

## Reação tandem one-pot de isomerização do óxido de estireno em $\beta$ -fenilacetaldéido seguida da cicloadição a 1,8-cineol

Izadora M. Costa<sup>1\*</sup>, Núbia L. Lataliza-Carvalho<sup>1</sup>, Kelly A. da Silva Rocha<sup>2</sup>, Elena F. Kozhevnikova<sup>3</sup>, Ivan V. Kozhevnikov<sup>3</sup> e Elena V. Gusevskaya<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil.

<sup>2</sup> Departamento de Química, Universidade Federal de Ouro Preto, 35400-000, Ouro Preto, MG, Brasil.

<sup>3</sup> Department of Chemistry, University of Liverpool, Liverpool L69 7ZD, UK.

\*Autor para correspondência: izadoramc.quimica@gmail.com

### Resumo/Abstract

**RESUMO** - O 1,8-cineol ou eucaliptol é um composto monoterpênico de origem natural amplamente presente em óleos essenciais. Neste trabalho, investigamos sua valorização por meio de reações catalisadas por catalisadores a base de heteropoliácidos, tais como  $H_3PW_{12}O_{40}$ ,  $H_3PW_{12}O_{40}$  suportado em sílica ou seu sal de céσιο ( $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ ). O processo catalítico tandem envolve a isomerização do óxido de estireno em fenilacetaldéido seguida de cicloadição do fenilacetaldéido com 1,8-cineol possibilitando a obtenção de derivados do oxabicyclo[3.3.1]noneno de interesse da indústria de Química Fina. O processo realizado em solventes verdes, como o anisol e o dimetilcarbonato proporcionou alto rendimento dos produtos oxabicyclo[3.3.1]noneno, sem lixiviação detectável do catalisador sólido, demonstrando o potencial deste sistema para a síntese sustentável de compostos de valor agregado a partir de recursos renováveis.

**Palavras-chave:** catálise por ácidos, biorenováveis, cicloadição, reação tandem.

**ABSTRACT** - 1,8-cineole or eucalyptol is a biomass derived monoterpene compound widely found in essential oils. In this work, we investigated its valorization through reactions catalyzed by heteropolyacid-based catalysts, such as  $H_3PW_{12}O_{40}$ ,  $H_3PW_{12}O_{40}$  supported on silica, or its cesium salt ( $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ ). The tandem catalytic process involves the isomerization of styrene oxide to give phenylacetaldehyde followed by cycloaddition of the latter with 1,8-cineole allowing to obtain oxabicyclo[3.3.1]nonene derivatives of interest to the Fine Chemicals industry. The process was performed in green solvents, such as anisole and dimethyl carbonate, and resulted in oxabicyclo[3.3.1]nonene products in high yields. No detectable leaching of active components from the solid catalyst was observed, demonstrating the potential of this system for the sustainable synthesis of value-added compounds from renewable resources.

**Keywords:** acid catalysis, bio-renewables, cycloaddition, tandem reactions

### Introdução

O composto monoterpênico 1,8-cineol (eucaliptol), principal componente dos óleos de eucalipto (75-90%) e de outros óleos essenciais, se caracteriza como uma matéria-prima biorrenovável com aplicação direta consolidada e amplamente diversificada em produtos do segmento da indústria da Química Fina, por exemplo, produtos farmacológicos, de limpeza doméstica e cosméticos, bem como em formulações de sabores alimentares (1,2,3). Apresentando um potencial equivalente a milhões de toneladas métricas por ano dentro do mercado mundial, a elevada produção de óleos de eucalipto para uso comercial viabiliza uma ampliação do escopo econômico e tecnológico dos compostos presentes na composição química deste óleo essencial (4,5). Uma estratégia para essa finalidade é a transformação química dos componentes nestas matrizes biorenováveis para obtenção de ativos com

propriedades organolépticas diversificadas de interesse e aplicação comercial abrangente.

