

Processo de obtenção de odorante sintético comercial via ciclização Prins-acetilação tandem catalisado por heteropoliácidos comerciais

Camila G. Vieira^{1*}, Elvis J. Araújo¹, Jéssica L. A. de Azevedo¹, Kelly A. da Silva Rocha^{1*}

¹Laboratório de Catálise, Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, 35.400-000, Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil. *camilagrossi@ufop.edu.br, *kellyrocha@ufop.edu.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Foi desenvolvido um processo catalítico auto-tandem, conduzido em um único reator para a obtenção do acetato de 4-metil-2-propiltetraidro-2H-piran-4-il, um importante composto empregado na indústria da química fina, conhecido comercialmente como Clarycet[®] ou Sagecete[®]. O produto de interesse foi obtido por meio do uso de heteropoliácidos de estrutura tipo Keggin comercialmente disponíveis. No procedimento desenvolvido todos os reagentes, solvente e catalisador foram adicionados ao reator no início do processo, possibilitando que as etapas sequenciais, necessárias à formação do produto de interesse ocorressem sem a necessidade de separação do produto intermediário. Sob condições ambientes e utilizando um solvente cetônico ambientalmente seguro, o produto comercial desejado foi obtido em apenas 30 minutos, com rendimento final equivalente a 86%, sob condições otimizadas. A metodologia de síntese proposta apresentou elevada eficiência catalítica, sendo possível empregar uma quantidade pequena de catalisador $H_3PW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$, alcançando-se um número de rotação (TON) equivalente a 1440 nas condições avaliadas.

Palavras-chave: processo tandem, heteropoliácidos, odorante, Clarycet[®]

ABSTRACT - A auto-tandem catalytic process was developed, conducted in a single reactor, for the synthesis of 4-methyl-2-propyltetrahydro-2H-pyran-4-yl acetate, an important compound used in the fine chemical industry, commercially known as Clarycet[®] or Sagecete[®]. The product of interest was obtained through the use of commercially available Keggin-type heteropolyacids. In the developed procedure, all reagents, solvent and catalyst were added to the reactor at the beginning of the process, allowing the sequential steps required for desired product formation to occur without the need for intermediate product separation. Under ambient conditions and using an environmentally safe ketonic solvent, the desired commercial product was obtained in just 30 minutes, with a final yield of 86% under optimized conditions. The proposed synthetic methodology demonstrated high catalytic efficiency, enabling the use of a little small amount of $H_3PW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ catalyst, achieving a turnover number (TON) of 1440 under the evaluated conditions.

Keywords: tandem process, heteropolyacids, odorant, Clarycet[®]

Introdução

Clarycet[®] (IFF - International Flavors & Fragrances) ou Sagecete[®] (PFW Aroma Chemicals BV) é comercializado como uma mistura racêmica de dois diastereoisômeros de odorantes sintéticos com aroma herbal floral, com toque de rosas característico, e de ampla aplicabilidade industrial, devido às suas propriedades organolépticas que se adequam a diversas formulações de fragrâncias bem receptivas ao olfato (1-3).

Clarycet[®] (acetato de 4-metil-2-propiltetraidro-2H-piran-4-il) é comumente obtido através de duas etapas sintéticas isoladas. A primeira consiste na ciclização Prins, através da reação entre isoprenol e butanal, catalisada por um ácido de Bronsted, para obtenção do álcool precursor derivado do tetrahidropiranol e diidropiranos (subprodutos). A segunda etapa é a esterificação do álcool precursor (obtido na

primeira etapa, isolado e purificado), na presença de anidrido acético e catalisada por ácido de Lewis ou de Bronsted, que resulta na formação do Clarycet[®] (1,2). Rotas de síntese envolvendo o uso de biocatalisadores realizadas em várias etapas também já foram divulgadas na literatura (3).

