *63*, 85.
40. Kim, S. D.; Lee, K. H.; Lee, J. S.; Kim, Y. G.; Yoon, K. E.; *J. Mol. Catal. A: Chem* **2000**, *152*, 33.
41. Derouane, E. G.; Dillon, C. J.; Bethell, D.; Derouane-Abd Hamid, S. B.; *J. Catal.* **1999**, *187*, 209.
42. Venuto, P. B.; Hamilton, L. A.; Landis, P. S.; *J. Catal.* **1966**, *5*, 484.
43. Venuto, P. B.; Landis, P. S.; *J. Catal.* **1966**, *6*, 237.
44. Corma, A.; Climent, M. J.; Garcia, H.; Primo, J.; *Appl. Catal., A* **1989**, *49*, 109.
45. Richard, F.; Drouillard, J.; Carreyre, H.; Lemberton, J. L.; Pérot, G.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1993**, *78*, 601.
46. Kozhevnikov, I. V.; Holmes, S.; Siddiqui, M. R. H.; *Appl. Catal., A* **2001**, *214*, 47.
47. Sheldon, R. A.; Wallau, M.; Isabel W. C. E.; *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 485.