Os principais exemplos descritos na literatura que apresentam o uso do 1,8-cineol e 1,4-cineol como matrizes a serem transformadas em produtos de interesse industrial são escassos e priorizam as reações de desidratação/desidrogenação (4,7-10), bem como a oxidação mediante o emprego de fortes agentes oxidantes (3,6,11-14) e processos tandem para obtenção de *p*-cimeno via a desidratação catalítica/desidrogenação oxidativa do óleo de eucalipto (15).

Estudos anteriores desenvolvidos pelo nosso grupo de pesquisa promoveram a reação de acetilação de 1,4-cineol e 1,8-cineol com anidrido acético investigando o uso de heteropoliácidos como catalisadores ácidos para obter ésteres de acetatos, substâncias de interesse para as indústrias de fragrâncias, alimentos e farmacêutica (16). Os resultados indicaram uma baixa reatividade dos cineóis frente à isomerização em meio ácido, comportamento

distinto de outros óxidos terpênicos previamente estudados, que se isomerizam com facilidade sob condições similares (21, 17).

As reações de cicloadições viabilizam o uso de matrizes de olefina e álcoois com compostos carbonílicos. Nessa reação o grupo carbonila fornece ao sistema um átomo de oxigênio, de modo a realizar uma cicloadição com o monoterpeno promovida pela quebra de 2 ligações pi e formação de 2 novas ligações sigma. Na literatura recente, as cicloadições têm sido amplamente exploradas, resultando em sistemas heterocíclicos complexos, como oxabicyclo[3.3.1]nonenos e derivados de benzopiranos, compostos de interesse à indústria farmacêutica (19). O uso de catalisadores heteropoliácidos (HPAs) nessas reações foi relatado recentemente, onde solventes verdes, como o dimetilcarbonato e o dietilcarbonato, substituíram solventes clorados tóxicos, mantendo altos rendimentos e seletividades semelhantes (21). Além disso, também foi relatada a reação do fenilacetaldéido com monoterpenos, que leva à formação de estruturas tetracíclicas incomuns, por ocorrer, simultaneamente ao processo de cicloadição, a alquilação de Friedel-Crafts no anel aromático do composto carbonílico, resultando em um composto heterocíclico de estrutura distinta, associado a uma matriz de substâncias com um potencial receptor de estrógenos e atuante no controle do crescimento e proliferação celular em tecidos cancerígenos (18-20).

Nessas reações os heteropoliácidos (HPAs) destacam-se por sua elevada força ácida e capacidade de operar em baixas quantidades sob condições brandas de reação. Esses contribuem para processos químicos mais sustentáveis, inibindo reações paralelas e minimizando a formação de subprodutos indesejados. Além disso, apresentam alta estabilidade térmica e química, o que permite reutilização em múltiplos ciclos de reação sem perda significativa de atividade. A solubilidade diferenciada dos HPAs em solventes orgânicos facilita sua recuperação e reciclagem. HPAs já foram empregados com sucesso em reações de acoplamento envolvendo matrizes de biomassa biorrenovável, como terpenos e álcoois (limoneno, pineno, linalol e nerol), com aldeídos diversificados, incluindo aqueles derivados de biomassa, como o cuminaldeído e o trans-cinamaldeído (21). Esses processos foram realizados sob condições técnicas e ambientais favoráveis, utilizando catalisadores heterogêneos e solventes ecologicamente atrativos, resultando na obtenção de produtos policíclicos com potencial comercial valioso.

Neste trabalho foram desenvolvidos processos heterogêneos para a síntese de compostos orgânicos complexos viabilizando o emprego de matrizes biorrenováveis como matéria-prima para obtenção de produtos com estruturas químicas contendo o fragmento oxabicyclo[3.3.1]noneno. A viabilidade do uso de eucaliptol em processos sintéticos avançados foi explorada

em um processo tandem envolvendo as reações de isomerização e acoplamento sequenciais, com emprego de HPA's como catalisadores. Neste processo, foram adicionados a um único recipiente o óxido de estireno - o qual é isomerizado a fenilacetaldéido - e o 1,8-cineol, que reage com o fenilacetaldéido previamente formado via reação de acoplamento (processo one-pot). Como resultado, obtém-se compostos oxabicyclo[3.3.1]noneno advindos do processo de acoplamento convencional e o produto de alquilação de Friedel-Crafts.