Uma alternativa ambientalmente e tecnologicamente mais interessante para a substituição aos ácidos convencionais, que vem sendo bem explorada na academia nas últimas décadas, é o uso de heteropoliácidos (HPAs) (4-6). Trabalhos já descritos na literatura descrevem as aplicações de HPAs, tanto em reações de ciclização Prins, quanto em reações de acetilação (4,7). HPAs apresentam maior força ácida, alta estabilidade química e melhor desempenho catalítico quando comparado a ácidos mineirais convencionais e, não promovem reações paralelas

indesejáveis, como sulfonação, cloração, etc, comumente associadas ao uso dos ácidos minerais tradicionais. Os HPAs são ainda pouco corrosivos, não tóxicos, economicamente acessíveis, são altamente solúveis em solventes polares e insolúveis em solventes não polares, característica que permite sua recuperação e reciclagem ao final do processo realizado em solvente polar, mediante sua precipitação via o emprego de solvente apolar (4-6,8-9).

Alinhando a experiência do grupo de pesquisa em Catálise da UFOP, em desenvolver e aplicar tecnologias catalíticas ácidas mais modernas e ambientalmente amigáveis, à necessidade industrial de aprimoramento e/ou substituição de processos químicos tradicionais e não sustentáveis para obtenção de seus produtos, apresentamos aqui, um relevante avanço tecnológico no processo de síntese do Clarycet®, o qual é obtido através da adição de 3-metil-3-buten-1-ol (isoprenol), butiraldeído (butanal), anidrido acético e heteropoliácido comercial de Keggin ($H_3PW_{12}O_{40}.xH_2O$, $H_4SiW_{12}O_{40}.xH_2O$ ou $H_3PMo_{12}O_{40}.xH_2O$) em um único reator, no início do processo e sem a necessidade de isolamento de intermediários. Tal processo catalítico pode ser realizado na presença do solvente 2-butanona, um solvente classificado como não prejudicial ao meio ambiente, de acordo com diretrizes ecológicas mundiais (10). Até aonde sabemos, este é o primeiro relato de obtenção do Clarycet® em uma única etapa, empregando-se o mesmo catalisador para a realização das duas reações sequenciais via processo catalítico auto-tandem.

Experimental

Testes catalíticos

Todos reagentes, catalisadores e solventes foram adquiridos comercialmente e usados como recebidos: isoprenol, butanal, dodecano, butanona, anidrido acético, $H_3PW_{12}O_{40}.xH_2O$ (HPW), $H_4SiW_{12}O_{40}.xH_2O$ (HSiW), $H_3PMo_{12}O_{40}.xH_2O$ (HPMo), $CDCl_3$ (todos adquiridos na Sigma Aldrich); hexano (Fmaia); éter etílico (Anidrol); acetato de etila (Química Moderna); bicarbonato de sódio (Synth) e sílica gel (Macherey-Nagel).

Em um experimento típico, foram adicionados à um reator de vidro de 10 mL: isoprenol (0,50-1,00 mmol), butanal (0,50-1,00 mmol), anidrido acético (0,50-5,00 mmol) e dodecano (padrão interno, 0,50 mmol), HPA comercial (0,347–3,47 μ mol) e 2-butanona (solvente verde), totalizando um volume final correspondente a 5,00 mL. O reator contendo a solução reacional foi imerso em um banho de óleo de silicone, e a reação foi mantida sob agitação constante e temperatura controlada via termopar (25-40°C). A composição da solução reacional foi monitorada por meio da alíquotagem periódica, em tempos predeterminados. As amostras foram previamente diluídas (1:4 = solução reacional:hexano) e analisadas via cromatografia gasosa (CG), usando equipamento SHIMADZU (modelo GC-2014,

injeção manual, coluna capilar 95% apolar HP-5, 60 m x 0,25 mm, 0,25 μ m, modo de detecção por ionização em chama - FID).

