

Oxidación Selectiva de Alcohol Bencílico

UNA ALTERNATIVA EFICIENTE EN PROCESOS DE QUÍMICA FINA.

Resumen: Se sintetizaron materiales nano-estructurados del tipo MCM-41 modificados con Vanadio, Hierro y Cobalto para ser empleados en la reacción de oxidación de alcohol bencílico con H₂O₂ como oxidante. Los catalizadores fueron caracterizados por DRX, UV-Vis-RD, ICP-OES y adsorción de N₂. Todos los catalizadores presentaron buena regularidad estructural y elevadas áreas específicas; el menor valor presentado por la muestra Co-M(60) podría ser adjudicado a la mayor proporción de óxidos, determinados por UV-Vis-RD. Los mejores resultados catalíticos fueron obtenidos con el V-M(60), lo cual podría estar dando cuenta de la alta eficiencia de los cationes V dispersos en la red que serían los sitios activos. Si bien los mejores valores de TON se alcanzaron con una relación sustrato/oxidante 1/1, la selectividad disminuyó notablemente. Así, hasta el momento se considera que agregados sucesivos de oxidante favorecerían la producción selectiva de benzaldehído.

Palabras Claves: Catálisis heterogénea; Oxidación; Benzaldehído; MCM-41.

Abstract: MCM-41 nanostructured materials modified with Vanadium, Iron and Cobalt were synthesized and tested in the benzyl alcohol oxidation using H₂O₂ as oxidant. The catalysts were characterized by XRD, UV-Vis-DR, ICP-OES and N₂ adsorption. All the catalysts showed good structural order and high specific areas; the low value corresponding to the Co-M(60) sample could be due to the higher presence of oxide species determined by UV-Vis-DR. The V-M(60) sample showed the best catalytic activity, giving account for the high efficiency of the highly dispersed V cations in the framework which could be considered the active sites for the benzyl alcohol oxidation reaction. Although, the highest TON values were obtained when a substrate/oxidant ratio of 1/1 was used, the selectivity to the desired product decreased notably. Thus, until now, it is considered that the successive additions of oxidant would favor the selective production of benzaldehyde.

Keywords: Heterogeneous catalysis; Oxidation; Benzaldehyde; MCM-41.

Analía L. Cánepa, Verónica R. Elías, Virginia M. Vaschetti, Ema V. Sabre, Griselda A. Eimer, Sandra G. Casuscelli

Centro de Investigación y Tecnología Química, UTN-CONICET, Facultad Regional Córdoba, Maestro López esq.

Cruz Roja Argentina, S/N, X5016ZAA, Córdoba, Argentina.

Mail: acanepa@scdt.frc.utn.edu.ar

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La Química Fina es la rama de la Química que se ocupa de la síntesis de productos químicos de alto valor agregado con aplicaciones específicas. La clave de su producción se centra en el “know-how” del camino de síntesis, separación y purificación y por lo general estos productos se fabrican en cantidades relativamente pequeñas. Además, un número elevado de ellos se obtienen mediante reacciones orgánicas en fase líquida (Chapuis y Jacoby (2001)).

En particular, la reacción de oxidación selectiva de alcoholes, reviste gran importancia a nivel industrial ya que permite la obtención de una variedad de productos químicos de alto valor agregado, tales como medicamentos, vitaminas, fragancias y materiales sintéticos (Mallat y Baiker (2004), Parmeggiani y Cardona (2012)). Sin embargo, aún se siguen empleando reactivos costosos y contaminantes para dicha reacción, lo que genera preocupaciones ambientales y económicas. Una medida útil para cuantificar el impacto ambiental que generan estos procesos químicos es el factor E, el cual se define como el cociente entre la masa de residuos y el producto deseado, en su cálculo se considera el rendimiento químico y se incluyen los reactivos, las pérdidas de solventes, y todos los procesos auxiliares (Sheldon y Dakka (1994), Sheldon (2000)). Así, los procesos que emplean cantidades estequiométricas de reactivos redox, ácidos y bases, representan las principales fuentes de producción de residuos en forma de sales y metales pesados y tienen un alto factor E. Es por eso dicho factor incrementa drásticamente para las industrias de química fina y farmacéutica, las cuales involucran procesos con múltiples etapas y bajos rendimientos por paso de síntesis, uso de cantidades estequiométricas de reactivos, como así también, etapas de neutralización necesarias (Sheldon et al. (2007)).