## Experimental

### *Síntese e caracterização dos catalisadores*

O sal de ácido heteropoliácido  $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$  (CsPW) foi sintetizado conforme metodologia previamente descrita na literatura (22), por meio da adição lenta e controlada de uma solução aquosa de carbonato de céσιο ( $0,47 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) a uma solução aquosa de  $H_3PW_{12}O_{40}$  (HPW,  $0,75 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), sob agitação contínua à temperatura ambiente. O precipitado branco formado foi mantido sob agitação, nas mesmas condições de temperatura, por 48 horas. Em seguida, o material foi submetido a uma etapa de secagem utilizando rotaevaporador a  $45^\circ\text{C}$  e 3 kPa, seguida por secagem adicional em estufa a  $150^\circ\text{C}$  e 0,1 kPa, durante 1,5 horas. O catalisador obtido apresentou uma área superficial de  $111 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , com volume de poro de  $0,07 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$  e diâmetro médio de poro de 24 Å.

O catalisador HPW/SiO<sub>2</sub> foi obtido por impregnação úmida da sílica Aerosil 300 (área superficial de  $300 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) com solução aquosa de HPW, seguido de secagem em estufa a  $150^\circ\text{C}$  sob vácuo (0,2–0,3 Torr) por 1,5 horas, conforme metodologia descrita na literatura (23). A caracterização por <sup>31</sup>P MAS RMN (Bruker Avance DSX 400 NMR, spinning rate of 4 kHz, referenced to 85 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), difração de raio-X (DRX, Rigaku Geigerflex 3034, CuK $\alpha$  radiation), espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES, SpectroCiros CCD) e adsorção de N<sub>2</sub> (Micro meritics ASAP 2010, at 77 K) revelou que o sólido apresenta área superficial de  $200 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , volume de poro de  $0,53 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ , diâmetro médio de 144 Å e teor de HPW de 20% em massa. O espectro de RMN indicou a preservação da estrutura de Keggin, enquanto o padrão de DRX sugeriu que o HPW se encontra majoritariamente disperso na superfície do suporte (25,26). O número e a natureza dos locais ácidos e suas forças, tanto para o catalisador HPW/SiO<sub>2</sub> quanto para o CsPW, foram discutidas em detalhes por Kozhevnikova (24, 28-31).

### Testes Catalíticos

Os ensaios catalíticos foram conduzidos em reatores de vidro imersos em banho de silicone, posicionados sobre uma chapa aquecedora. A mistura reacional foi composta por undecano (0,3 mmol), 1,8-cineol (0,45 mmol), óxido de estireno (0–4,5 mmol), HPA's (0–15 mg) e solvente, totalizando um volume de 3,0 mL. As reações ocorreram à temperatura de 70°C, sob agitação constante, durante um intervalo de tempo previamente estabelecido. O andamento das reações foi acompanhado com a retirada periódica de alíquotas e análise por meio de Cromatografia Gasosa (CG, Shimadzu 17A, coluna capilar Carbowax 20M, detector por ionização em chama). As seletividades dos produtos foram determinadas com base no substrato convertido, utilizando-se o undecano como padrão interno, conforme mostra a Figura 1.

$$\% \text{ Conversão} = \frac{(C_{ti} - C_{tf})_{\text{monoterpeno}}}{(C_{ti})_{\text{monoterpeno}}} \times 100\%$$

$$\% \text{ Seletividade} = \frac{(C_{tf})_{\text{produto}}}{(C_{ti} - C_{tf})_{\text{monoterpeno}}} \times 100\%$$

**Figura 1.** Cálculo de conversão e seletividade, dados C= concentração, ti= tempo inicial, tf = tempo final

### Caracterização dos Produtos

Os produtos obtidos nas reações foram separados por meio de cromatografia em coluna, utilizando solventes orgânicos como eluentes. A identificação e caracterização dos compostos formados foram realizadas através de Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM, Shimadzu QP 2010-PLUS, modo impacto eletrônico, 70 eV) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN, Bruker 400 MHz, TMS, CDCl<sub>3</sub>), pelos experimentos de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, DEPT, COSY, HMQC, HMBC e NOESY.