Isolamento e caracterização dos produtos

A solução reacional contendo os produtos foi previamente neutralizada com bicarbonato de sódio, seguida da extração dos produtos usando éter etílico. Após a concentração da solução reacional via a evaporação por rotaevaporador, o isolamento dos produtos foi realizado via cromatografia em coluna, usando sílica gel e como eluente uma mistura de proporção fixa de hexano e acetato de etila (1:1). Por fim, os produtos isolados foram caracterizados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM), usando o equipamento SHIMADZU (modelo Nexis GC-2030, injeção automática, coluna capilar 95% apolar HP-5, 30 m x 0,25 mm, 0,25 μ m, modo de detecção por ionização por impacto eletrônico à 70 eV). As estruturas dos produtos obtidos foram confirmadas por ressonância magnética nuclear (RMN), com análises dos espectros uni e bidimensionais de 1H , ^{13}C , DEPT, COSY, NOESY, HMQC e HMBC, que foram obtidos no espectrômetro AscendTM 400MHz da Bruker, utilizando como solvente clorofórmio deuterado ($CDCl_3$) com tetrametilsilano (TMS, padrão interno).

(2S,4R)-Clarycet® (diastereoisômero *syn*). MS (70 eV): m/z (%) 157 (0,1), 140 (10), 125 (21), 98 (13), 97 (100), 96 (10), 71 (15), 69 (28), 68 (22), 67 (10), 43 (54), 41 (20). De acordo com a literatura (3).

1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS), δ =0,91 (t, 3H; J =7,2 Hz; C^9H_3), 1,20 (dd, H; 1J =13,6 Hz; 2J =11,2 Hz; C^3HH), 1,30-1,49 (m, 2H; C^8H_2), 1,30-1,57 (m, 2H; C^7H_2), 1,34 (m, H; C^5HH), 1,50 (s, 3H; $C^{10}H_3$), 2,03 (s, 3H; $C^{12}H_3$), 2,19 (dddd, H; 1J =14,4 Hz; 2J =6,4 Hz; 3J =4,0 Hz; 4J =2,0 Hz; C^5HH), 2,24 (td, H; 1J =14,0 Hz; 2J =2,4 Hz; C^3HH), 3,42-3,49 (m, H; C^2H), 3,62 (ddd, H; 1J =24,4 Hz; 2J =12,8 Hz; 3J =2,0 Hz; C^6HH), 3,82 (dddd, H; 1J =16,8 Hz; 2J =12,0 Hz; 3J =6,8 Hz; 4J =1,6 Hz; C^6HH). ^{13}C RMN (400 MHz $CDCl_3$, 25°C, TMS), δ = 14,24 (C^9), 18,78 (C^8), 22,49 (C^{12}), 26,35 (C^{10}), 36,40 (C^5), 38,28 (C^7), 42,21 (C^3), 63,54 (C^6), 72,60 (C^2), 79,40 (C^4), 170,57 (C^{11}). De acordo com a literatura (3, 11).

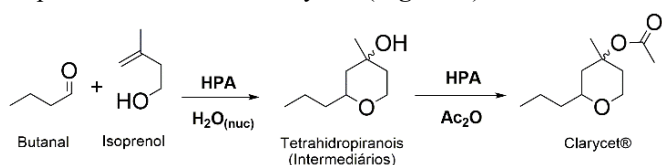
(2S,4S)-Clarycet® (diastereoisômero *anti*, maior tempo de retenção em relação ao diastereoisômero *syn* na análise via CG). MS (70 eV): m/z (%) 157 (0,5), 140 (5), 125 (5), 98 (13), 97 (100), 96 (10), 71 (11), 69 (23), 68 (18), 67 (8), 43 (43), 41 (16). De acordo com a literatura (3).

1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS), δ =0,91 (t, 3H; J =7,2 Hz; C^9H_3), 1,30-1,49 (m, 2H; C^8H_2), 1,30-1,57 (m, 2H; C^7H_2), 1,54 (m, H; C^3HH), 1,63 (s, 3H; $C^{10}H_3$), 1,86 (ddd, H; 1J =26,0 Hz; 2J =13,2 Hz; 3J =5,2 Hz; C^5HH), 1,98 (s, 3H; $C^{12}H_3$), 2,04 (dq, H; 1J =12,8 Hz; 2J =2,0 Hz; C^5HH), 2,11 (dt, H; 1J =12,8 Hz; 2J =2,4 C^3HH), 3,29-3,36 (m, H; C^2H), 3,47 (ddd, H; 1J =25,2 Hz; 2J =12,4 Hz; 3J =2,4; C^6HH),

