

Mémoire / Full paper

Étude mécanistique de la réaction d'alkylation du toluène par le chlorure de benzyle en présence des catalyseurs silicates mésoporeux dopés par le zinc

Khaldoun Bachari^{a,b,*}, Adel Saadi^b, Djamila Halliche^b, Ouiza Cherifi^b

^a Centre de recherche scientifique et technique en analyses physico-chimiques (C.R.A.P.C), BP 248, Alger RP 16004, Alger, Algérie

^b Laboratoire de chimie du gaz naturel, Faculté de chimie, BP 32, 16111, El Alia, U.S.T.H.B., Bab Ezzouar, Algérie

Reçu le 2 mai 2008 ; accepté après révision le 18 septembre 2008

Disponible sur internet le 13 mars 2009

Résumé

Une série de matériaux silicates mésoporeux à base de zinc a été sélectionnée et étudiée dans la réaction d'alkylation du toluène par le chlorure de benzyle à 80 °C. Les catalyseurs ont été caractérisés par les méthodes d'analyses suivantes : absorption atomique, technique BET et diffraction des Rayons X (DRX). L'application de ces solides dans cette réaction a montré de très grandes performances catalytiques suivant un mécanisme réactionnel redox. Ces solides peuvent être utilisés plusieurs fois dans le processus d'alkylation du benzène par le chlorure de benzyle sans perte importante de leurs propriétés catalytiques. **Pour citer cet article : K. Bachari et al., C. R. Chimie 12 (2009).**

© 2009 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

Abstract

The alkylation of toluene with benzyl chloride has been investigated over a series of zinc-containing mesoporous silicas with different Zn contents at 80 °C. They have been characterized by chemical analysis, BET and XRD. The mesoporous Zn-containing materials were very active alkylation catalysts with almost 100% selectivity to monoalkylated product and showed excellent stability.

The kinetics of the alkylation of toluene over this catalyst have been thoroughly investigated. These catalysts can also be reused in the alkylation of toluene for several times. A plausible reaction mechanism for the toluene alkylation over zinc mesoporous molecular sieves materials is proposed. **To cite this article: K. Bachari et al., C. R. Chimie 12 (2009).**

© 2009 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

Mots-clés : Réactions Friedel–Crafts ; Alkylation du toluène ; Zinc-silicates mésoporeux (Zn-HMS-n)

Keywords: Friedel–Crafts reaction; Alkylation of toluene; Zinc-containing mesoporous materials

* Auteur correspondant. Centre de recherche scientifique et technique en analyses physico-chimiques (C.R.A.P.C), BP 248, Alger RP 16004, Alger, Algérie.

Adresse e-mail : bachari2000@yahoo.fr (K. Bachari).

1. Introduction

Les réactions de Friedel et Crafts sont également la base de la chimie organique classique et permettent de

créer des liaisons C–C [1]. Ces réactions sont habituellement utilisées en catalyse homogène, en utilisant des acides de Lewis dans la phase liquide tels que : FeCl_3 , ou des chlorures de métaux de transition ou de terres rares, en quantité au moins stœchiométrique [2].

L'application de ces catalyseurs en catalyse homogène pose quelques problèmes, entre autres, ils sont : irrécupérables parce qu'ils forment assez souvent des complexes avec les réactifs d'alkylation ou avec les produits. Pour pallier à ces difficultés, il est donc plus avantageux d'utiliser ces réactions en catalyse hétérogène, en utilisant des acides solides qui ne forment pas de complexes stables avec les produits, ce qui permet en fin de réaction de pouvoir régénérer et réutiliser facilement ces catalyseurs. De plus, cela permettrait de réduire la corrosion des installations. Le remplacement des acides liquides par des matériaux acides solides permettrait aussi de diminuer les rejets polluants [3,4].

Par ailleurs, les composés polyaromatiques obtenus (benzyltoluènes, benzylbenzène...) sont utilisés comme des polymères spéciaux dans le domaine de la chimie macromoléculaire ainsi comme des fluides diélectriques après élimination du catalyseur et distillation d'un ou de l'ensemble des produits de condensation suivie de conditionnement.