Por esta razón, el desarrollo de sistemas catalíticos

heterogéneos para la oxidación selectiva de alcoholes con bajo impacto ambiental que empleen oxidantes limpios, y como consecuencia menor factor E, constituye un verdadero desafío para la comunidad científica.

Específicamente, la oxidación del alcohol bencílico (BzOH) a benzaldehído (BzH) es una transformación orgánica que presenta mucho interés ya que el BzH es la segunda molécula aromática más importante después de la vainillina (Adam y Ooi (2012)). El BzH es empleado como intermediario orgánico utilizado en la industria de perfumes, colorantes, fármacos y agroquímicos (Lingaiah et al. (2006)). Tradicionalmente se produce por la hidrólisis del cloruro de bencilo y por la oxidación de tolueno (McGrath et al. (1991)). Sin embargo, el benzaldehído producido a partir de la hidrólisis del cloruro de bencilo contiene trazas de cloro y genera abundantes cantidades de residuos (Choudhary et al. (2003)). En tanto por la oxidación del tolueno se emplean disolventes orgánicos que son ambientalmente indeseables. La necesidad de procesos benignos con el medio ambiente junto con el requerimiento de benzaldehído libre de cloro, para ser utilizado en las industrias de perfumes y fármacos, han impulsado a numerosos científicos a investigar y desarrollar tecnologías “verdes” para la obtención de este compuesto (Guo y Li (2007), Wu et al. (2008), Choudhary et al. (2004), Endud y Wong (2007), Choudhary y Dumbre (2010)).

Dentro de los oxidantes alternativos verdes, el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) es el reactivo ideal: tiene bajo costo, un alto contenido de oxígeno activo y es ambientalmente benigno ya que produce agua como único subproducto. Además, el desarrollo de nuevos catalizadores capaces de transformar hidrocarburos y otros compuestos orgánicos de manera eficiente y selectiva con oxidantes verdes en condiciones suaves

(a temperatura $<100^{\circ}$ C, que permitan el ahorro de energía) es de suma importancia para las diversas áreas de la química moderna y en particular la catálisis (Shul'pin et. al. (2011)).

En los últimos años, los catalizadores heterogéneos han contribuido al desarrollo de numerosos procesos de química fina, entre ellos la oxidación selectiva de alcoholes, tanto en la mejora de los procesos de producción como en la eliminación de productos indeseables que permitan disminuir el valor del factor E. entre ellos se pueden mencionar las Hidrotalcitas (Wu et. al. (2008)), hidróxidos de doble capa (Choudhary et. al. (2004)), zeolitas ZSM5 modificadas Shi et. al. (2011)), complejos de Cr inmovilizados sobre materiales mesoporosos tipo MCM-41 (Wang(2007), Wang (2010)), polioxometalatos de V soportados en MCM-41 (Tangestaninejad et. al. (2008)), TiHMA (Selvam y Mohapatra(2004)). Así materiales mesoporosos del tipo MCM-41 presentan un uso potencial en el diseño de nuevos catalizadores heterogéneos selectivos en la producción de productos químicos finos a gran escala (Beck et. al. (1992), Venuto (1997)). Entre las características de este material pueden mencionarse: estructura de poros uniforme con arreglo hexagonal, alta área específica (>1000 m²/g), elevado volumen de poros ($\sim 1,3$ mL/g), tamaño de poro uniforme en el rango de 2-10 nm (Beck et. al. (1992)). Cuando estos materiales MCM-41 son modificados con metales de transición, resultan muy adecuados para gran cantidad de aplicaciones catalíticas (Casuscelli et. al. (2008), Chanquía et. al. (2011), Cánepa et. al. (2011)). En particular, sus características específicas los hacen sumamente aptos para su uso en la oxidación selectiva de alcoholes ya que pueden permitir una buena dispersión de la fase activa así como un fácil acceso de moléculas voluminosas a los sitios activos en el inte-

rior de los poros. Así, catalizadores del tipo MCM-41 modificados con: cinc y cobre han sido evaluados en la oxidación de metanol y etanol a sus respectivos aldehídos (Velu et. al. (2002)), con Ti para la oxidación de alcoholes alílicos (Wroblewska et. al. (2009)), como así en la epoxidación de α -terpineol y terpinen-4-ol (Wroblewska y Milchert (2005)).