3,94 (dddd, H; $^1J=17,2$ Hz; $^2J=12,0$ Hz; $^3J=5,2$ Hz; $^4J=2,0$ Hz; C^6HH). ^{13}C RMN (400 MHz $CDCl_3$, 25°C, TMS), $\delta=$ 14,19 (C^9), 18,78 (C^8), 21,79 (C^{10}), 22,63 (C^{12}), 37,84 (C^5), 38,49 (C^7), 43,53 (C^3), 64,70 (C^6), 74,41 (C^2), 80,19 (C^4), 170,44 (C^{11}). De acordo com a literatura (3, 11).

Resultados e Discussão

No processo catalítico auto-tandem desenvolvido foi empregado o heteropoliácido comercial (HPA) para a realização das etapas sequenciais necessárias para obtenção do produto de interesse Clarycet® (Figura 1).



HPA = $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$ ou $H_4SiW_{12}O_{40}$

Figura 1. Representação das etapas sequenciais de ciclização Prins - acetilação para a obtenção do Clarycet® a partir de butanal e isoprenol

Na metodologia de síntese proposta, todos os reagentes, solvente e catalisador são adicionados ao mesmo reator no início do processo, no qual as etapas sequenciais das reações de ciclização Prins e acetilação ocorrem sem a necessidade de separação do produto intermediário. Assim, foi realizada uma avaliação criteriosa da proporção estequiométrica inicial entre os reagentes necessários para a obtenção do produto final desejado, visando promover um processo eficiente, tanto em termos de rendimento final para Clarycet®, quanto na inibição da formação de produtos secundários (produtos de desidratação ou oligomerização), evitando-se ainda o emprego desnecessário de reagentes em excesso. Para este estudo, optou-se pelo emprego do $H_3PW_{12}O_{40}.xH_2O$ (HPW) como catalisador, visto que se trata do HPA comercial da série de Keggin mais comumente empregado na catálise por ácidos (4,8-9).

Conforme ilustrado na Figura 2, verificou-se que a proporção estequiométrica ideal de reagentes iniciais corresponde a 1:1:2 do álcool (isoprenol): aldeído (butanal): agente acetilante (anidrido acético). Nesta proporção inicial, em apenas 30 min, todo substrato inicial e intermediários formados são consumidos, resultando em um percentual corresponde a 72% para o composto Clarycet®, na mistura final presente no reator. Esse percentual leva em consideração toda a mistura final obtida, a qual inclui além dos produtos secundários de desidratação, outros produtos oriundos de reações paralelas, como por exemplo, reações secundárias advindas do excesso dos reagentes empregados no processo desenvolvido. Um resultado ligeiramente

superior, correspondente a 75% para o Clarycet® foi observado ao utilizar uma proporção 1:1:5 dos reagentes iniciais. Contudo, esse sutil aumento na formação do Clarycet® não se configura um resultado tecnicamente significativo. Visto que, o baixo aumento percentual na formação do produto final desejado não justifica o uso excessivo de anidrido acético a ser empregado.

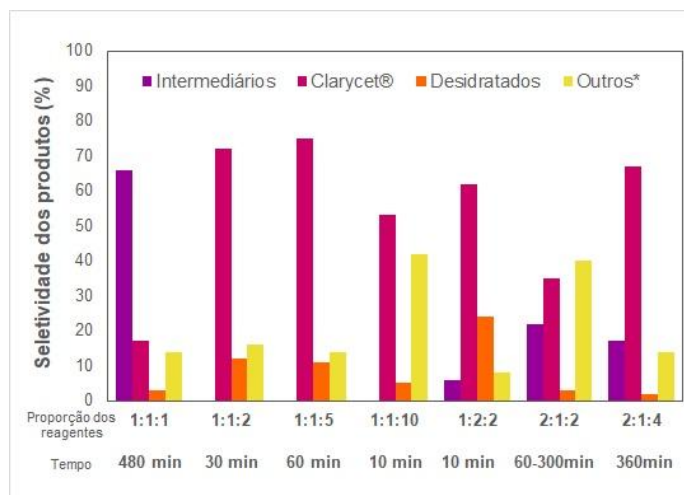


Figura 2. Avaliação da proporção estequiométrica inicial entre os reagentes necessários para a obtenção do Clarycet®

*Outros produtos minoritários oriundos de reações secundárias dos reagentes presentes no meio de reação e formação de oligômeros (produtos não detectáveis via análise por CG mensurados através da diferença entre substrato convertido e somatório de todos os produtos monitorados pela técnica de CG).