En 1992, une nouvelle famille de tamis moléculaires mésoporeux, désignée M41S a été découverte par la société Mobil Oil [5,6]. Le solide appelé MCM-41 (Mobil Composition of Matter n°41) est le plus connu. Ce composé possède une grande surface spécifique, une bonne stabilité thermique et une porosité relativement bien contrôlée avec des pores de 1.8 à 10 nm de diamètre [5–7]. Quatre méthodes principales de synthèse ont été développées. Elles sont basées sur des interactions électrostatiques entre les phases organique et inorganique [8,9]. En 1994, Tanev et Coll. [10,11] ont proposé la synthèse de silices mésostructurées à température ambiante à l'aide d'un tensioactif neutre ($\text{S}^0 \text{I}^0$). Dans ce cas, le structurant n'est pas un ammonium quaternaire mais une amine primaire et l'assemblage se fait par liaisons hydrogènes entre les amines primaires et le précurseur inorganique neutre.

Ces matériaux, dénommés HMS (pour Hexagonal Mesoporous Silica) possèdent un réseau de canaux bien moins structuré que celui des MCM-41. Les murs sont généralement plus épais [11] que pour une MCM-41, ce qui leur confère une meilleure stabilité thermique et hydrothermale. Un autre avantage de ces matériaux par rapport aux MCM-41 est que la phase organique peut être totalement éliminée par extraction dans l'éthanol, ce qui n'est pas le cas dans les MCM-

41 préparées en milieu basique, où les interactions électrostatiques entre la phase organique et inorganique sont très fortes.

Dans ce papier, nous rapportons la synthèse, la caractérisation de matériaux silicates dopés par le zinc et leurs applications dans la réaction d'alkylation du toluène. La cinétique de cette réaction a été étudiée et la réaction a été prolongée à d'autres substrats comme : le benzène, le p-xylène, le chlorobenzène et l'anisole.

2. Partie expérimentale

2.1. Produits

Les produits utilisés dans la synthèse sont : Hexadécylamine (HDA, Aldrich), orthosilicate (TEOS, Aldrich), Zinc - nitrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Merck) et éthanol (Rhône - Poulenc).

2.2. Préparation des catalyseurs

Les catalyseurs type Zn-HMS- n avec $n = \text{Si}/\text{Zn} = 60, 30, 15$, ont été préparés suivant la méthode rapportée par Tanev et Pinnavaia [10,11]. Cette méthode consiste à mélanger une solution contenant : l'hexadécylamine (HDA) ; l'eau H_2O ; l'éthanol EtOH, à une solution de : tétraéthyl orthosilicate (TEOS) ; d'éthanol EtOH ; de nitrate de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Le milieu réactionnel est ensuite agité à température ambiante pendant 24 h. Le solide obtenu est ensuite mélangé avec l'éthanol (5 g de solide/100 ml EtOH) contenant une petite quantité de NH_4Cl (1 g/100 ml EtOH) pendant 2 h à 353 K. En effet, la présence des cations NH_4^+ dans l'éthanol est nécessaire dans les échanges des protons d'amines formés durant la synthèse et balance l'excès des charges négatives qui résultent à partir de la substitution des Si^{IV} par les espèces de Zn^{II} [7,12]. Le solide est récupéré par filtration et lavé 3 à 4 fois avec l'éthanol. Le solide obtenu est séché à l'étuve à 393 K pendant une nuit. Après, séchage, celui-ci est broyé et calciné sous courant d'air ($2 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$) à 823 K pendant 6 h avec une montée en température de 1° min^{-1} .

2.3. Procédures et techniques d'analyse

La réaction d'alkylation du toluène par le chlorure de benzyle est réalisée, à la pression atmosphérique, dans un réacteur fermé. Nous chauffons le mélange réactionnel jusqu'à la température de réaction, et nous introduisons le catalyseur dans le réacteur et nous notons le temps de départ t° . Ensuite, et à chaque

