

Aplicação e estudo da reciclabilidade da zeólita beta na reação de alilação e elucidação estrutural do 1-(4-NITROFENIL)BUT-3-EN-1-OL por técnicas espectroscópicas**Application and study of the recyclability of beta zeolite in the alilation reaction and structural elucidation of 1-(4-NITROPHENYL)BUT-3-EN-1-ol by spectroscopic techniques**

DOI:10.34117/bjdv6n8-096

Recebimento dos originais:08/07/2020

Aceitação para publicação:11/08/2020

Cosme Silva Santos

Doutorando em Química (PPGQ) pela Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE)

Instituição: Departamento de Química, Universidade Federal Rural de Pernambuco

Endereço: R. Manuel de Medeiros, Campus Dois Irmãos, Bloco 2 - Dois Irmãos, Recife – PE, Brasil

E-mail:cosme.quimica_21@hotmail.com

Rodrigo Ribeiro Alves Caiana

Mestrando em Ciências Naturais e Biotecnologia (PPGCNbiotec) pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG)

Instituição: Centro de Educação e Saúde, Universidade Federal de Campina Grande. Sítio

Endereço:Olho D'água da Bica S/N, Cuité – PB, Brasil.

E-mail:rodrigoriibeiroalves@hotmail.com

Bruna Barbosa Maia da Silva

Mestranda em Química (PPGQ) pela Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE)

Instituição: Departamento de Química, Universidade Federal Rural de Pernambuco

Endereço: R. Manuel de Medeiros, Campus Dois Irmãos, Bloco 2 - Dois Irmãos, Recife – PE, Brasil

E-mail:brunambsilva1@gmail.com

Vitória Karla Silva Araújo Macedo

Mestre em Ciências Naturais e Biotecnologia (PPGCNbiotec) pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG)

Instituição: Centro de Educação e Saúde, Universidade Federal de Campina Grande. Sítio

Endereço:Olho D'água da Bica S/N, Cuité – PB, Brasil

E-mail:vkarla02@hotmail.com

Herbert Igor Rodrigues de Medeiros

Mestrando em Farmacoquímica (PPGPNSB) pela Universidade Federal da Paraíba (UFPB)

Instituição: Universidade Federal da Paraíba. UFPB, Campus I - Cidade Universitária, João Pessoa – PB, Brasil

E-mail:igorpls_15@hotmail.com

Romário Jonas de Oliveira

Doutorando em Química (PPGQ) pela Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE)
Instituição: Departamento de Química, Universidade Federal Rural de Pernambuco
Endereço: R. Manuel de Medeiros, Campus Dois Irmãos, Bloco 2 - Dois Irmãos, Recife – PE,
Brasil
E-mail:romario.jonas@live.com

Josefa Aqueline Cunha Lima

Doutoranda em Química (PPGQ) pela Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE).
Instituição: Departamento de Química, Universidade Federal Rural de Pernambuco.
Endereço: R. Manuel de Medeiros, Campus Dois Irmãos, Bloco 2 - Dois Irmãos, Recife – PE,
Brasil
E-mail:akelinecunha@gmail.com

Jadson de Farias Silva

Doutorando em Química (PPGQ) pela Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE).
Instituição: Departamento de Química, Universidade Federal Rural de Pernambuco.
Endereço:R. Manuel de Medeiros, Campus Dois Irmãos, Bloco 2 - Dois Irmãos, Recife – PE,
Brasil
E-mail:Jadson_nf@hotmail.com

RESUMO

Nas últimas décadas as questões ambientais se tornaram o centro de muitas discussões nos meios científicos e industriais. A procura por novas alternativas que evitem ou abrandem a geração de resíduos químicos tem crescido consideravelmente e uma das alternativas que tem se mostrado propícia é o emprego de catalisadores ou promotores heterogêneos nas transformações químicas. Assim, uma classe de catalisadores consolidados são as zeólitas que, além de apresentarem várias aplicações industriais, desempenham um importante papel em muitos processos sustentáveis. Na química orgânica, as zeólitas têm sido empregadas em uma variedade de reações, incluindo cicloadições, reações multicomponentes e reações de acoplamentos. Contudo, raros são os relatos de sua utilização na reação de alilação, que é uma reação importante para formação de ligações carbono-carbono. No presente estudo, a zeólita beta foi utilizada para promover a reação de alilação do 4-nitrobenzaldeído. Além disso, esse composto foi caracterizado pelas técnicas de RMN ^1H e ^{13}C . Adicionalmente, foi realizado um estudo de reciclabilidade da zeólita beta na reação de alilação. Assim, a zeólita beta foi eficiente na reação de alilação, fornecendo o produto em um curto tempo reacional e um excelente rendimento. Além disso o estudo de reciclabilidade mostrou que essa zeólita pode ser reaproveitada sem perda de eficiência na reação de alilação. Diante da praticidade e eficiência, esse método apresenta-se como excelente escolha na aplicação de reações de alilação de aldeídos em rotas de síntese e processos em escala para a indústria, além de ser uma estratégia extremamente útil no âmbito da química verde.

Palavras-chave: alilação, zeólita beta, química verde.

