

## Síntese e emprego do [Pd(dmba)(NCO)(PPh<sub>3</sub>)] em processos catalíticos envolvendo a preparação de derivados da uréia e de alcóxicarbonil complexos

V. A. de Lucca Neto<sup>1,2</sup>, A. E. Mauro<sup>2\*</sup>, S. R. Ananias<sup>3</sup>, A. Stevanato<sup>2</sup>, A. C. Moro<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Ciências Exatas e Naturais, Universidade do Sagrado Coração, CEP 17011-160, Bauru, SP, Brasil.

<sup>2</sup>Departamento de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, CP 355, CEP 14801-970, Araraquara, SP, Brasil.

<sup>3</sup>Departamento de Análises Clínicas, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual Paulista, CEP 14801-902, Araraquara, SP, Brasil.

\*mauro@iq.unesp.br

**Resumo:** Este trabalho trata do emprego do ciclometalado [Pd(dmba)(NCO)(PPh<sub>3</sub>)] (dmba = N,N-dimetilbenzilamina; PPh<sub>3</sub> = trifenilfosfina) em processos catalíticos em fase homogênea, envolvendo a reação entre *p*-toluidina e *p*-nitrotolueno, produzindo N,N'-bis(4-metilfenil)uréia. A reação foi realizada a 140 °C, sob pressão inicial de CO de 60 bar. Empregou-se também o mesmo composto em reações de carbonilação na presença dos álcoois metílico e etílico, obtendo-se os alcóxicarbonil complexos [Pd(NCO)(CO<sub>2</sub>R)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R=Me ou Et). Constatou-se que o emprego do [Pd(dmba)(NCO)(PPh<sub>3</sub>)] nos referidos processos, propiciou a formação dos produtos com bons rendimentos.

**Palavras-chave:** ciclometalado; carbonilação redutiva; catálise homogênea.

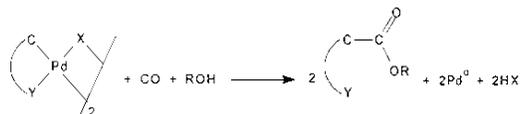
### Introdução

A ativação do monóxido de carbono por compostos de metais de transição suscitou enorme interesse nos últimos anos [1-6] devido ao seu alto potencial sintético e aplicações industriais, já que muitos produtos relevantes são obtidos a partir de nitrocompostos [7] e CO, incluindo isocianatos [8], carbamatos [9] e uréias [10-14]. Uréias e carbamatos são empregados na síntese de pesticidas e fertilizantes, enquanto mono e diisocianatos são intermediários significativos na manufatura de pesticidas, plásticos, poliuretanos, couro sintético, adesivos e capas [12-14].

Outro interesse recorrente das reações de carbonilação reside na obtenção de ésteres

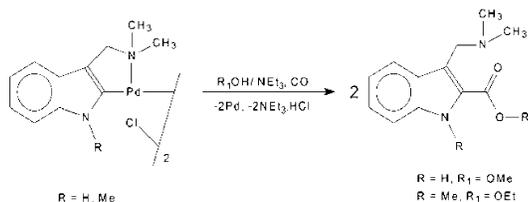
oriundos de paladociclos, como apresentado no Esquema 1. Rendimentos elevados são conseguidos sob pressão de 150 atm e temperatura de 100 °C [15,16].

A etapa chave do processo de carbonilação é a inserção de monóxido de carbono na ligação Pd-C, a qual é precedida pela formação de um derivado monomérico [17].



**Esquema 1.** Utilização de ciclopaladados na obtenção de ésteres.

A carbonilação à pressão atmosférica, em álcoois, de complexos ciclopaladados de gramina (N,N-dimetil-1-indol-3-metanamina) e 1-metilgramina permitiu isolar os correspondentes N,N-dimetil-2-metoxicarbonil-1H-indol-3-metanamina e N,N-trimetil-2-etoxicarbonil-1H-indol-3-metanamina, com altos rendimentos [18], Figura 1.