30 min nous prélevons 0.5 μl de la solution par une seringue et nous injectons dans le chromatographe. La masse catalytique déposée est égale à 100 mg. L'activation du catalyseur consiste en une calcination sous air avec un débit de 2 $\text{l}\cdot\text{h}^{-1}$ à la pression atmosphérique pendant 3 h. La température de calcination étant de 573 K. Elle est atteinte après 50 min de chauffage. L'analyse des réactifs et des produits est réalisée par chromatographie en phase gazeuse dans un appareil Shimadzu GC-14B, équipé d'un détecteur d'ionisation de flamme (FID). La colonne utilisée est une colonne capillaire RTX-1, non polaire de faible sélectivité. L'analyse élémentaire, par absorption atomique, des catalyseurs permet de déterminer les teneurs réelles de leurs différents constituants. Les mesures ont été effectuées sur un spectromètre de flamme Spectro-Analytical Instruments ICP- D. Les aires spécifiques ont été déterminées par la technique BET en adsorption et désorption d'azote. Les mesures ont été effectuées à 77 K sur 100 mg d'échantillon préalablement dégazé à 573 K sous vide. L'appareillage automatisé est de type ASAP2010 de Micromeritics. Les diffractogrammes de rayons-X des catalyseurs sont collectés en utilisant le goniomètre de poudre automatique vertical Bruker D5005 avec la radiation $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$, 50 kV, 35 mA). Le mode d'acquisition est réalisé par balayage continu (pas de $0,02^\circ(2\theta)$), durée d'acquisition 10s par pas, fente de divergence et d'antidiffusion $0,2^\circ$ pour le domaine $1-10^\circ(2\theta)$ et $0,02^\circ(2\theta)$, durée d'acquisition 1s par pas, fente de divergence et d'antidiffusion 1° pour le domaine $3-80^\circ(2\theta)$.

3. Résultats et discussion

3.1. Caractérisations

Les résultats d'analyse chimique des catalyseurs après calcination sont rassemblés dans le Tableau 1. A partir de ces résultats, nous constatons que les teneurs réelles en éléments, sont proches de celles que nous avons fixées avant la préparation excepté, le solide Zn-HMS-60. Ce qui prouve que pratiquement tout le zinc

Tableau 1
Résultats d'analyse chimique des catalyseurs après calcination.

Catalyseurs	Rapport Si/Zn		% en poids de Zinc		Surface BET (m^2/g)
	Théorique	Mesuré	Théorique	Mesuré	
HMS	—	—	—	—	1170
Zn-HMS-60	60	80,0	1,0	0,78	1143
Zn-HMS-30	30	29,6	3,5	3,51	1035
Zn-HMS-15	15	14,5	6,5	6,24	965,7

introduit dans le gel de préparation se trouve dans les catalyseurs. Par ailleurs, nous constatons que tous les solides présentent des grandes surfaces spécifiques. L'augmentation du taux de zinc dans le matériau entraîne une diminution de la surface spécifique. En effet, une silice mésoporeuse possède une surface spécifique de plus de $1170 \text{ m}^2/\text{g}$ alors que celle de Zn-HMS-60 est environ $1143 \text{ m}^2/\text{g}$ et celle de Zn-HMS-15 est de $965,7 \text{ m}^2/\text{g}$. Les diffractogrammes de rayons X de tous les solides Zn-HMS-n dans le domaine des petits angles de diffraction ($1-10^\circ(2\theta)$) montrent que nos solides HMS ne sont pas bien structurés par rapport aux MCM-41. Ils montrent un seul pic de réflexion correspondant à la première raie (100) à $(2\theta) = 2.1$ (Fig. 1). Par contre, nous n'arrivons pas à observer facilement les deux autres raies (110) et (200) habituellement observées dans le cas des MCM-41. En outre, nous ne constatons pas l'apparition des petits pics dans le domaine des grands angles de diffraction ($10-80^\circ(2\theta)$) (Fig. 2).

3.2. Activité catalytique

3.2.1. Etude cinétique et mécanistique

Dans notre cas, les données cinétiques pour la réaction d'alkylation du toluène par le chlorure de benzyle avec : un rapport molaire $\text{Tol}/\text{BzCl} = 15$ et sur le catalyseur Zn-HMS-30 à $T_r = 343, 348, 353 \text{ K}$, pourrait bien être parfaitement ajustées par une loi de vitesse de pseudo - premier ordre : $\ln[\text{CIBz}] = -k_a t + \ln[\text{CIBz}]_0$. Les graphiques de $\ln[\text{CIBz}]$ en fonction du temps de la réaction donnent une ligne droite sur une très grande gamme de conversions du chlorure de benzyle avec une pente de $-k_a$ (Fig. 3). La droite d'Arrhenius de $\ln k_a$ en fonction de $1/T$ pour la