ABSTRACT

In recent decades, environmental issues have become the focus of many discussions in scientific and industrial circles. The search for new alternatives that avoid or slow down the generation

of chemical waste has grown considerably and one of the alternatives that has proved to be propitious is the use of heterogeneous catalysts or promoters in chemical transformations. Thus, a class of consolidated catalysts are zeolites which, in addition to having various industrial applications, play an important role in many sustainable processes. In organic chemistry, zeolites have been employed in a variety of reactions, including cycloadditions, multi-component reactions and coupling reactions. However, reports of their use in the alilation reaction, which is an important reaction for carbon-carbon bond formation, are rare. In this study, beta zeolite was used to promote the 4-nitrobenzaldehyde alilation reaction. In addition, this compound was characterized by ^1H and ^{13}C NMR techniques. Additionally, a study of the recyclability of bentonite zeolite in the alilation reaction was performed. Thus, beta zeolite was efficient in the alilation reaction, providing the product in a short reaction time and an excellent yield. In addition, the recyclability study showed that this zeolite can be reused without loss of efficiency in the alilation reaction. Facing practicality and efficiency, this method presents itself as an excellent choice in the application of aldehyde alilation reactions in synthesis routes and scale processes for the industry, besides being an extremely useful strategy in the field of green chemistry.

Keywords: alilation, beta zeolite, green chemistry.

1 INTRODUÇÃO

Desde a década de 1940, começaram a surgir questões ambientais em relação ao crescimento das atividades industriais. Diante de problemas e preocupações ambientais, as empresas mudaram de posição sobre os hábitos convencionais de produção e desenvolvimento de produtos por meio de conferências, acordos políticos e avanços na pesquisa química e na engenharia ecológica, adotando processos sustentáveis (MARCO, 2019).

A química sempre teve um papel central no fornecimento de alimentos e energia, materiais e medicamentos. Nos últimos anos, cada vez mais, a pesquisa química tem se inclinado para geração de produtos e processos sustentáveis e ecológicos, especialmente com o surgimento da “química verde” (HECHELSKI, 2018). Apesar de muitos avanços a química tem sido relacionada a problemas oriundos de atividades industriais desde o início do século XX, sendo irrefutável que a grande maioria dos processos industriais exista pelo menos uma conexão com a química (FERREIRA, 2014).

Desde o final do século passado, há uma crescente preocupação com as questões ambientais, que motiva os vários setores industriais bem como os membros da comunidade científica a se conscientizarem quanto aos impactos dos processos químicos ao meio ambiente (SCHREIBER, 2016).

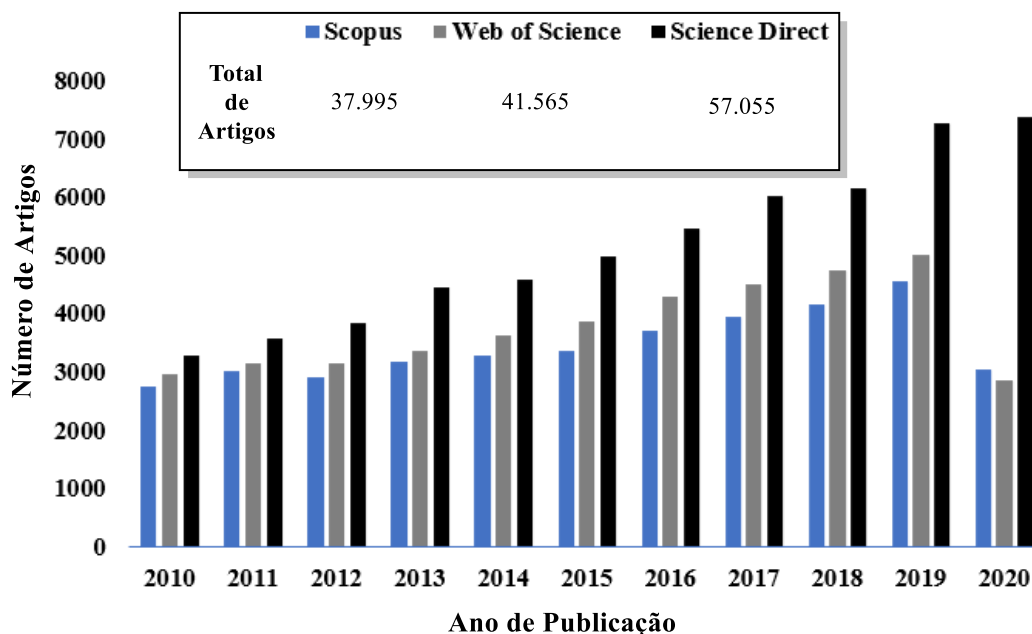
O desenvolvimento de metodologias visando condições reacionais mais suaves, ecologicamente sustentáveis, que diminuam o consumo de tempo e energia, e que ao mesmo

tempo, leve a formação dos produtos desejados com eficiência e altos rendimentos, são verdadeiros desafios enfrentados pela comunidade científica (FREITAS, 2016). Uma das alternativas a essa problemática, que tem se mostrado propícia, é o emprego de catalisadores ou promotores heterogêneos nas transformações químicas (HECHELSKI, 2018). A catálise heterogênea exerce um importante papel na sociedade industrializada causando um forte impacto na economia global, uma vez que está envolvida em aproximadamente 90% da fabricação de produtos químicos e 20% em processos industriais (LEE, 2014). Um dos catalisadores que tem se consolidado desde a segunda metade do século XX são as zeólitas (GRECCO, 2013). Além de apresentarem várias aplicações industriais, as zeólitas estão desempenhando um papel cada vez mais importante em muitos processos sustentáveis, particularmente nas áreas de energia renovável, na conversão de biomassas, em célula de combustível, no armazenamento de energia térmica, na captura e conversão de CO₂, na remoção da poluição do ar e na purificação da água (LI, 2017).