**Figura 1.** Exemplo de carbonilação em meio alcóolico.

A reação anterior provavelmente ocorre via quebra da ponte Pd-Cl existente no dímero, seguida de coordenação e inserção do monóxido de carbono na ligação Pd-C e posterior ataque nucleofílico pelo álcool à carbonila do intermediário acilpaládio(II), gerando o produto final [19].

Considerando os aspectos mencionados e o fato de complexos contendo pseudo-haletos serem interessantes tanto por seus vários modos de coordenação, quanto pela reatividade por eles apresentada quando coordenados, o presente trabalho exemplifica o emprego do ciclometalado [20]  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{NCO})(\text{PPh}_3)]$  juntamente com a trietilamina e  $\text{SnCl}_4$ , no processo de carbonilação entre *p*-toluidina e o *p*-nitrotolueno, objetivando a síntese da N,N'-bis(4-metilfenil)uréia. O mesmo ciclometalado foi utilizado em reações com monóxido de carbono na presença dos álcoois metílico e etílico, originando os alcóxicarbonil complexos  $[\text{Pd}(\text{NCO})(\text{CO}_2\text{R})(\text{PPh}_3)_2]$  (R=Me ou Et). Obteve-se bons rendimentos em todas as reações e, em ambos os processos catalíticos realizados, os produtos isolados foram caracterizados por técnicas de RMN e IV.

## Parte experimental

O monóxido de carbono utilizado nas reações catalíticas, da Oxigênio do Brasil, continha pureza mínima de 99,9% e foi empregado sem nenhuma purificação. Os reagentes, todos de grau analítico, não foram submetidos à purificação prévia e os produtos, após isolados, são estáveis ao ar e à umidade.

### Preparação dos compostos

O composto  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-NCO})_2]$  (**1**) foi preparado segundo método descrito na literatura [21] e o  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{NCO})(\text{PPh}_3)]$  (**2**) pela clivagem do dímero (**1**) por trifenilfosfina.

### $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{NCO})(\text{PPh}_3)]$ (**2**)

Uma massa de 0,100 g (0,177 mmol) do composto  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-NCO})_2]$  foi dissolvida em 20 mL de acetona. Adicionou-se à solução, sob agitação, 0,093 g (0,35 mmol) de trifenilfosfina solubilizada em 10 mL de acetona. Manteve-se a reação, sob agitação constante, por 1h, tornando a solução amarelo-clara. A solução foi concentrada à pressão reduzida até 3/4 do seu volume, havendo a precipitação de um composto branco por adição de pentano. O complexo foi filtrado, lavado com pentano e seco sob *vácuo*. O rendimento foi de 93%. Análise elementar: Enc.: C: 60,8; H: 4,95; N: 5,26; calc.: C: 61,7; H: 4,99; N: 5,14. Ponto de fusão: 162,0-162,5 °C.

### Síntese da N,N'-bis(4-metilfenil)uréia (**3**)

Em uma autoclave adicionou-se, sob  $\text{N}_2$ , 0,274 g (20,0 mmol) de *p*-nitrotolueno, 0,214 g (20,0 mmol) de *p*-toluidina, 1,4 mL (5,0 mmol) de trietilamina, 40,0 mL de dioxano, 0,109 g (0,200 mmol) de  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{NCO})(\text{PPh}_3)]$  e 0,24 mL (2,0 mmol) de  $\text{SnCl}_4$ . Posteriormente a autoclave foi fechada e introduziu-se monóxido de carbono (CO) até a pressão atingir 60 bar. A mistura foi mantida sob agitação constante e aquecida em banho de glicerina a 140 °C por 4h. Após a abertura da autoclave, observou-se a presença de cristais brancos aciculares, misturados ao resíduo escuro de paládio metálico. Filtrou-se a solução para eliminação do paládio metálico. O sólido branco formado foi redissolvido em etanol e recristalizado

juntamente com o restante do sólido oriundo da evaporação do dioxano. O rendimento foi de 70%. Análise elementar: Enc.: C: 75,1; H: 6,98; N: 11,6; calc.: C: 74,9; H: 6,71; N: 11,3. Ponto de fusão: 162,0°C.