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos de la reacción de oxidación de alcohol bencílico con un oxidante verde (H₂O₂) y empleando catalizadores heterogéneos del tipo MCM-41 modificados con Cobalto, Hierro y Vanadio.

METODOLOGÍA

Síntesis de los Catalizadores

Para preparar los materiales modificados con V se utilizó tetraetoxisilano (TEOS, Fluka $> 98\%$) como fuente de silicio y sulfato de vanadilo hidratado (VO(SO₄)₂·H₂O, Aldrich $> 99,99\%$) como fuente de metal. Como agente plantilla se empleó una solución de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTMABr, Aldrich) en etanol y el pH se ajustó a 13 adicionando una solución de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH, Sigma-Aldrich). La composición molar del gel de partida fue Si/V = 60, OH/Si = 0,3, surfactante/Si = 0,3, H₂O/Si = 60. En el caso de los sólidos modificados con Fe y Co, se siguió el método ya reportado en (Elías et. al. (2012)) y se utilizaron como fuentes de los metales, nitrato de hierro (Fe(NO₃)₃·9H₂O) y de cobalto (Co(NO₃)₂·6H₂O, respectivamente). En todos los casos el sólido final se filtró, lavó y secó a 50 °C durante toda una noche. Finalmente, el agente plantilla se evacuó mediante calentamiento (2°C/min) hasta 500 °C bajo flujo de N₂ (45 mL/min) durante 6 h y posterior calcinación

a 500 °C durante 6 h bajo flujo de aire (45 mL/min). A los materiales resultantes se los denominó: Y-M(60), donde Y indica el metal incorporado y 60 es la relación molar Si/Metal utilizada en el gel de partida.

Caracterización Físicoquímica

El contenido de metal en los sólidos sintetizados se determinó por espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), previa disgregación de las muestras, en un equipo VISTA-MPX CCP Simultaneous ICP-OES Varian. Los patrones de difracción de rayos X (DRX) se recogieron en un difractoro PANalytical X'Pert PRO. Los espectros de UV-Vis con Reflectancia Difusa (UV-vis-RD) se realizaron utilizando un espectrómetro Perkin Elmer precisely - Lamda 35. Las medidas de adsorción de N₂ se obtuvieron utilizando un equipo Micromeritics ASAP 2010, calculando el área superficial por el método Brunauer, Emmett y Teller (BET).

Evaluación Catalítica

Las reacciones de oxidación de alcohol bencílico con H₂O₂ se llevaron a cabo bajo agitación vigorosa en un reactor de vidrio equipado con un agitador magnético y un condensador a reflujo sumergido en un baño a 70 °C durante 7h. Una reacción típica consistió en colocar 6,14 mmol de alcohol bencílico (Fluka > 95%), 1,54 mmol de H₂O₂ (Riedel de Haen 35 % p/p), 92,19 mmol de acetonitrilo (Sintorgan 99,5%), y 54 mg de catalizador. Para seguir el avance de la reacción, se tomaron muestras a diferentes tiempos a través de una boca lateral, sin apertura del reactor. Las alícuotas se filtraron y analizaron por cromatografía gaseosa utilizando un cromatógrafo Agilent 7820 con Columna

Capilar HP-1 y detector FID. El H₂O₂ remanente fue determinado por titulación iodométrica. En tanto, la selectividad a los productos y el turnover number (TON) se calcularon según las Ecuaciones (1) y (2).

$$Selectividad_i(\%) = \frac{mol\ producto_i}{mol\ productos\ totales} \times 100 \quad (1)$$

$$TON = \frac{moles\ de\ BzOH\ convertidos}{moles\ metálicos\ del\ catalizador} \times 100 \quad (2)$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización Físicoquímica

La Figura 1 presenta los patrones de DRX de los materiales MCM-41 modificados con diferentes metales. Como puede observarse, todos los materiales exhibieron una intensa reflexión a bajo ángulo entre 1,5° y 3,5° correspondiente al plano (100); y dos picos de menor intensidad entre 4° y 6°, solapados para el caso de la muestra V-M(60), correspondientes a las reflexiones de los planos (110) y (200). Estas señales son características de materiales mesoporosos con

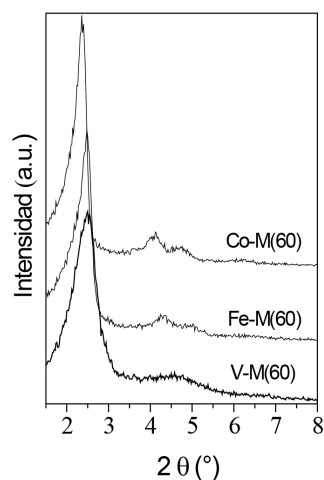


Figura 1. Patrones de DRX de los catalizadores sintetizados.

estructura tipo MCM-41, los cuales permanecen estables aun luego de ser sometidos al proceso de desorción/calcinación para eliminar el agente director de la estructura (CTMABr).