As zeólitas são materiais microporosos constituídos por aluminossilicatos cristalinos de estrutura aberta. Estruturalmente, estes materiais são formados por uma rede tridimensional de tetraedros ([SiO₄] ou [AlO₄]) interligados, contendo diferentes cátions de compensação. Estes materiais exibem um número de propriedades únicas como a presença de centros ácidos, grande área superficial específica, alta capacidade de troca iônica, alta estabilidade térmica, sistema precisamente definido de microporos e canais que permitem conduzir reações catalíticas de forma seletiva, permitindo assim distinguir reagentes, produtos e estados de transição em escala molecular. Dentre os vários tipos de zeólitas, a zeólita beta destaca-se por ser uma das mais importantes industrialmente, sendo utilizada na indústria petroquímica e na química fina como catalisadores, sorventes ou permutadores de íons (GUZIK, 2018; XIONG, 2017).

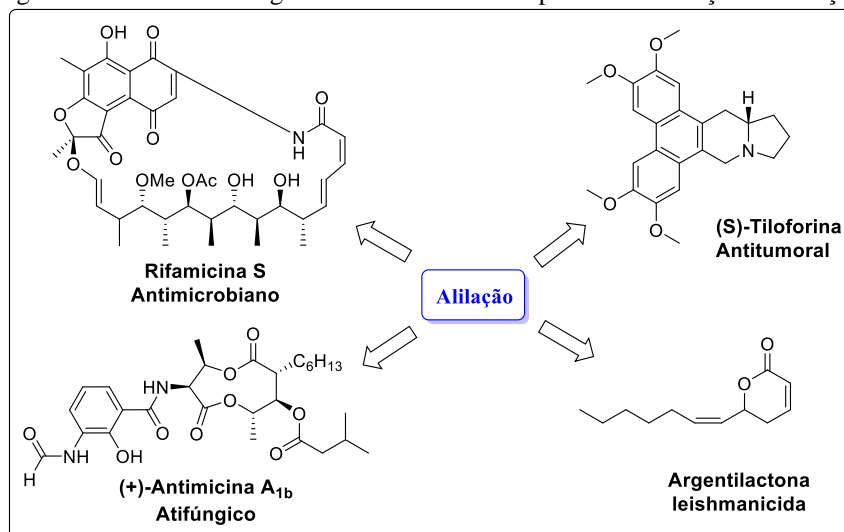
A relevância das zeólitas pode ser evidenciada através da análise das publicações nos bancos de dados das plataformas *Scopus*, *Web of Science* e *Science Direct*, utilizando a palavra-chave *zeolite*. Essa pesquisa revelou um total de 37.995, 41.565 e 57.055 artigos, respectivamente, publicados nos últimos dez anos sobre esses materiais. Esse elevado número é o reflexo da importância das zeólitas nas mais variadas áreas do conhecimento. Os resultados dessa pesquisa estão sumariados na figura 1.

Figura 1. Número de artigos publicados sobre zeólitas nos últimos dez anos em quatro bancos de dados científicos. Fonte: própria.



Devido a essas peculiaridades as zeólitas têm sido atualmente empregadas em uma ampla variedade de transformações orgânicas, como em reações de cicloadição, reações multicomponentes e reações de acoplamentos (CHASSAING, 2017), que são reações de alta relevância na formação de ligações carbono-carbono (C-C). Do ponto de vista da química orgânica sintética, outra importante transformação orgânica que leva a formação de novas ligações C-C é a adição de espécies organometálicas alílicas a compostos carbonílicos, denominada de reação de alilação. Essa reação é de fundamental importância na preparação de moléculas biologicamente ativas, como a Rifamicina S (KISHI, 1981), (+)-Antimicina A_{1b} (JANETZKO, 2014), (S)-Tiloforina (SU, 2014), Artentilactona (FATIMA, 2004). A estrutura desses compostos pode ser vista na figura 2.

Figura 2. Moléculas biologicamente ativas obtidas por meio da reação de alilação.



Diante da importância das zeólitas como catalizadores, bem como da reação de alilação para formação de ligações C-C, decidimos utilizar a zeólita beta para promover a reação de alilação do 4-nitrobenzaldeído, tendo em vista que não há relatos na literatura da utilização desse material microporoso nesta reação. Além disso, foi realizado um estudo da reciclabilidade da zeólita beta, bem como a caracterização do produto obtido.

2 METODOLOGIA

Equipamentos, materiais, solventes e reagentes.

De modo geral, foram utilizados reagentes e solventes na sua forma comercial (P. A.), de vários fornecedores (Sigma-Aldrich, Vetec e Cinética). Os solventes utilizados foram purificados e secos conforme os protocolos Perrin e Armarego (1996). O acompanhamento da reação foi realizado através de cromatografia em camada delgada (CCD), onde sua revelação foi realizada através de uma câmara de luz UV. Nos testes de reciclabilidade da zeólita foi utilizada uma centrífuga da marca Centribio modelo 80-2B. Os espectros de ressonância magnética nuclear foram registrados em um espectrômetro Varian Unity Plus de 300 MHz. Os deslocamentos químicos foram expressos em ppm em relação ao pico residual do clorofórmio (7,26 ppm) para os espectros de hidrogênio, em relação ao pico central do CDCl₃ (77,0 ppm) para os espectros de carbono. Todas as constantes de acoplamento (J) foram descritas em hertz (Hz).