- **Produto 3:** EM (70 eV, EI): m/z (%):136 (24), 121 (10), 94 (10), 93 (100), 92 (52), 91 (57), 79 (16), 77 (21), 65 (12). Dados de RMN previamente descritos na literatura (24).

- **Produto 4:** EM (70 eV, EI): m/z (%):241 (23), 183 (31), 157 (40), 155 (12), 144 (16), 143 (100), 142 (28), 141 (42), 129 (29), 128 (42), 117 (9), 115 (26), 91(15). Dados de RMN previamente descritos na literatura (24).

## Resultados e Discussão

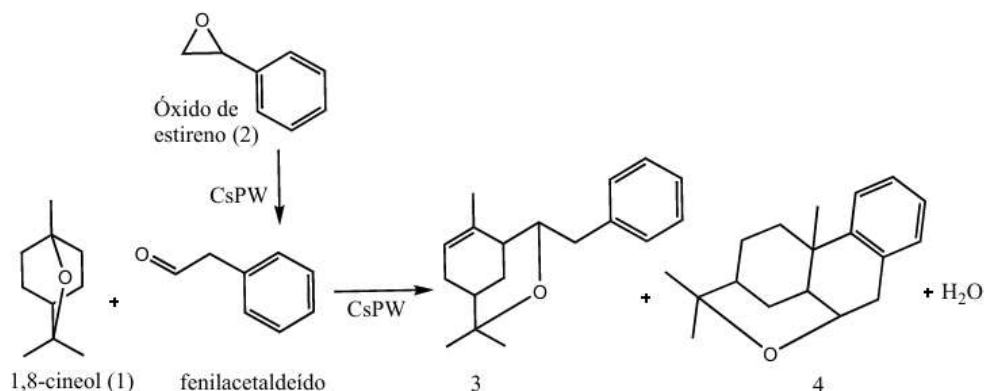
A isomerização do óxido de estireno em fenilacetaldéido pode ser eficientemente catalisada por HPW, conforme descrito na literatura (25). Desta forma, para este trabalho, foi investigada a viabilidade de utilizar o óxido de estireno diretamente como reagente inicial em uma reação tandem de etapa única com o 1,8-cineol, na qual o óxido de estireno seria primeiro isomerizado a fenilacetaldéido e, posteriormente, reagiria com o 1,8-cineol na presença do catalisador CsPW, gerando os compostos de oxabicyclo[3.3.1]noneno citados anteriormente (Figura 1).

Inicialmente, as reações foram conduzidas em meio de anisol, resultando predominantemente na formação dos compostos 3 e 4 (Tabela 1). A variação da quantidade de óxido de estireno permitiu otimizar a produção da cicloadição, atingindo rendimentos combinados de aproximadamente 90% para 3 e 4. A seletividade máxima, também em torno de 90%, foi alcançada quando utilizou-se pelo menos cinco vezes o excesso de óxido de estireno em relação ao 1,8-cineol (Tabela 1-Exp 4). Observou-se que a etapa da isomerização do óxido de estireno foi significativamente mais rápida do que a etapa subsequente de acoplamento com o 1,8-cineol, uma vez que a conversão completa em fenilacetaldéido foi verificada já na primeira amostragem, após 30 minutos de monitoramento. Além disso, foram detectados a formação minoritária de outros compostos, provenientes principalmente da desidratação do 1,8-cineol à compostos *p*-mentanos.