#### *Reações de Carbonilação de Álcoois: Síntese de Alcoxycarbonil Complexos*

##### *Síntese do [Pd(NCO)(CO<sub>2</sub>Me)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]*

Em uma autoclave adicionou-se 0,100 g (0,184 mmol) de [Pd(dmba)(NCO)(PPh<sub>3</sub>)], 15 mL de diclorometano e 2,0 mL de metanol. A autoclave foi fechada e introduziu-se monóxido de carbono (CO) até a pressão de 8 bar. A solução inicialmente incolor e límpida, foi mantida sob agitação à temperatura ambiente por 4h. Após a abertura da autoclave, observou-se a presença de um resíduo escuro de paládio metálico em meio à solução sem alteração de cor, que foi filtrada para eliminação do paládio. A solução foi então transferida para um tubo de vidro e este a um pesa filtro contendo pentano. Após a saturação houve a formação de cristais incolores que foram lavados com pentano e secos sob *vácuo*. O rendimento foi de 43%. Análise elementar: Enc.: C: 63,6; H: 4,44; N: 2,07; calc.: C: 64,0; H: 4,54; N: 1,91. Ponto de fusão: 222,5-223,1°C.

##### *Síntese do [Pd(NCO)(CO<sub>2</sub>Et)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]*

Em uma autoclave adicionou-se 0,100 g (0,184 mmol) de [Pd(dmba)(NCO)(PPh<sub>3</sub>)], 15 mL de diclorometano e 2,0 mL de etanol. A autoclave foi, então, fechada e introduziu-se monóxido de carbono (CO) até a pressão de 8 bar. A solução incolor e límpida, foi mantida sob agitação, à temperatura ambiente, por 4h. Aberta a autoclave, constatou-se a presença de um resíduo escuro de paládio metálico em meio à solução, que foi filtrada para eliminação do metal. A solução foi colocada em um tubo de vidro e este em um pesa filtro contendo pentano. Após a saturação, formaram-se cristais incolores que foram lavados com pentano e secos sob *vácuo*. O rendimento foi de 40%. Análise elementar: Enc.: C: 63,9; H: 4,65; N: 1,72; calc.: C: 63,9; H: 4,65; N: 1,88. Ponto de fusão: 227,8-228,7 °C.

#### *Técnicas experimentais*

Os espectros no IV foram obtidos na região de 4000-400 cm<sup>-1</sup> usando a técnica de pastilha em KBr, em um espectrofotômetro NICOLET modelo 730 FT. Os espectros de RMN foram obtidos em um espectrômetro BRUCKER modelo AC-200, utilizando-se CDCl<sub>3</sub> como solvente para o ciclopaladado e DMSO-D<sub>6</sub>, para as uréias e carbamatos. Nos espectros de RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C utilizou-se TMS como padrão interno, enquanto o espectro de RMN de <sup>31</sup>P foi obtido empregando-se o trimetilfosfito, como padrão externo. A análise elementar do ciclometalado foi realizada na Central Analítica da Universidade de São Paulo (USP-SP). As reações catalíticas foram efetuadas em uma autoclave de aço inóx de 150 mL de volume interno, possuindo uma válvula de admissão de CO, uma válvula de purga, um sistema para injeção de líquidos, um manômetro e uma válvula de segurança, que permite a operação até a pressão de 100 bar. Externamente, esta autoclave contém um sistema que permite a circulação de um banho quente de glicerina. A agitação foi efetuada magneticamente.

#### **Resultados e discussão**

##### *[Pd(dmba)(NCO)(PPh<sub>3</sub>)] (2)*

Observa-se no espectro de absorção na região do infravermelho do composto [Pd(dmba)(NCO)(PPh<sub>3</sub>)] (**2**), além das bandas referentes aos modos vibracionais [22] da N,N-dimetilbenzilamina, o aparecimento de novas bandas características da trifenilfosfina, como em 1189 cm<sup>-1</sup> atribuída ao estiramento  $\nu(\text{PC})$ . O deslocamento das bandas do grupo cianato referentes aos modos vibracionais  $\nu_{\text{as}}(\text{CN})$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$  e  $\delta(\text{NCO})$  para 2213, 1316 e 602 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, quando comparadas àquelas presentes no espectro do [Pd(dmba)( $\mu$ -NCO)]<sub>2</sub> (**1**), em 2175, 1287 cm<sup>-1</sup> e, 683 e 596 cm<sup>-1</sup>, confirmam a quebra do dímero e formação do monômero (**2**), contendo o pseudohaleta ligado ao paládio, de forma terminal, via átomo de nitrogênio. No espectro de ressonância magnética de <sup>13</sup>C do composto (**2**) nota-se que os sinais dos carbonos da N,N-dimetilbenzilamina e