Após definida a proporção estequiométrica inicial otimizada para o processo utilizando o ácido heteropoliácido HPW, foi realizada a avaliação do desempenho dos outros catalisadores comerciais à base de heteropoliácidos, especificamente, $H_4SiW_{12}O_{40}.xH_2O$ (HSiW) ou $H_3PMo_{12}O_{40}.xH_2O$ (HPMo), em diferentes temperaturas conforme, dados apresentados na Tabela 1.

Como esperado, o aumento na temperatura favoreceu a conversão do isoprenol ao álcool intermediário sintético, obtido como uma mistura dos distereoisômeros, (2*S*,4*S*)-4-metil-2-propiltetrahidro-2*H*-piran-4-ol (diastereoisômero *syn*) e (2*S*,4*R*)-4-metil-2-propiltetrahidro-2*H*-piran-4-ol (diastereoisômero *anti*) e, posteriormente a reação sequencial da acetilação desses intermediários ao produto final desejado: uma mistura racêmica dos diastereoisômeros *syn-anti* do acetato de 4-metil-2-propiltetraidro-2*H*-piran-4-il, comercialmente conhecida como Clarycet®. Este mesmo efeito da temperatura sobre as conversões observadas no processo desenvolvido é observado para todos os HPAs comerciais avaliados, conforme os dados experimentais tabelados exp. 1 vs. 4 vs. 8 (HPW), exp. 2 vs. 5 (HSiW) e exp. 3 vs. 6 (HPMo).

Tabela 1. Avaliação da performance catalítica dos catalisadores comerciais a base de heteropoliácidos na formação dos compostos Clarycet® via ciclização Prins-acetilação^a

EXP	HPA	Tempo min	Conversão %	Intermediário <i>syn</i> %	Intermediário <i>anti</i> %	Clarycet <i>syn</i> %	Clarycet <i>anti</i> %	Desidratados %	Outros ^b %	Rendimento Clarycet ^{(®),c}
T=15°C										
1	HPW	60	100	8	3	20	62	-	7	85
		120	100	-	-	29	56	15	-	
2	HSiW	75	100	26	69	-	-	trc.	5	84
		180	100	-	-	22	62	2	14	
3	HPMo	180	81	26	65	-	-	trc.	9	3
		300	89	26	64	1	2	3	4	
T=25°C										
4	HPW	10	100	3	-	29	52	8	8	86
		30	100	-	-	30	56	15	-	
5	HSiW	15	100	25	53	2	8	4	8	80
		30	100	-	-	27	53	14	6	
6	HPMo	30	100	27	53	-	11	-	9	-
		60	100	-	-	29	57	trc.	14	
7	HPW ^d	2	100	5	-	28	53	9	5	63 ^e
		5	100	-	-	27	36	24	13	
T=40°C										
8	HPW	5	100	20	30	8	15	6	21	23
		10	100	-	-	28	44	9	19	

^a Condições de reação: 0,5 mmol isoprenol; 0,5 mmol butanal; 1,0 mmol de anidrido acético; 2-butanona (solvente) e 0,347 µmol de HPA comercial.

^b Outros produtos minoritários oriundos de reações secundárias dos reagentes presentes no meio de reação detectáveis via análise por CG.

^c Mistura racêmica de diastereoisômeros: (2*S*,4*S*)-4-metil-2-propiltetrahidro-2*H*-piran-4-ol (diastereoisômero *syn*) e (2*S*,4*R*)-4-metil-2-propiltetrahidro-2*H*-piran-4-ol (diastereoisômero *anti*) e em proporção = 35/65.