**Tabela 1.** Experimentos com 1,8-cineol e óxido de estireno: isomerização seguida de cicloadição<sup>a</sup>.

Exp	2 (mmol)	Tempo (h)	Conversão (%)	Seletividade (%)		
				3	4	Outros
1	-	5	0	0	0	0
2	0,45	0,5	42	36	36	28
		5	100	7	41	52
3	1,35	0,5	9	33	67	0
		5	77	29	48	23
		10	96	21	55	24
4	2,25	0,5	25	44	56	0
		5	89	33	59	8
		10	98	21	61	18
5	4,50	0,5	34	44	56	0
		5	74	37	50	13
		10	93	30	59	11

<sup>a</sup>Condições: 1,8-cineol 0,45 mmol; catalisador CsPW 10 mg (3,0 μmol); solvente anisol, 70 °C, volume total – 3,0 mL.



**Figura 2.** Isomerização do óxido de estireno (2) a β-fenilacetaldeído, seguida da cicloadição deste ao 1,8-cineol (1).

Nesta etapa do trabalho, foi avaliado ainda o efeito da polaridade dos solventes na conversão e na seletividade da reação. Dessa forma, a reação tandem também foi realizada em diferentes solventes considerados ambientalmente mais sustentáveis, como MIBK, MEK, DMC, DEC e triacetina, permitindo a comparação com os resultados obtidos em anisol (Tabela 1, exp. 4). Em solventes polares como MIBK e MEK ( $\epsilon = 13,1$  e  $18,5$ ), a conversão foi lenta, variando entre 5–12% de conversão de 1,8-cineol após 5 h (Tabela 2, exp. 1 e 2). Entretanto, nos solventes menos polares, como DMC e DEC ( $\epsilon = 3,0$  e  $2,8$ ), observou-se uma reação mais eficiente e com alta seletividade (Tabela 2, exp. 3 e 4).

**Tabela 2.** Experimentos com 1,8-cineol e óxido de estireno: efeito do solvente<sup>b</sup>.

Exp.	Solvente	Tempo (h)	Conversão (%)	Seletividade (%)		
				3	4	Outros
1	Metil isobutil cetona (MIBK)	0,5	0	0	0	0
		5	5	0	0	100
		7	12	0	0	100
2	Metil etil cetona (MEK)	0,5	0	0	0	0
		5	12	16	16	68
		7	20	23	17	60
3	Dimetilcarbonato (DMC)	0,5	68	39	53	8
		5	100	21	73	6
		7	100	15	75	10
4	Dietilcarbonato (DEC)	0,5	42	42	49	8
		5	91	30	56	14
		10	93	28	58	14
5	Triacetina	1	37	34	39	27
		10	81	30	37	33

<sup>b</sup>**Condições:** 1,8-cineol 0,45 mmol; óxido de estireno 2,25 mmol (5 equiv); catalisador CsPW 10 mg; 70 °C, total volume – 3,0 mL.

Quando utilizado a triacetina, solvente de polaridade intermediária aos demais ( $\epsilon = 7,0$ ), a reação apresentou desempenho inferior tanto em velocidade quanto em seletividade, em comparação ao anisol (Tabela 2, exp 5). Os resultados em DEC foram comparáveis aos obtidos com anisol (Tabela 2, exp 4 vs. Tabela 1, exp 4), mas o DMC se destacou por proporcionar uma reação significativamente mais rápida e sutilmente mais seletiva (Tabela 2, exp 3).

**Tabela 3.** Experimentos com 1,8-cineol e óxido de estireno: efeito do catalisador<sup>c</sup>.

Exp	Catalisador (mg)	Tempo (h)	Conversão (%)	Seletividade (%)		
				3	4	Outros
1	CsPW (10)	0,5	25	44	56	0
		5	89	33	59	8
		10	98	21	61	18
2	20% HPW/SiO <sub>2</sub> (10)	0,5	28	50	50	0
		5	55	35	65	0
		10	81	19	77	4
3	HPW (10)	0,5	17	40	60	0
		5	84	14	67	19
		10	100	5	68	27
4 <sup>d</sup>	20% HPW/SiO <sub>2</sub> (10)	1	52	43	56	1
		7	97	15	76	9

<sup>c</sup>**Condições:** 1,8-cineol 0,45 mmol; óxido de estireno 2,25 mmol (5 equiv); solvente anisol, 70 °C, total volume – 3,0 mL.  
<sup>d</sup> Solvente DMC.