[Pd(dmba)(NCO)(PPh<sub>3</sub>)] com monóxido de carbono em presença dos álcoois metílico e etílico, obtendo-se os alcóxicarbonil complexos do tipo [Pd(NCO)(CO<sub>2</sub>R)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R=Me ou Et).

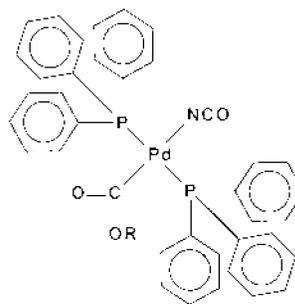
O espectro no IV do composto [Pd(NCO)(CO<sub>2</sub>Me)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] apresenta bandas referentes aos modos vibracionais [22] característicos da trifenilfosfina, como aquela em 1185 cm<sup>-1</sup> referente ao ν(PC). A presença das bandas em 2219, 1326 e 648 cm<sup>-1</sup> atribuídas aos modos ν<sub>as</sub>(CN), ν<sub>s</sub>(CO) e δ(NCO), respectivamente, indicam a coordenação terminal do cianato ao paládio, via átomo de nitrogênio [22]. O espectro no IV mostra, ainda, bandas em 1660 e 1090 cm<sup>-1</sup>, referentes aos modos vibracionais [22] ν(C=O) e ν(C-OMe), respectivamente, sugerindo fortemente a presença do grupo alcóxicarbonil. No espectro de RMN de <sup>1</sup>H verificam-se os seguintes deslocamentos químicos (δ): 7,64-7,20 (m) (aromáticos) e 2,39 (s) (-COO-CH<sub>3</sub>). No espectro de RMN de <sup>13</sup>C do [Pd(NCO)(CO<sub>2</sub>Me)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] observam-se deslocamentos químicos [24] referentes aos carbonos dos grupos fenil da fosfina na região de δ = 134,7 a 128,1 e um sinal em δ = 51,8 (-COO-CH<sub>3</sub>). O espectro de RMN de <sup>31</sup>P mostra um único sinal de fósforo em δ = -121,9, evidenciando a equivalência dos átomos de fósforo das moléculas trifenilfosfina.

No espectro no IV do [Pd(NCO)(CO<sub>2</sub>Et)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] aparecem todas as bandas referentes aos modos vibracionais característicos da trifenilfosfina. A presença do íon cianato ligado ao paládio é evidenciada pelas bandas [23] em 2214, 1326 e 648 cm<sup>-1</sup>, associadas aos modos de vibração ν<sub>as</sub>(CN), ν<sub>s</sub>(CO) e δ(NCO), respectivamente, indicando a coordenação via átomo de nitrogênio. As bandas em 1644 e 1093 cm<sup>-1</sup>, são atribuídas aos

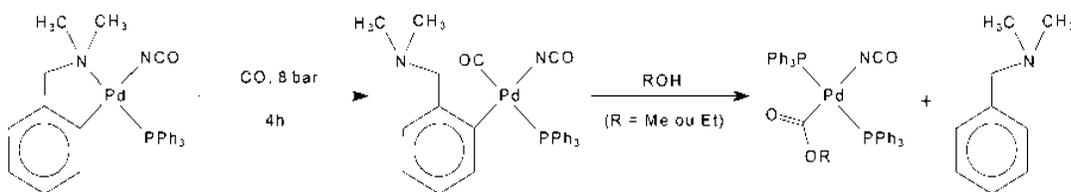
estiramentos ν(C=O) e ν(C-OEt), do grupo alcóxicarbonil. O espectro de RMN de <sup>1</sup>H mostra os deslocamentos químicos referentes aos hidrogênios aromáticos na região de δ = 7,66-7,19 (m), além do sinais centrados em δ = 2,69 (q) (-COO-CH<sub>2</sub>-) e δ = 0,39 (t) (-CH<sub>3</sub>). No espectro de RMN de <sup>13</sup>C do [Pd(NCO)(CO<sub>2</sub>Me)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] há sinais de ressonância em δ = 134,7 a 128,1 (carbonos aromáticos), 61,32 (-COO-CH<sub>2</sub>-) e em δ = 51,8 (-CH<sub>3</sub>). Nota-se no espectro de RMN de <sup>31</sup>P a presença de um único sinal de fósforo em δ = -122,1, indicando a equivalência dos átomos de fósforo da trifenilfosfina.