Procedimento experimental**Procedimento para preparação do *p*-nitrobenzaldeído.**

O *p*-nitrobenzaldeído (**1**) (37,7 mg; 0,25 mmol) foi adicionado em um tubo de ensaio, sendo posteriormente solubilizado em diclorometano (0,5 mL). Adicionou-se a zeólita beta (37,7 mg; 100% m/m), seguida da adição do aliltrifluoroborato de potássio **2** (44,4 mg; 0,30 mmol) e água (0,5 mL), onde a mistura reacional foi então vigorosamente agitada por 30 minutos. Após o término da reação, foi adicionado acetato de etila (20 mL), e em seguida lavada com solução saturada de cloreto de sódio (3 x 20 mL). A fase orgânica foi então seca com Na₂SO₄ anidro, filtrada e o solvente removido sob pressão reduzida, levando ao álcool homoalílico **3** sem necessidade de purificações adicionais.

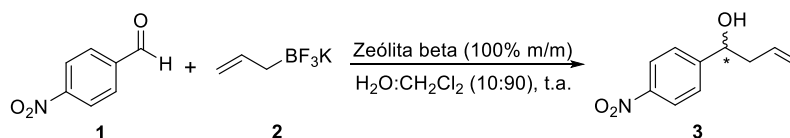
Procedimento geral para a reciclabilidade da zeólitas beta.

Em um tubo de ensaio de 10 mL, contendo 0,25 mmol do composto **1** (37,7 mg) e diclorometano (1,0 mL), Adicionou-se a zeólita beta (37,7 mg; 100% m/m), seguido da adição do aliltrifluoroborato de potássio **2** (44,4 mg; 0,30 mmol) e água (0,5 mL). Finalizada a reação, comprovada por CCD, o tubo de ensaio foi centrifugado por 10 min. em uma rotação de 1.500 rpm. Após este tempo, o tubo foi retirado cuidadosamente da centrífuga e o líquido sobrenadante foi removido com auxílio de uma pipeta de Pasteur. Em seguida, adicionou-se diclorometano (2,0 mL) no tubo de ensaio, sendo este centrifugado por mais 10 min e a fase orgânica foi removida. Esse último procedimento foi repetido por três vezes para garantir uma lavagem da zeólita e aumentar a eficiência das reações subsequentes. Após essa lavagem reutilizou-se a zeólitas beta em outros ciclos reacionais.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em um estudo anterior, realizado pelo nosso grupo de pesquisa, foram determinadas as melhores condições reacionais para reação de alilação do 4-nitrobenzaldeído empregando a zeólita beta, no qual foi determinado que os melhores resultados são óbitos quando a reação é agitada a temperatura ambiente e se utiliza uma quantidade de zeólita beta de 100% (m/m) e um sistema de solventes 1:9 (água: diclorometano). O 1-(4-Nitrofenil)but-3-en-1-ol (**3**) foi obtido em 30 min. com 95% de rendimento. Esses resultados estão expostos na tabela 1.

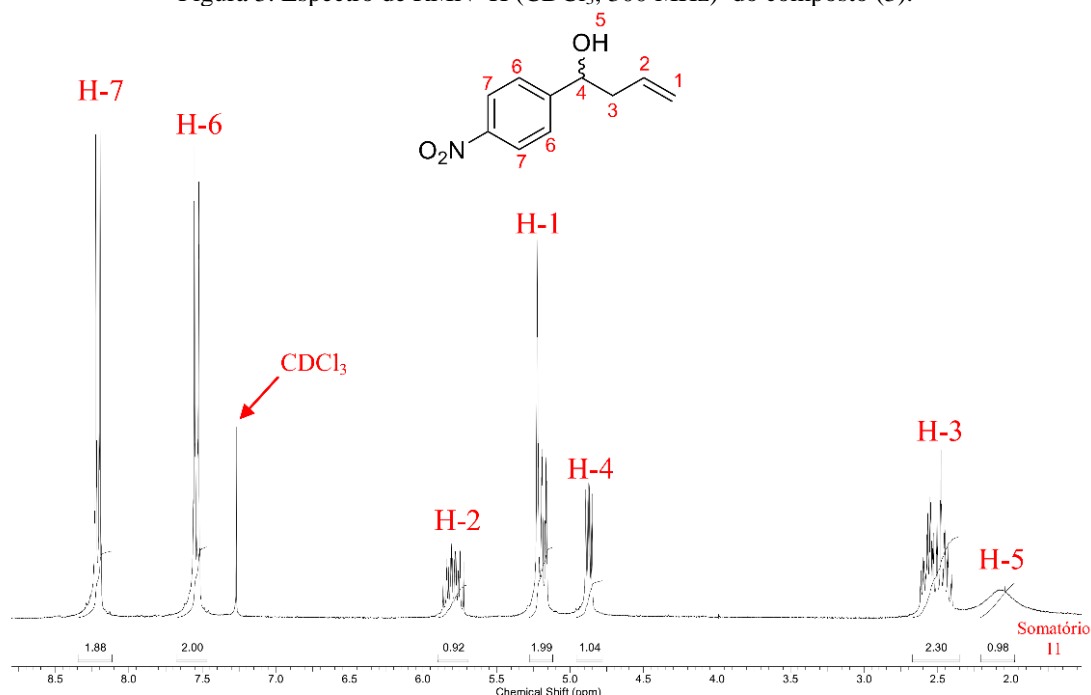
Tabela 1. Condições otimizadas para reação de alilação do 4-nitrobenzaldeído.