La espectroscopía UV-Vis-RD se empleó con el objeto de indagar sobre la naturaleza de las especies metálicas presentes en los materiales mesoporosos modificados con los distintos metales. De acuerdo a lo anteriormente reportado (Chanquía et. al. (2011)) el espectro de la muestra modificada con V presenta una banda de absorción alrededor de los ~260 nm, adjudicada a la presencia de iones de V aislados y en posición tetraédrica con el oxígeno de la red y una segunda banda a ~370 nm posiblemente debida a la existencia de clusters del tipo (VO)_n. En tanto, en el espectro del catalizador modificado con Fe se observan tres regiones alrededor de 200-310nm, 310-450nm y 450-650 nm. La primera región es asociada a la transferencia de carga $d\pi \rightarrow p\pi$ entre el hierro y el oxígeno indicando que algunos átomos de hierro pudieron enlazarse a átomos de oxígeno e incorporarse a la superficie de la matriz como cationes aislados de Fe³⁺. Las regiones de absorción a mayores longitudes de onda, dan evidencia del Fe presente en coordinación octaédrica en forma de pequeños clusters oligonucleares (FeO)_n en posiciones extra-red y/o en forma de pequeñas nanopartículas de óxido de hierro (probablemente Fe₂O₃). Considerando el espectro de la muestra modificada con Co, se observó que la misma absorbe en una amplia región, desde 200 a 860 nm. Este comportamiento resulta de la superposición de la absorción de diferentes especies de Co presentes en la estructura. La absorción entre 200 y 300 nm se asigna a la transferencia de carga entre oxígeno y los iones Co²⁺ en simetría tetraédrica, en tanto, la absorción entre 300 y 400 nm, a las transiciones electrónicas

de Co³⁺ en entorno tetraédrico distorsionado evidenciando la oxidación de los iones Co²⁺ a Co³⁺ luego de la calcinación. Finalmente, la absorción en el rango entre 400 y 600 nm se asigna a especies Co²⁺ octaédricas presentes en clusters de CoO, mientras que la absorción entre 600 y 800 nm indica la presencia de nanopartículas de óxido Co₃O₄, donde los iones Co²⁺ se encuentran en coordinación tetraédrica y los Co³⁺ en coordinación octaédrica (Elías et. at. (2011)).

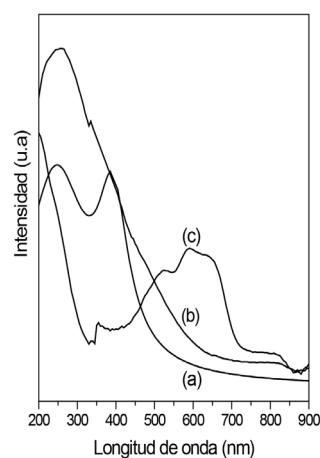


Figura 2. Espectros de UV-vis-RD de los catalizadores sintetizados.

En la Tabla 1 pueden verse los parámetros fisicoquímicos de los materiales sintetizados. De las medidas de adsorción de N₂, se observa que todos los catalizadores presentaron altas áreas específicas características de este tipo de materiales. Sin embargo, la muestra Co-M(60) presenta un área específica significativamente menor en comparación con las otras muestras, lo que podría atribuirse a la presencia de nanopartículas de óxidos de Co, observadas por UV-vis-RD, y que absorben en la región de mayores longitudes de onda. Por otro lado, si bien en la síntesis de todos los sólidos se partió de relaciones molares iguales de Silicio/metal (Si/M) en el gel de síntesis

inicial, el contenido de V en el sólido finales notablemente menor. Este comportamiento quizás pueda ser interpretado considerando una posible diferencia en la interacción de cada metal con los demás reactivos. Así, como fue observado por UV-vis-RD, el mayor contenido de metal en las muestras modificadas con Fe y Co podría estar asociado a la formación de especies de óxidos segregados en mayor proporción que en aquella modificada con V.