Com base nos dados expostos, é proposta a seguinte estrutura para o complexo [Pd(NCO)(CO<sub>2</sub>R)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R = Me ou Et).

Os resultados das reações de inserção de CO em álcoois mostram o rompimento das duas ligações existentes entre o ligante N,N-dimetilbenzilamina e o átomo de paládio, no composto inicial, [Pd(dmba)(NCO)(PPh<sub>3</sub>)] (2), e os dois sítios de coordenação do metal sendo ocupados, posteriormente, por uma molécula de



**Figura 2.** Estrutura proposta para o complexo [Pd(NCO)(CO<sub>2</sub>R)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R = Me ou Et).



**Esquema 3.** Etapas sugeridas para a obtenção dos alcóxicarbonil complexos de Pd(II).

trifenilfosfina e pelo grupo alcóxicarbonil proveniente da carbonilação do álcool, formando o complexo  $[\text{Pd}(\text{NCO})(\text{CO}_2\text{R})(\text{PPh}_3)_2]$  (R = Me ou Et), em conformidade com o sugerido no Esquema 3.

## Conclusões

A utilização do  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{NCO})(\text{PPh}_3)]$  em alguns processos catalíticos de carbonilação em fase homogênea, seguindo condições pré-estabelecidas na literatura para complexos de coordenação, comprovou a atividade do composto ciclometalado nas reações investigadas. O mesmo composto foi empregado na síntese da *N,N'*-bis(4-metilfenil)uréia mediante reação entre *p*-toluidina e *p*-nitrotolueno e também em reações de carbonilação na presença dos álcoois metílico e

etílico, obtendo-se os alcóxicarbonil complexos  $[\text{Pd}(\text{NCO})(\text{CO}_2\text{R})(\text{PPh}_3)_2]$  (R = Me ou Et). Uma ampla perspectiva foi aberta no sentido de se investigar esses processos em outras condições de temperatura e pressão de CO, na presença ou não de ativadores e promotores de inserção de monóxido de carbono nas ligações Pd-C e Pd-N. Além do  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{NCO})(\text{PPh}_3)]$ , outros ciclometalados poderão ser utilizados e outros processos catalíticos deverão ser investigados.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES e FAPESP pelo suporte financeiro.

Recebido em: 05/09/2006

Aceito em: 26/10/2006

V. A. de Lucca Neto, A. E. Mauro, S. R. Ananias, A. Stevanato, A. C. Moro. Synthesis of  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{NCO})(\text{PPh}_3)]$  and its use in catalytic processes involving preparation of urea derivatives and of alcóxicarbonyl complexes.

---

**Abstract:** This work deals with the use of the cyclometallated compound  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{NCO})(\text{PPh}_3)]$  in homogeneous catalysis processes comprising the reaction of *p*-toluidine and *p*-nitrotoluene, giving *N,N'*-bis(4-methylphenyl)urea. The reaction was performed at 140 °C, under 60 bar of CO pressure. On the other hand, alcóxicarbonyl compounds of the type  $[\text{Pd}(\text{NCO})(\text{CO}_2\text{R})(\text{PPh}_3)_2]$  (R = Me or Et) were obtained from carbonilation reactions of  $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{NCO})(\text{PPh}_3)]$  in alcohol like methanol and ethanol. It was also verified that the carbonilation processes investigated in this work afforded products with good yields.

*Keywords:* cyclometallated; reductive carbonilation; homogeneous catalysis.