Experimentos	Tempo (min)	Rendimento (%) ^a
1	30	95

^aRendimento do produto isolado.

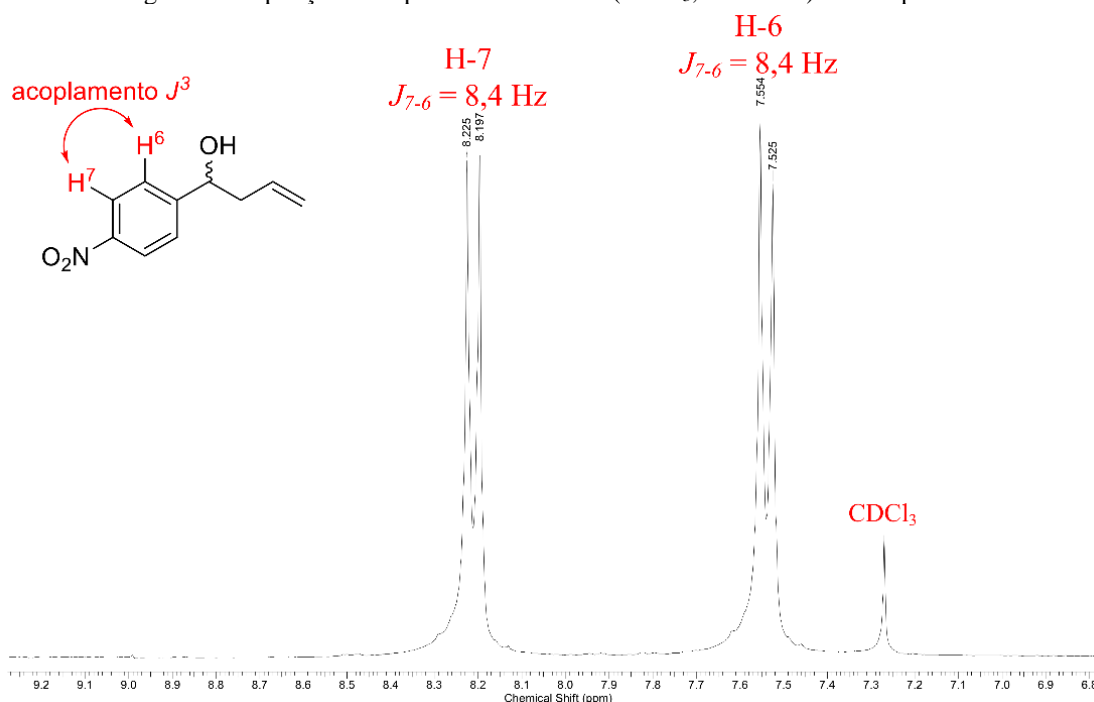
Neste trabalho foi realizada a caracterização estrutural, do composto 1-(4-Nitrofenil)but-3-en-1-ol (**3**) pelas técnicas espectroscópica de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C . De acordo com o espectro de RMN ^1H do composto **3**, (Figura 3) o somatório das áreas das integrais sobre cada sinal foi igual a 11, que corresponde a quantidade de hidrogênios presente na estrutura do composto **3**.

Figura 3. Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto (**3**).

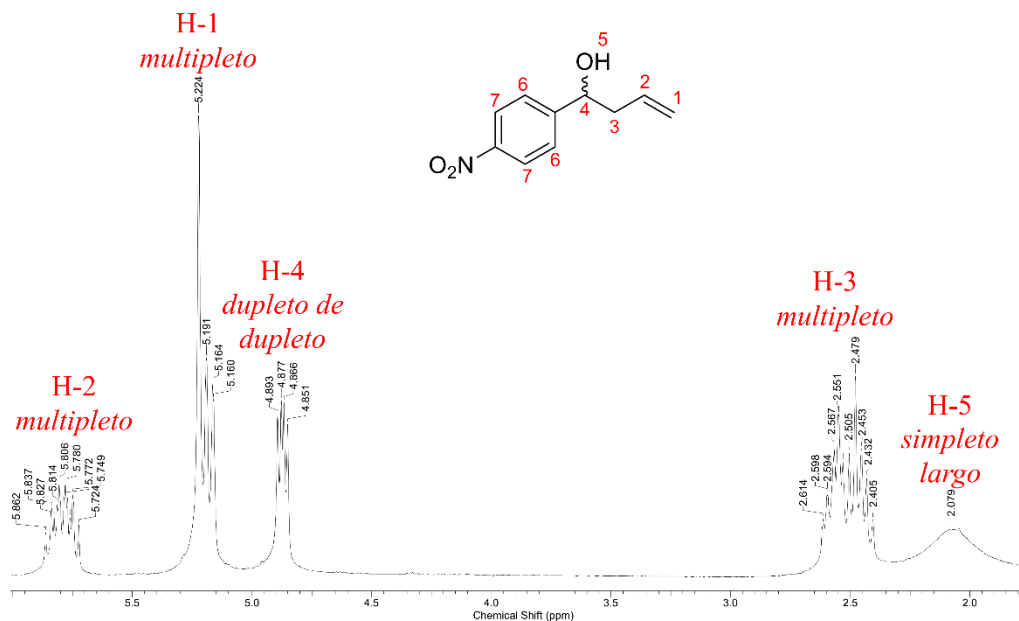
Na ampliação na região do espectro equivalente as faixas de deslocamento entre 9,0 a 7,0 ppm, foi observado dois sinais do tipo duplete com deslocamento químico em 8,21 e 7,54 ppm (Figura 4). Estes sinais em campo baixo foram atribuídos aos hidrogênios H-7 e H-6, respectivamente, uma vez que eles sofrem o efeito da anisotropia diamagnética promovida pelo anel aromático, o que acarreta em uma maior desblindagem. Estes hidrogênios acoplam entre