^d Emprego de 3,47 µmol de HPW.

^e Proporção entre os diastereoisômeros *syn/anti* do Clarycet[®] = 43/57.

A 15°C, a utilização do HPMo não promoveu a completa conversão do substrato, tampouco viabilizou a realização da etapa da acetilação dentro das 5 horas de monitoramento do processo. Este desempenho se mostrou diferenciado em comparação aos resultados obtidos com HPW e HSiW (exp. 1-3), o que é esperado devido à menor força ácida do HPMo em comparação com HPW e HSiW (8). Tal resultado corrobora com o encontrado pelo grupo de pesquisa em Catálise da UFOP em trabalhos anteriores (5,12).

No entanto, a 25°C, observou-se o desenvolvimento completo do processo desejado com a formação do produto final de interesse para todos os catalisadores HPAs avaliados (exp. 4-6), verificando-se ainda, desempenhos semelhantes para os ácidos HPW e HSiW. Essa diferenciação no desempenho entre os HPAs está de acordo com suas respectivas forças ácidas e com dados já reportados na literatura, cuja tendência da força ácida observada é HPW ≥ HSiW > HMo (5 e 8). Destaca-se neste

contexto o HPW, o heteropoliácido comercial do tipo Keggin amplamente empregado na catálise por ácidos, cujas propriedades e características resultam da combinação entre sua força ácida, sua estabilidade e versatilidade catalítica (8,12).

A influência da temperatura não se restringe apenas nas conversões observadas, mas estende-se também sobre o rendimento final do produto final desejado. A 40°C observa-se a finalização completa de formação do Clarycet[®] em apenas 10 minutos de monitoramento (exp. 8). No entanto, um rendimento final equivalente a 72% para Clarycet[®] é observado, valor reduzido se comparado aos experimentos 1 e 4. O rendimento final reduzido para o processo realizado a uma temperatura superior ocorre em função do aumento na formação de produtos secundários minoritários. Tais produtos minoritários resultam de reações paralelas entre reagentes presentes no meio de reação e da formação de oligômeros (produtos não detectáveis por análise via CG,

Estudos anteriores avaliaram a influência da presença de água no meio de reação, visto que, na etapa da formação do intermediário, a ser posteriormente acetilado, a água atua

Verificou-se que a adição da água suprimiu drasticamente a formação de produtos desidratados, no entanto tornou o processo extremamente mais lento e, inibiu fortemente a acetilação do intermediário formado, não sendo possível concluir o processo para a obtenção do Clarycet®. Além disso, verificou-se ainda, que a presença da água resultou em um aumento na formação de oligômeros, produtos não detectáveis por análise via CG, mensurados pela diferença entre substrato convertido e soma de compostos monitorados pela técnica de CG.

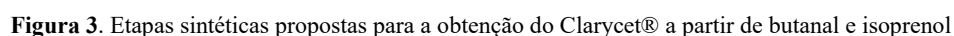


Figura 3. Etapas sintéticas propostas para a obtenção do Clarycet® a partir de butanal e isoprenol

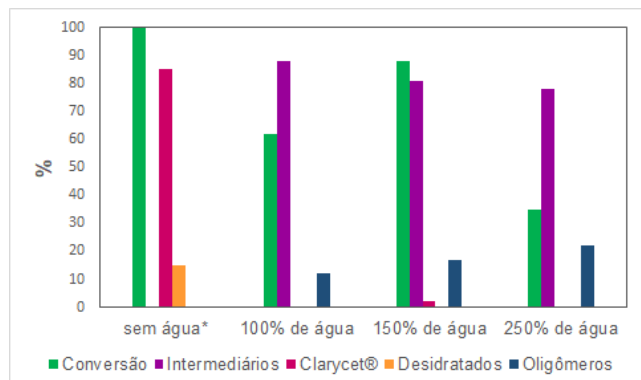


Figura 4. Efeito da adição da água no sistema catalítico auto-tandem para a obtenção do Clarycet®: Porcentagem de adição de água em relação ao isoprenol em 360 min de reação
* 30 min de reação.