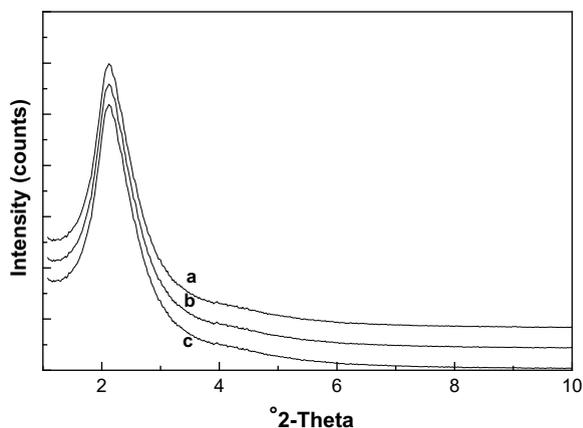


Fig. 1. Diffractogrammes DRX des catalyseurs Zn-HMS-n dans le domaine $1-10^\circ(2\theta)$. $n = \text{Si}/\text{Zn} =$ (a) 60, (b) 30, (c) 15.

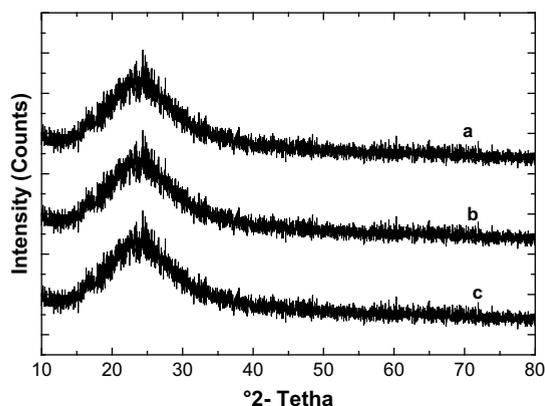


Fig. 2. Diffractogrammes DRX des catalyseurs Zn-HMS- n dans le domaine $10\text{--}80^\circ(2\theta)$. $n = \text{Si}/\text{Zn} =$ (a) 60, (b) 30, (c) 15.

réaction d'alkylation du toluène par le chlorure de benzyle sur le catalyseur Zn-HMS-30 donne une valeur de l'énergie apparente d'activation E_a égale à $94,8 \text{ kJ mol}^{-1}$. Cette valeur est inférieure aux valeurs enregistrées pour les catalyseurs $\text{In}_2\text{O}_3/\text{H-ZSM-5}$ [13] et $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{H}\beta$ [14]. Par ailleurs, nous avons étudié la réaction d'alkylation du toluène par le chlorure de benzyle à $T_r = 348 \text{ K}$ en présence de $0,1 \text{ g}$ du catalyseur Zn-HMS-30 avec deux rapports molaires Tol/CIBz différents = 5 et 15. Les résultats de cette étude sont rassemblés dans le Tableau 2. Il ressort de ces résultats expérimentaux, que la valeur du rapport molaire affecte sensiblement les performances catalytiques. En effet, quand le rapport molaire entre le toluène et le chlorure de benzyle augmente, la sélectivité en benzyltoluène (BTol) augmente. Ceci veut dire qu'un faible rapport molaire entre le toluène et le

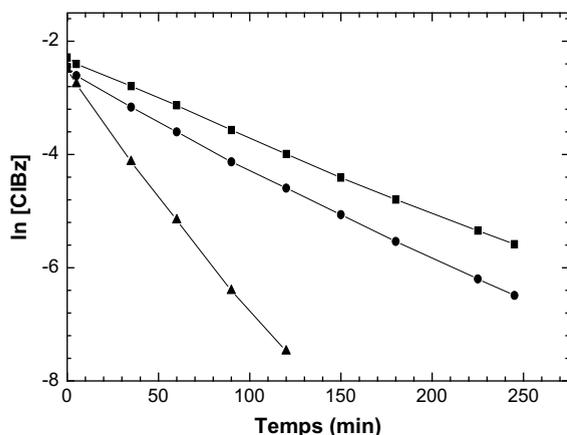


Fig. 3. Courbes du pseudo - premier ordre pour le solide Zn-HMS-30 à différentes températures de réaction $T_{\text{réa}} =$ (■) 343, (●) 348 et (►) 353 K.

Tableau 2

Influence du rapport molaire Tol/CIBz sur les propriétés catalytiques du solide Zn-HMS-30 à une température de réaction de 348 K .