si com uma constante de acoplamento de 8,4 Hz, valor este típico de acoplamento a três ligações (J^3).

Figura 4. Ampliação do espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 3.



Adicionalmente, na região ampliada de 5,8 a 1,8 ppm foram observados três sinais do tipo multipletos, um sinal do tipo dupletos de dupletos e um sinal do tipo simpleto largo (Figura 5). O sinal mais desblindado em 5,79 ppm foi atribuído ao hidrogênio H-2 devido ao efeito anisotrópico da dupla ligação e o valor da sua integral igual a 1, enquanto que o simpleto largo em 2,08 ppm foi atribuído ao hidrogênio H-5. O sinal em 4,86 ppm foi atribuído ao hidrogênio H-4, onde ele é capaz de acoplar com os hidrogênios diastereotópicos H-3 e H-3' com valor de $J_{4-3} = 8,1 \text{ Hz}$ e $J_{4-3'} = 4,8 \text{ Hz}$. O sinal em 2,61 a 2,40 ppm foi atribuído aos hidrogênios H-3 e H-3'. A dificuldade em determinar suas constantes de acoplamento deve-se ao fato dos mesmos serem hidrogênios diastereotópicos e por acoplarem com os hidrogênios H-4, H-2 e H-1.

Figura 5. Ampliação do espectro de RMN¹H (CDCl₃, 300 MHz) do composto 3.

De acordo com o espectro de RMN ¹³C foi observada a presença de oitos sinais, o que condiz com os oito carbonos quimicamente diferentes do produto em estudo (Figura 6). O sinal mais desblindado em 151,1 ppm foi atribuído ao carbono C-5 devido ao efeito anisotrópico, a intensidade do sinal (por ser um carbono terciário) e por sua estrutura de ressonância (Esquema 1). O sinal em 147,1 ppm foi atribuído ao carbono C-8, sendo este deslocamento para campo baixo devido ao efeito retirador do grupo NO₂. Os sinais 133,1 e 119,5 ppm foram atribuídos aos carbonos alílicos C-2 e C-1, respectivamente. Os sinais em 126,5 e 123,6 ppm foram atribuídos aos carbonos C-7 e C-6, respectivamente, sendo esta atribuição motivada pelos contribuintes de ressonância do composto **3a** (Esquema 1). O sinal em 72,1 ppm foi atribuído ao carbono C-4, uma vez que este carbono está diretamente ligado ao oxigênio. O sinal mais blindado em 43,8 ppm foi atribuído ao C-3 por se tratar de um carbono de hibridização *sp*³ e não está diretamente a um heteroátomo ou sofrer o efeito da anisotropia diamagnética.

Esquema 1. Contribuintes de ressonância do 1-(4-Nitrofenil)but-3-en-1-ol.