A **Tabela 2** apresenta um comparativo entre o processo mais recente e aprimorado divulgado na literatura para a obtenção do Clarycet® (1) e o processo desenvolvido e aqui apresentado. Até aonde sabemos, nosso processo é o primeiro relato de obtenção do Clarycet® em uma única etapa, empregando-se o mesmo catalisador para a realização das duas reações sequenciais via processo catalítico auto-tandem, em condições mais suaves de reação.

Tabela 2. Comparativo dos processos para obtenção do Clarycet®

Tópicos comparados	Processo mais recente da literatura (1)	Nosso processo auto-tandem
Nº de etapas do processo	2	1
Isolamento de intermediário	sim	não
Condições reacionais	1% mol H ₂ SO ₄	0,068% mol HPW
Etapa 1	70°C, 5h	25°C, 10min
	sem solvente	2-butanona
Condições reacionais	1% mol FeCl ₃	0,068% mol HPW
Etapa 2	25°C, 5 min	25°C, 30 min
	sem solvente	2-butanona
Isoprenol:Butanal:H ₂ O:Ac ₂ O	1:1:250:5	1:1:0:5
Rendimento total para Clarycet® no final do processo	75%	85%
Tempo total do processo para obtenção do Clarycet®	5h e 5 min	30 min

Conclusões

Foi desenvolvido um novo processo de síntese para a produção de um odorante conhecido como Clarycet® ou Sagecete®, nomes comerciais utilizados por importantes indústrias químicas mundiais do segmento de fragrâncias. Neste processo, todos os componentes necessários para a obtenção do produto final são adicionados inicialmente a um reator, permitindo que as reações de ciclização Prins e acetilação ocorram de forma sequencial, excluindo qualquer necessidade de intervenções intermediárias. Sob temperatura ambiente, utilizando como solvente a 2-butanona, um solvente classificado como não prejudicial ao meio ambiente, de acordo com diretrizes ecológicas mundiais, foi possível obter o produto desejado com rendimento final equivalente a 85% em apenas 30 minutos de reação, sob condições otimizadas. O processo foi desenvolvido utilizando-se, uma quantidade reduzida do catalisador H₃PW₁₂O₄₀.xH₂O, o que permitiu alcançar um número de rotação (TON) equivalente a 1440, nas condições avaliadas.

Agradecimentos

LABMASSAS/DEQUI/UFOP, LMCM/Escola de Farmácia/UFOP, PROPPI/UFOP, PPGQuim-UFOP, FAPEMIG.

Referências

1. L.D. Sekerová, *et al. Res. Chem. Intermed.* **2023**, *49*, 577-587.
2. A. Macedo, *et al., J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21* (8), 1563-1571.
3. A. Abate, *et al. Helv. Chim. Acta* **2004**, *87* (4), 765-780.
4. E.V. Gusevskaya, *ChemCatChem* **2014**, *6* (6), 1506-1515.
5. M.M.B. Silva, C.G. Vieira, K.A. da Silva Rocha, *Mol. Catal.* **2023**, *547*, 113302.
6. N.L. Lataliza-Carvalho, *et al. Appl. Catal. A Gen.* **2025**, *693*, 120133.
7. C.N. Dias, I.C.M.S. Santos-Vieira, C.R. Gomes, F. Mirante, S.S. Balula, *Nanomaterials* **2024**, *14*, 733.
8. I.V. Kozhevnikov, *Catalysts for Fine Chemical Synthesis: Catalysis by Polyoxometalates*; I. V., Kozhevnikov, Ed.; Wiley: Liverpool, **2002**.
9. T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono *Adv. Catal.* **1996**, *41*, 113-252.
10. C.M. Alder, *et al. Green Chem.* **2016**, *18*, 3879-3890.
11. S.V. Bhat, R.D. Gaikwad, K.R. Vaze, *WO2016059648A1*, **2015**.
12. M.S.P. Ribeiro, C.S. Santos, C.G. Vieira, K.A. da Silva Rocha, *Mol. Catal.* **2020**, *498*, 111264.