Além do catalisador CsPW, também foram avaliados os catalisadores HPW e HPW/SiO<sub>2</sub>, na reação entre 1,8-cineol e óxido de estireno sob as mesmas condições experimentais (Tabela 3). Esses dados permitem uma comparação aproximada do desempenho catalítico, visto que os materiais apresentam diferenças em área superficial,

estrutura de superfície e densidade de sítios ácidos ativos. Nas reações tandem com óxido de estireno, ambos os catalisadores sólidos avaliados, CsPW e HPW/SiO<sub>2</sub>, resultaram em aproximadamente 90% de seletividade conjunta para os compostos 3 e 4 (Tabela 3, exp 1 e 2), enquanto o HPW apresentou seletividade inferior (Tabela 3, exp 3). Essa baixa seletividade foi atribuída à reduzida área superficial do HPW (26, 27). Novamente, os melhores resultados são atribuídos ao uso do DMC como solvente (Tabela 3, exp 4).

De forma geral, os resultados obtidos evidenciam que a escolha do catalisador e do solvente são determinantes para o desempenho da reação, sendo o CsPW e o HPW suportado em sílica os mais seletivos, especialmente em solventes menos polares e ambientalmente amigáveis como o dimetilcarbonato.

## Conclusões

O presente trabalho comprovou a viabilidade da utilização do 1,8-cineol (eucaliptol) como matéria-prima biorrenovável em reações tandem catalisadas por heteropoliácidos (HPAs), visando a síntese de compostos oxabicyclo[3.3.1]noneno, estruturas policíclicas de interesse industrial. No processo desenvolvido, foram empregados catalisadores como Cs<sub>2,5</sub>H<sub>0,5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (CsPW), HPW e HPW suportado em sílica (20% HPW/SiO<sub>2</sub>) em um processo one-pot que envolveu, de forma sequencial, a isomerização do óxido de estireno em fenilacetaldeído e posterior acoplamento do fenilacetaldeído com o 1,8-cineol.

Nos estudos referentes à otimização das condições de reação visando alcançar uma elevada conversão e seletividade, comprovou-se que o uso do excesso de óxido de estireno (cinco vezes em relação ao 1,8-cineol) associado ao emprego do CsPW como catalisador favorece a condução do processo desejado. Promovendo assim, a conversão eficiente do óxido de estireno em fenilacetaldeído e subsequente formação dos compostos policíclicos, com elevada seletividade. A utilização de solventes ambientalmente mais amigáveis, como o anisol e o dimetilcarbonato, confirmou a possibilidade de conduzir reações sob condições sustentáveis sem comprometer o desempenho catalítico. Deste modo, o trabalho contribui para o avanço no desenvolvimento de rotas químicas verdes utilizando biomassa como fonte de carbono e reforça o potencial da catálise heterogênea baseada em HPAs no desenvolvimento de novos processos para a indústria da Química Fina.

## Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPEMIG, UFMG, PROPPI/UFOP.