Muestra	Contenido de metal (% p/p)	A _{BET} (m ² /g)
V-M(60)	0,14	1380
Fe-M(60)	2,66	1056
Co-M(60)	2,95	468

Tabla 1. Composición química y área específica de los materiales sintetizados.

Evaluación Catalítica

Los materiales sintetizados fueron evaluados en la reacción de oxidación de BzOH empleando H₂O₂ como oxidante y acetonitrilo como solvente. Según la bibliografía, la actividad catalítica intrínseca de diferentes catalizadores puede compararse mejor cuando se emplea el “turnover number”, el cual da cuenta de los moles convertidos por sitio activo (Thomas y Thomas (1997)). Los valores de TON calculados para todos los materiales, empleando una relación molar sustrato/oxidante=4/1, a 7h de reacción, se presentan en la Tabla 2. Como puede observarse, los mejores resultados se alcanzaron con el material V-M(60). Así, el elevado valor de TON obtenido con esa muestra, podría estar dando cuenta de la alta eficiencia de los cationes de Vanadio dispersos en la red que serían los sitios activos para esta reacción. En tanto, los bajos valores observados para los sólidos modificados

con Fe y Co, se explicarían considerando la elevada proporción de metal que está formando especies de óxidos menos dispersas en la estructura silícea, disminuyendo así su performance catalítica.

Muestra	TON
V-M(60)	222,85
Fe-M(60)	5,06
Co-M(60)	8,24

Tabla 2. TON a 7h de reacción, relación molar BzOH/H₂O₂=4/1 a 70°C.

Atendiendo los resultados obtenidos, se continuó el estudio con el catalizador V-M(60) y a los fines de aumentar la conversión del sustrato, se incrementó la cantidad de H₂O₂ en la mezcla de reacción a 2/1 y 1/1. Los resultados muestran que al aumentar la cantidad de peróxido, el TON mejoró notablemente (Figura 3) alcanzando un valor cercano a 1200 para una relación molar de 1/1. Sin embargo, como puede verse en la Figura 4, a medida que se incrementó la cantidad de H₂O₂, la selectividad a BzH disminuyó de manera significativa, dando lugar a la formación de productos de oxidación secundaria, posiblemente ácido benzoico (Arena et. al. (2015)). Estos resultados derivaron en

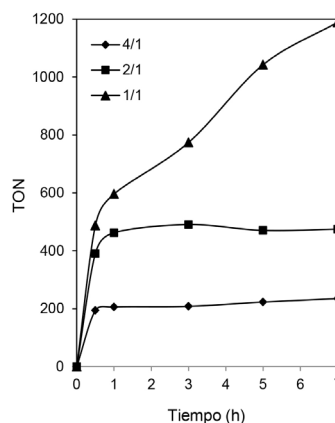


Figura 3. Influencia de las diferentes relaciones molares BzOH/H₂O₂ sobre el TON, empleando V-M(60), BzOH/H₂O₂ (mol/mol) = 1/1 (▲), 2/1 (■), 4/1 (◆).

una experiencia complementaria en la que se comenzó empleando una relación molar 4/1 y a la hora de reacción se realizó un agregado adicional de H₂O₂, restableciendo la cantidad de peróxido inicial. El valor de TON obtenido al completar las 7h de reacción fue muy similar al que se alcanzó cuando se trabajó con una relación inicial 2/1 (~500), sin embargo, lo interesante a destacar es que el valor de selectividad a BzH se mantuvo en 100% mol.

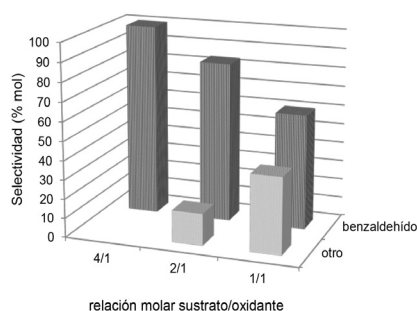


Figura 4. Selectividad a los productos de reacción para las distintas relaciones molares BzOH/H₂O₂ con V-M(60) a 7h de reacción.