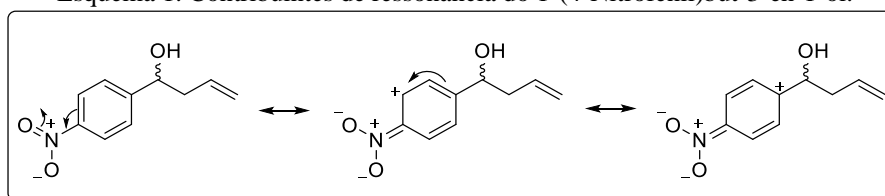
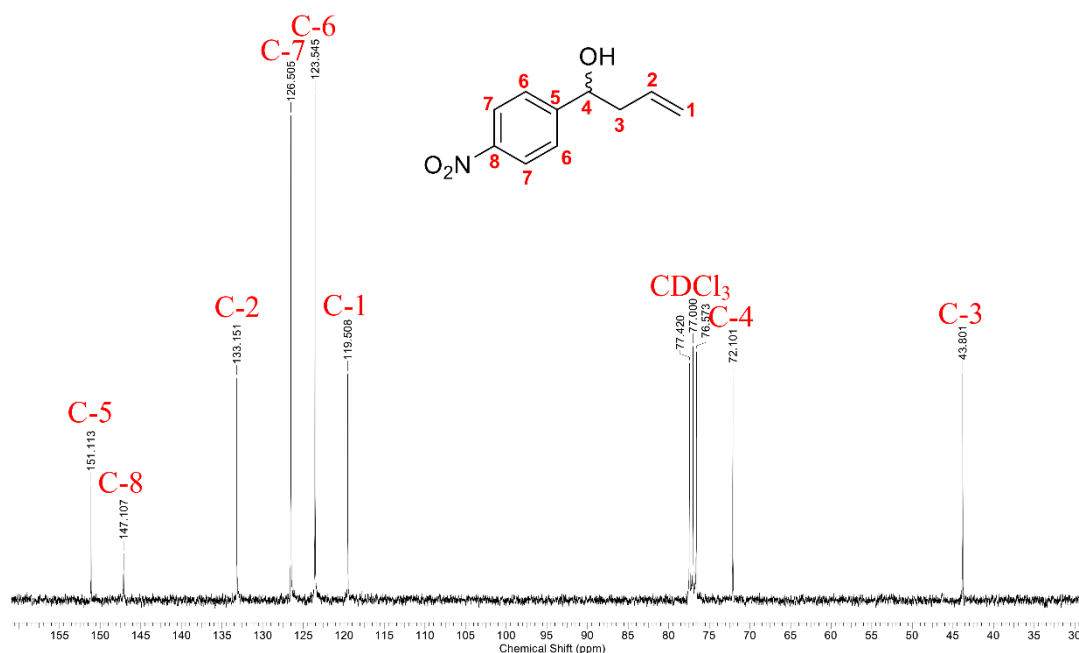
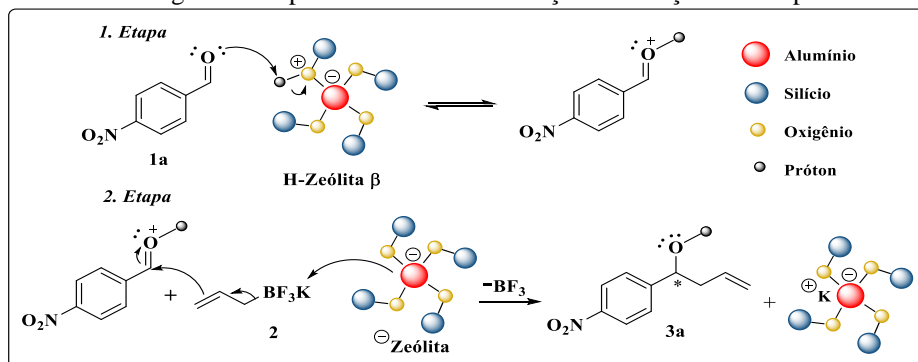


Figura 6. Espectro de RMN¹³C (CDCl₃, 75MHz) do 1-(4-Nitrofenil)but-3-en-1-ol.

Assim, o 1-(4-Nitrofenil)but-3-en-1-ol (**3**) foi obtido como um óleo incolor, cujos dados espectroscópicos são os seguintes: RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 8,21 (d, J = 8,4 Hz, 2H, H_{Aromático}), 7,54 (d, J = 8,4 Hz, 2H, H_{Aromático}), 5,86-5,72 (m, 1H, CH=CH₂), 5,22-5,16 (m, 2H, CH=CH₂), 4,86 (dd, J = 8,1, 4,5 Hz, 1H, CHOH), 2,61-2,40 (m, 2H, CHCH₂), 2,08 (s. l. , 1H, OH); ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃): δ 151,5, 147,5, 133,6, 126,9, 124,0, 119,9, 72,5, 44,2. Esses resultados estão de acordo com os dados disponíveis na literatura (COUTO, 2013).

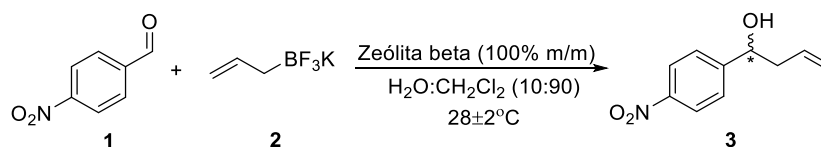
Recentemente, um provável mecanismo para reação de alilação envolvendo a zeólita beta foi proposto por Macedo e colaboradores (2020) De acordo com os autores a reação é iniciada com a protonação da carbonila do composto **1** pela zeólita beta tornando o carbono carbonílico mais eletrofílico, seguido pelo ataque do grupamento alílico do composto **2** o álcool homoalílico **3** (Figura 7).

Figura 7. Proposta mecanística da reação de alilação do composto 1.



Uma vez que a zeólita beta se mostrou muito eficiente na promoção da reação de alilação do 4-nitrobenzaldeído e após a caracterização detalhada do produto obtido, foi realizado um estudo da reciclabilidade da zeólita beta nesta reação. Os resultados desse estudo estão sumarizados na Tabela 2.

Tabela 2. Avaliação do reuso da zeólita beta após sucessivas reações de alilação.



Experimento	Ciclos	Tempo (min)	Rendimento (%)
1	-	30	95
2	1	40	91
3	2	90	51 ^a
4	3	90	45 ^a

^aReação incompleta.

Observando os resultados na Tabela 2, foi constatado que a zeólita beta foi capaz de promover a reação de alilação de maneira eficiente por um ciclo reacional (experimento 2). Nesse primeiro ciclo de reuso, houve um pequeno aumento do tempo reacional de 30 para 40 minutos. A partir do segundo e terceiro ciclo de reuso os rendimentos dos produtos obtidos ficaram em torno de 51 e 45 %, respectivamente e os tempos reacionais permaneceram em 90 minutos. De modo geral, estes resultados foram muitos satisfatórios, pois a zeólita promoveu a reação de alilação em um curto tempo reacional e, além disso, um excelente rendimento foi obtido até o primeiro ciclo reacional. Adicionalmente, podemos inferir que a zeólita beta pode ser reaproveitada na reação de alilação e empregado em mais um ciclo reacional com uma perda extremamente pequena de eficiência.