Rapport molaire Tol/CIBz	Temps de réaction ^a (min)	Sél. en benzyltoluène (BTol) (%)
5	437,5	68,9
15	306,2	100

^a Temps de réaction à la conversion totale du chlorure de benzyle.

chlorure de benzyle favorise la production des produits secondaires tels que le dibenzyltoluène (dBtol) et le tribenzyltoluène (tBTol). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus sur des zéolithes de type H-ZSM-5, H-Beta et HY [15]. Un rapport molaire Tol/CIBz = 15 sera utilisé par la suite dans l'étude de l'influence des autres paramètres. En outre, nous avons étudié l'influence des substituants sur la réactivité en utilisant les différents substrats aromatiques illustrés dans le Tableau 3 suivant le Schéma 1.

A partir des résultats expérimentaux présentés dans ce Tableau, nous constatons que la constante de vitesse apparente du pseudo-premier ordre suit l'ordre suivant : Benzène > Toluène > p-Xylène > Chlorobenzène > Anisole. Cet ordre de réactivité indique que le mécanisme réactionnel dans ce cas est différent de celui d'un mécanisme acide classique habituellement observé dans les réactions de Friedel–Crafts : Anisole > p-Xylène > Toluène > Benzène. Par ailleurs, aucune corrélation du type Hammett n'est observée (Fig. 4). Ce résultat confirme que le mécanisme réactionnel est peu sensible aux effets électroniques.

D'autre part et dans le but d'étudier l'influence de l'effet stérique sur la vitesse de réaction, nous avons appliqué la relation de Taft qui consiste à tracer les constantes apparentes de vitesse K_a en fonction des paramètres E_s qui représentent la taille des groupements substituants des composés aromatiques étudiés (Fig. 5). A partir de cette figure, nous constatons aussi qu'aucune corrélation linéaire n'est observée. Ce

Tableau 3

Effet des substrats sur la vitesse de réaction en présence du solide Zn-HMS-30 à une température de réaction $T_{\text{réa}} = 353 \text{ K}$ et avec un rapport Substrats/CIBz = 15.

Substrats	R	Const. Apparente de vitesse K_a ($\times 10^4 \text{ min}^{-1}$)
Benzène	H	265,4
Toluène	CH_3	242,5
p-Xylène	2CH_3	229,1
Chlorobenzène	Cl	198,8
Anisole	OCH_3	185,0

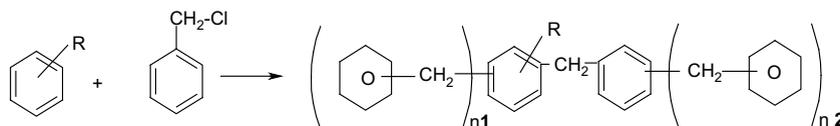


Schéma 1. Influence des substituants sur la réactivité en utilisant les différents substrats aromatiques. Dans lequel n_1 et n_2 valent 0, 1 ou 2, $n_1 + n_2$ est inférieur ou égal à 3 et $R = H, CH_3, 2CH_3, 3CH_3, OCH_3, Cl$.

résultat prouve clairement que la vitesse de réaction est indépendante de la taille des groupements substituants des composés aromatiques étudiés, ce qui exclut la possibilité d'une éventuelle influence des effets stériques sur la réactivité. A partir de tous ces résultats précédents, nous avons envisagé un mécanisme RedOx qui consiste :

- En une rupture homolytique de la liaison carbone-chlore.
- A oxyder le radical ($\phi-CH_2\cdot$ à $\phi-CH_2^+$) et réduire le Zinc, qui passe de la valence Zn^{+2} à Zn^+ .
- A réoxyder le Zinc, qui repasse à sa valence initiale Zn^{+2} .

Cette étape peut être considérée comme l'étape déterminante de la vitesse de réaction (l'étape lente) et elle sera suivie par la formation d'un complexe intermédiaire σ dans lequel le carbone du site de substitution est lié à la fois à l'électrophile et au groupe partant, ce qui entraîne qu'une liaison σ soit formée sur ce site. Un mécanisme semblable a été proposé pour les propriétés catalytiques des argiles échangées ainsi que pour le solide $TiO_x/zirconia$, testées dans la réaction de benzylation par le chlorure de benzyle [14,15]. Le mécanisme proposé est :