---

## Referências

- [1] S. A. Anderson, T. W. Root, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 220(2) (2004) 247.
- [2] A. C. F. Caires, A. E. Mauro, S. R. Ananias, A. C. Moro, A. O. Legendre, *Quím. Nova* 29 (2006) 750; J. Dupont, C. S. Consorti, J. Spencer, *Chem. Rev.* 105 (2005) 2527.
- [3] J. Skupinska, M. Karpinska, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 161 (2000) 69.
- [4] Q. Li, J. Wang, W. Dong, M. Kang, X. Wang, S. Peng, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 212 (2004) 99.
- [5] A. Funakawa, I. Yamanaka, S. Takenaka, K. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 5346.
- [6] P. Toochinda, S. S. C. Chuang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 1192.
- [7] G. Ling, J. Chen, S. Lu, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 202 (2003) 23.
- [8] F. Paul, *Coord. Chem. Rev.* 203 (2000) 269.
- [9] P. Wehman, H. M. A. van Donge, A. Hagos, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Organomet. Chem.* 535 (1997) 183.
- [10] F. Ragaini, S. Cenini, M. Gasperini, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 161 (2000) 31.
- [11] J. Mei, Y. Yang, Y. Xue, S. Lu, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 191 (2003) 135.
- [12] F. Ragaini, S. Cenini, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 109 (1996) 1.
- [13] T. Mizuno, H. Alper, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 121 (1997) 119.
- [14] M. Gasperini, F. Ragaini, S. Cenini, E. Gallo, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 204 (2003) 107.
- [15] P. Braunstein, *Chem. Rev.* 89 (1989) 1927.
- [16] A. Haynes, P. M. Maitlis, G. E. Morris, G. J. Sunley, H. Adams, P. W. Badger, C. M. Bowers, D. B. Cook, P. I. P. Elliott, T. Ghaffar, H. Green, T. R. Griffin, M. Payne, J. M. Pearson, M. J. Taylor, P. W. Vickers, R. J. Watt, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 2847.
- [17] I. P. Rothwell, *Polyhedron* 4 (1985) 177.
- [18] S. Tollari, F. Demartin, S. Cenini, G. Palmisano, P. Raimondi, *J. Organomet. Chem.* 527 (1997) 93; W. Beck, K. Von Werner, *Chem. Ber.* 104 (1971) 2901.
- [19] K. Von Werner, W. Beck, U. Böhner, *Chem. Ber.* 107 (1974) 2434.
- [20] A. C. F. Caires, E. T. de Almeida, A. E. Mauro, J. P. Hermely, S. R. Valentini, *Quím. Nova* 22 (1999) 329; S. R. Ananias, A. E. Mauro, V. A. Lucca Neto, *Transition Met. Chem.* 26 (2001) 570; A. M. Santana, A. E. Mauro, E. T. de Almeida, R. H. A. Santos, J. R. Zóia, *J. Coord. Chem.* 53 (2001) 163; S. R. Ananias, A. E. Mauro, *J. Braz. Chem. Soc.* 14(5) (2003) 764; S. R. Ananias, A. M. Santana, A. E. Mauro, V. A. Lucca Neto, E. T. de Almeida, *Quím. Nova* 26(1) (2003) 53; S. R. Ananias, A. E. Mauro, K. Zutin, C. M. C. Picchi, R. H. A. Santos, *Transition Met. Chem.* 29 (2004) 284.
- [21] A. C. F. Caires, A. E. Mauro, R. H. A. Santos, T. P. Gambardella, J. R. Lechat, *Gazz. Chim. Ital.* 123 (1993) 495.
- [22] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley-Interscience, New York, 4th edn., 1986.
- [23] R. M. Silverstein, G. C. Basslerk, T. C. Morrill, *Spectrometry Identification of Organic Compounds*, Wiley-Interscience, New York, 4th edn., 1981.
- [24] Y. Watanabe, Y. Tsuji, T. Kondo, R. Takeuchi, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 4451; Y. Watanabe, Y. Tsuji, R. Takeuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 57 (1984) 3011.
- [25] P. Giannoccaro, *J. Organomet. Chem.* 336 (1987) 271; J. E. McCusker, F. Qian, L. McElwee-White, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 159 (2000) 11.