4 CONCLUSÕES

O método utilizado nesse trabalho é simples e eficiente e apresenta-se como excelente escolha na aplicação de reações de alilação de aldeídos em rotas de síntese e processos em escala para a industrial. Além disso, a zeólita beta apresentou uma ampla versatilidade, sendo facilmente manipulada e removida do meio reacional, o que implicou em uma diminuição dos resíduos e gastos e, além disso, se mostrou reaproveitável na reação de alilação, sendo dessa forma um material extremamente útil no âmbito da química verde.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a PRONEM/FACEPE (APQ-0476-1.06/14) pelo apoio financeiro e a CAPES pelas bolsas concedidas. Os autores também agradecem a Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco pelas análises dos compostos.

REFERÊNCIAS

- Chassaing, S.; Bénétteau, V.; Louisa, B.; Pale, P. Zeolites as Green Catalysts for Organic Synthesis: the Cases of H-, Cu- & Sc-Zeolites. **Current Organic Chemistry**, Vol. 21, p. 779-793, 2017.
- Couto, T. R.; Freitas, J. C. R.; Cavalcanti, I. H.; Oliveira, R. A.; Menezes, P. H. Allylation of aldehydes with potassium allyltrifluoroborate catalyzed by Amberlyst A-15. **Tetrahedron**, Vol. 69, n. 34, p. 7006-7010, 2013.
- Fatima, A.; Kohn, L. K.; Anônio, M. A.; Carvalho, J. E.; Pilli, R. A. Enantioselective syntheses of (R)- and (S)-argentilactone and their cytotoxic activities against cancer cell lines. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, Vol. 12, p. 5437–5442, 2004.
- Ferreira, V. F.; da Rocha, D. R.; da Silva, F. C. Química Verde, Economia Sustentável e Qualidade de Vida *Rev. Virtual Quimica*, 2014, 6 (1), 85-111.
- Freitas, J. J. R. Utilização de Diferentes Promotores na Reação de Propargilação de Compostos Carbonílicos por Reagentes de Boro. Tese, 161 F. Universidade Federal De Pernambuco, Recife, 2016.
- Grecco, S. T. F.; Rangel, M. C. Zeólitas Hierarquicamente Estruturadas. **Quimica Nova**, Vol. 36, n. 1, p. 131-142, 2013.
- Guzik, A. F.; Hierarchical zeolites: Synthesis and catalytic properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, Vol. 259, p. 33-45, 2018.
- Hechelski, M.; Ghinet, A.; Louvel, B.; Dufrénoy, P.; Rigo, B.; Daïch, A.; Waterlot, C. **Chemsuschem**, Vol. 11, p. 1249-1277, 2018.
- Janetzko, J.; Batey, R. A. Organoboron-Based Allylation Approach to the Total Synthesis of the Medium-Ring Dilactone (+)-Antimycin A_{1b}. **Journal of Organic Chemistry**. Vol. 79, p. 7415-7424, 2014.
- Kishi, Y. Total Synthesis of Rifamycin S. **Pure and Applied Chemistry**., Vol. 53, p.1163-1180, 1981.

Li, Y.; Li, L.; Yu, J. Applications of Zeolites in Sustainable Chemistry. **Chem**, Vol. 3, p. 928–949, 2017.

Lle, A. F.; Bennett, J. A.; Manayil, J. C.; Wilson, K. Heterogeneous catalysis fo sustainable biodiesel production via esterification and transesterification. **Chemical Society Reviews**, Vol. 43, p. 7887-7916, 2014.

Macedo, V. K. S. A.; Santos C. S.; Mello, M. I. S.; Alves, J. A. B. L. R.; Barros, J. M. F.; Freitas, J. C. R. Application of beta zeolite in allylation reaction aiming formation of new C-C bonds. **Cerâmica**, vol. 66, p.243-249, 2020.

Marco, B. A.; Rechelo, B. S.; Tótolí, E. G.; Kogawa, A. C.; Salgado, H. R. N. Evolução da química verde e seus impactos multidimensionais: uma revisão. **Saudi Pharmaceutical Journal**, vol. 27, P. 1-8, 2019.

Perrin, D. D.; Amarego, W. L. F. Purification of Laboratory Chemicals, 3^a ed., Pergamon Press: Oxford, 1996.

Schreiber, D.; Ermel, U. T.; Figueiredo, J. A. S.; Zeni, A. Analysis of Innovation and Its Environmental Impacts on the Chemical Industry. **BAR - Brazilian Administration Review**, Vol. 13, n.1 Rio de Janeiro, 2016.

Su, B.; Zhang, H.; Denga, M.; Wang, Q. An enantioselective strategy for the total synthesis of (S)-tylophorine via catalytic asymmetric allylation and a one-pot DMAP-promoted isocyanate formation/Lewis acid catalyzed cyclization sequence. **Organic & Biomolecular Chemistry**, Vol. 12, p. 3616-3621, 2014.

Xiong, G.; Liu, X.; Zhao, R.; Liu, J.; Yin, J.; Meng, Q.; Guo, Z.; Liu, L. Synthesis and crystallization mechanism of nano-sized zeolite beta aggregates via aerosol-assisted method. **Microporous and Mesoporous Materials**, Vol. 249, p. 97-104, 2017.