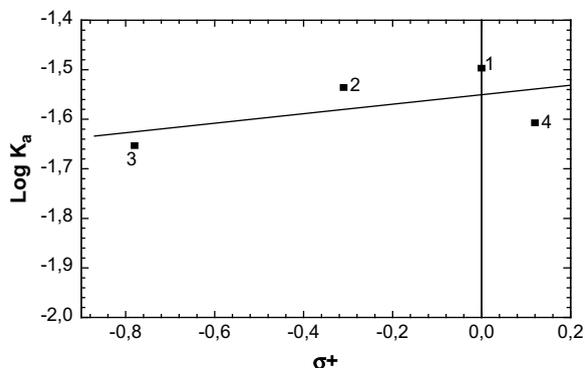
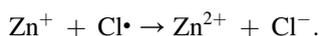
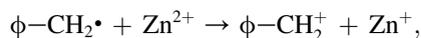
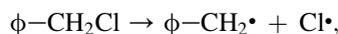
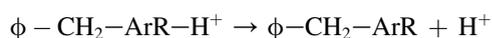
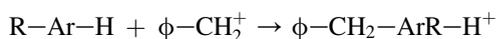


Fig. 4. Graphique de Hammett pour l'alkylation du toluène par le chlorure de benzyle sur le solide Zn-HMS-30 comme catalyseur : 1 : Benzène ; 2 : Toluène ; 3 : Anisole ; 4 : Chlorobenzène.

1. Étape lente : Activation du chlorure de benzyle



2. Étape rapide : La formation d'un complexe intermédiaire σ :



3.2.2. Étude de l'influence de la teneur en Zinc des catalyseurs

Dans cette partie, nous avons entrepris de montrer l'influence de la teneur en zinc sur le processus réactionnel à une température de 353 K, avec un rapport molaire Toluène/chlorure de benzyle de 15 (Tableau 4). Il apparaît que le composé purement silicate (HMS)

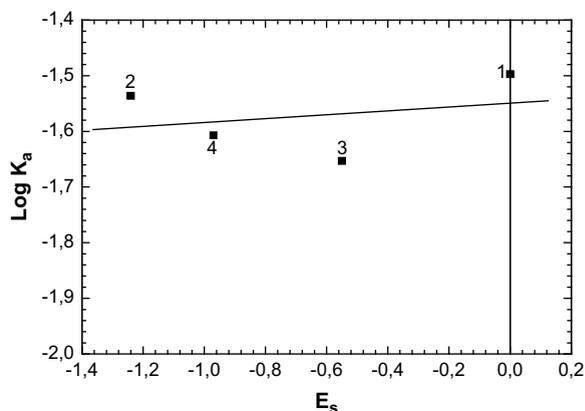


Fig. 5. Graphique de Taft pour l'alkylation du toluène par le chlorure de benzyle sur le solide Zn-HMS-30 comme catalyseur : 1 : Benzène ; 2 : Toluène ; 3 : Anisole ; 4 : Chlorobenzène.

Tableau 4

Conversion du chlorure de benzyle, Sélectivité en benzyltoluène, Constante apparente de vitesse et distribution des isomères sur les catalyseurs Zn-HMS-*n* (avec $n = \text{Si/Zn} = 60, 30, 15$) à $T_{\text{réa}} = 348 \text{ K}$, $\text{Bz/CIBz} = 15$.

Catalyseurs	Temps de réaction ^a (min)	Sél. en benzyltoluène (BTol) (%)	Const. apparente de vitesse K_a ($\times 10^4 \text{ min}^{-1}$)	Distribution des isomères ^b		
				o-BTol	m-BTol	p-BTol
HMS	—	—	—	—	—	—
Zn-HMS-60	—	—	—	—	—	—
Zn-HMS-30	306,2	100	129,1	42,2	2,5	55,3
Zn-HMS-15	216,2	90,5	275,3	40,1	2,5	57,4

^a Temps de réaction correspondant à la conversion totale du chlorure de benzyle.

^b Distribution à l'équilibre thermodynamique.

ainsi que le solide contenant une faible quantité de zinc (Zn-HMS-60) sont totalement inactifs dans la réaction d'alkylation du toluène par le chlorure de benzyle par contre l'activité catalytique des autres solides augmente avec la teneur en zinc. Ceci indique, que le zinc dans ces catalyseurs joue un rôle important dans la réaction d'alkylation du toluène. Par ailleurs, nous constatons aussi que ces catalyseurs contrôlent bien la sélectivité *ortho/para* de cette réaction. En effet, une distribution des isomères similaire a été trouvée pour le catalyseur FeCl_3 testé dans la même réaction [2].