## Referências

1. E. Breitmaier; Terpenes, Flavors, Fragrances, Pharmaca, Pheromones, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
2. M.B. Villecco, J.V. Catalán, M.I. Vega, F.M. Garibotto, R.D. Enriz, C.A.N. Catalán. Nat. Prod. Commun, 2008, 3, 303–312
3. R. Azerad, ChemPlusChem, 2014, 79, 634–655.
4. B.A. Leita, A.C. Warden, N. Burke, M.S. O’Shea, D. Trimm, Green Chem, 2010, 12, 70–76.
5. C. Danna, P. Malaspina, L. Cornara, A. Smeriglio, D. Trombetta, V. de Feo, S. Vanin, Crop Prot, 2024, 176, 106319.
6. A.J.D. Silvestre, J.A.S. Cavaleiro, S.S. Feio, J.C. Roseiro, B. Delmond, C. Filliatre, Monatsh. Chem., 1999, 130, 589–595.
7. H. Hugel, W. Jackson, C. Kachel, I. Rae, The hydrogenolysis of 1,8-cineole, Aust. J. Chem., 1977, 30, 1287.
8. B.A. Leita, P. Gray, M. O’Shea, N. Burke, K. Chiang, D. Trimm, Catal. Today, 2011, 178, 98–102.
9. H.A. Meylemans, R.L. Quintana, M.L. Rex, B.G. Harvey, J. Chem. Technol. Biotechnol. 2014, 89, 957–962.
10. E. Cahyono, N.D. Rahayuningsih, Muntaufiqoh, W.T. Eden, Harjono Jumaeri, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng., 2019, 509, 012041.
11. M.V. de Boggiatto, C.S. de Heluani, I.J.S. de Fenik, C.A.N. Catalan, J. Org. Chem. 1987, 52, 8, 1505–1511.
12. A.J.D. Silvestre, J.A.S. Cavaleiro, A.M.S. Silva, B. Delmond, C. Filliatre, J. Chem. Res., 1997, 228–229.
13. A.J.D. Silvestre, M. V’alega, J.A.S. Cavaleiro, Ind. Crops. Prod., 2000, 12, 53–56.
14. A.F.M. Barton, B. Dell, A.R. Knight, J. Agric. Food. Chem., 2010, 58, 10147–10155.
15. J.H.Z. Lee, S.H. Wong, J.E. Stok, S.A. Bagster, J. Beckett, J.K. Clegg, A.J. Brock, J. J. de Voss, S.G. Bell, Arch. Biochem. Biophys., 2019, 663, 54–63.
16. N.L. Lataliza-Carvalho et al., Molecular Catalysis, 2024, 554, 113863.
17. Cotta, R.F.; Martins, R. A.; da Silva Rocha, K. A.; Kozhevnikov, E. F.; Kozhevnikov, I. V.; Gusevskaya, E. Catalysis Today, 2021, 381, 254–260.



18. N.F. Salakhutdinov, K.P. Volcho, I.V. Il'ina, D.V. Korchagina, L.E. Tatarova, V. A. Barkhash, *Tetrahedron*, 1998, 54, 15619–15642.
19. P. Saha, P. Gogoi, A.K. Saikia, *Org. Biomol. Chem.*, 2011, 9, 4626–4634.
20. O.S. Patrusheva, K.P. Volcho, N.F. Salakhutdinov, *Russ. Chem. Rev.*, 2018, 87, 771–796.
21. Cotta, R. F. et al. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 217, 92-99.
22. Y. Izumi, M. Ono, M. Kitagawa, M. Yoshida, K. Urabe, *Microporous Mater*, 1995, 5, 255–262.
23. I.V. Kozhevnikov, A. Sinnema, A.J.A. van der Weerdt, H. van Bekkum, *J. Mol. Catal. A*, 1997, 120, 1381.
24. N.L. Lataliza-Carvalho et al., *Applied Catalysis A, General*, 2025, 693, 120133.
25. V.V. Costa, K.A. da Silva Rocha, I.V. Kozhevnikov, E.V. Gusevskaya, *Appl. Catal. A*, 2010, 383, 217–220.
26. T. Okuhara, *Water-Tolerant Solid Acid Catalysts*, *Chem. Rev.*, 2002, 102, 3641–3666.
27. I.V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.*, 1998, 98, 171–198.
28. E.F. Kozhevnikova, I.V. Kozhevnikov, *J. Catal.* 224, 2004, 164–169.
29. A.M. Alsalme, P.V. Wiper, Y.Z. Khimyak, E.F. Kozhevnikova, I.V. Kozhevnikov, *J. Catal.* 276, 2010, 181–189.
30. R. Al-Faze, A. Finch, E.F. Kozhevnikova, I.V. Kozhevnikov, *Appl. Catal. A* 597, 2020, 117549.
31. A. Alasmari, R. Al-Faze, E.F. Kozhevnikova, I.V. Kozhevnikov, *Catal. Commun.* 180, 2023, 106710.