3.2.3. Effet du recyclage et du vieillissement

Nous avons examiné l'effet du recyclage et du vieillissement sur la stabilité et les propriétés catalytiques du solide Zn-HMS-30. Cette étude a été effectuée à $T_{\text{réa}} = 353 \text{ K}$ avec un rapport molaire Tol/CIBz = 15 sans régénération entre deux réutilisations. La première utilisation du solide (catalyseur frais) dans la réaction a été réalisée dans les conditions opératoires standard jusqu'à la conversion complète du chlorure de benzyle. Huit minutes après la fin de la première utilisation, une autre quantité de chlorure de benzyle a été introduite dans le mélange réactionnel pour obtenir le même rapport molaire entre le toluène et le chlorure de benzyle que dans la première utilisation. Après la première réutilisation,

le même protocole est répété une deuxième fois (deuxième réutilisation).

Les résultats obtenus dans le Tableau 5, montrent que le catalyseur peut être utilisé plusieurs fois dans le processus d'alkylation du toluène par le chlorure de benzyle sans une perte importante de ses propriétés catalytiques. En effet, le temps de réaction à la conversion totale du chlorure de benzyle ainsi que la constante apparente de la vitesse valent respectivement 510 min et $264,5 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ pour la première utilisation, 525 min et $257 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ pour la première réutilisation et pour la deuxième réutilisation 532 min et $259,5 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$.

4. Conclusions

En conclusion, les catalyseurs à base de zinc sont actifs dans la réaction d'alkylation du toluène par le chlorure de benzyle. Par contre, le solide contenant une faible quantité de zinc (Zn-HMS-60) ainsi que le composé purement silicate HMS sont totalement inactifs dans cette réaction. Par ailleurs, nous avons constaté que le mécanisme réactionnel est différent de celui d'un mécanisme acide classique habituellement observé dans les réactions de Friedel-Crafts, ce qui suggère probablement l'intervention d'un mécanisme Redox. Ce type de mécanisme montre une très grande indépendance aux effets électroniques des substituants ainsi qu'aux effets stériques, et par conséquent, ces catalyseurs peuvent être utilisés avec des substrats qui montrent de faibles réactivités. Ces catalyseurs peuvent être utilisés plusieurs fois dans le processus d'alkylation du toluène par le chlorure de benzyle sans perte importante de leurs propriétés catalytiques.

Références

- [1] G.A. Olah, Friedel–Crafts chemistry, Wiley, New York, 1973.

Tableau 5

Effet du recyclage sur les propriétés catalytiques du solide Zn-HMS-30 à $T_{\text{réa}} = 353 \text{ K}$, Tol/CIBz = 15.

Catalyseurs	Temps de réaction ^a (min)	Sél. en benzyltoluène (BTol) (%)	Const. apparente de vitesse K_a ($\times 10^4 \text{ min}^{-1}$)
Frais	510	78,8	264,5
Première réutilisation	525	80,9	257,0
Deuxième réutilisation	532	79,3	259,5

^a Temps de réaction à la conversion totale du chlorure de benzyle.

- [2] R. Commandeur, N. Berger, P. Jay, J. Kervennal, Eur. Patent 0422 986; 1991.
- [3] J.H. Clark, S.R. Cullen, S.J. Barlow, T.W. Bastock, J. Chem. Soc., Perkin Trans. (1994) 1117.
- [4] J. Cao, N. He, C. Li, J. Dong, Q. Xu, Mesopor. Mol. Sieves 117 (1998) 461.
- [5] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, Nature 359 (1992) 710.
- [6] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schelenker, J. Am. Chem. Soc. 114 (1994) 53.
- [7] A. Tuel, Microporous Mesoporous Matér. 27 (1999) 151.
- [8] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P.M. Petroff, F. Schuth, G.D. Stucky, Chem. Mater. 6 (1994) 1176.
- [9] A. Sayari, Stud. Surf. Sci. Catal. 102 (1996) 1.
- [10] P.T. Tanev, M. Chibwe, T.J. Pinnavaia, Nature 368 (1994) 317.
- [11] P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, Science 267 (1995) 865.
- [12] A. Tuel, I. Arcon, J.J.M. Millet, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 94 (1998) 3501.
- [13] V.R. Choudhary, S.K. Jana, Appl. Catal., A 224 (2002) 51.
- [14] V.R. Choudhary, S.K. Jana, N.S. Patil, S.K. Bhargava, Microporous Mesoporous Mater. 57 (2003) 21.
- [15] B. Coq, V. Gourves, F. Figuéras, Appl. Catal., A 100 (1993) 69.