CONCLUSIONES

Los materiales nano-estructurados del tipo MCM-41 modificados con Vanadio, Hierro y Cobalto presentaron alta regularidad estructural, evidenciado por DRX y elevadas áreas superficiales, características de este tipo de materiales. El menor valor de área presen-

tado por la muestra Co-M(60) podría ser adjudicado a la mayor proporción de especies de óxidos segregados, que absorben en la región de mayores longitudes de onda, determinado por UV-Vis-RD.

Los mejores resultados catalíticos obtenidos en la reacción de oxidación de alcohol bencílico fue con el material modificado con V (V-M(60)). Así, la mayor actividad alcanzada con este material podría estar dando cuenta de la alta eficiencia de los cationes V dispersos en la red que serían los sitios activos para la reacción bajo estudio. Por otro lado, del estudio de la influencia de la variación de la relación molar sustrato/oxidante se puede decir que, si bien los mejores valores de TON se alcanzaron con una relación 1/1, la selectividad disminuyó notablemente. Ante estos resultados se hicieron agregados sucesivos de H₂O₂ lo que mejoró notablemente la selectividad a benzaldehído, manteniendo un valor de selectividad del 100%. De estos estudios preliminares, se podría concluir que agregados sucesivos de oxidante favorecerían la producción selectiva de benzaldehído.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a CONICET y a la UTN-FRC por el apoyo económico recibido y a las Srtas. Jesica Rosas, Anabella Belbruno y Agostina Griffa por su colaboración en el desarrollo experimental.

REFERENCIAS

- Chapuis, C., Jacoby, D. (2001). Catalysis in the preparation of fragrances and flavours. *Appl. Catal. A*, 221, 93-117.
- Mallat, T., Baiker, A. (2004). Oxidation of alcohols with molecular oxygen on solid catalysts. *Chem. Rev.*, 104, 3037-3058.
- Parmeggiani, C., Cardona, F. (2012). Transition metal based catalysts in the aerobic oxidation of alcohols. *Green Chem.*, 14, 547-564.
- Sheldon, R.A., Dakka, J. (1994). Heterogeneous catalytic oxidations in the manufacture of fine chemicals, *Catal. Today*, 19, 215-246.
- Sheldon, R. A. (2000). Atom efficiency and catalysis in organic synthesis. *Pure Appl. Chem.*, 72, 1233-1246.
- Sheldon, R.A., Arends, I., Hanefeld, U. (2007). *Green Chemistry and Catalysis*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.
- Adam, F., Ooi, W.T. (2012). Selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde over Co-metalloporphyrin supported on silica nanoparticles. *Appl. Catal., A* 445-446, 252-260.
- Lingaiah, N., Reddy, K.M., Babu, N.S., Rao, K.N., Suryanarayana, I., Prasad, P.S. (2006). Aerobic selective oxidation of benzyl alcohol over vanadium substituted ammonium salt of 12-molybdophosphoric acid. *Catal. Commun.*, 7, 245-250.
- McGrath, D.V., Grubbs, R.H., Ziller, J.W. (1991). Aqueous ruthenium(II) complexes of functionalized olefins: the x-ray structure of $Ru(H_2O)_2(\eta^1(O):\eta^2(C,C')-OCO-CH_2CH=CHCH_3)_2$. *J. Am. Chem. Soc.* 113, 3611-3613.
- Choudhary, V.R., Chaudhari, P.A., Narkhede, V.S. (2003). Solvent-free liquid phase oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde by molecular oxygen using non-noble transition metal containing hydrotalcite-like solid catalysts. *Catal. Commun.*, 4, 171-175.
- Guo, M.L., Li, H.Z. (2007). Selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde with hydrogen peroxide over tetra-alkylpyridinium octamolybdate catalysts. *Green Chem.*, 9, 421-423.
- Wu, G., Wang, X., Li, J., Zhao, N., Wei, W., Sun, Y. (2008). A new route to synthesis of sulphonato-salen-chromium (III) hydro-talcites: Highly selective catalysts for oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde. *Catal. Today*, 131, 402-407.
- Choudhary, V.R., Dumbre, D.K., Uphade, B.S., Narkhede, V.S. (2004). Solvent-free oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde by tert-butyl hydroperoxide using transition metal containing layered double hydroxides and/or mixed hydroxides. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 215, 129-135.
- Endud, S., Wong, K.L. (2007). Mesoporous silica MCM-48 molecular sieve modified with $SnCl_2$ in alkaline medium for selective oxidation of alcohol. *Micropor. Mesopor. Mater.* 101, 256-263.
- Choudhary, V. R., Dumbre, D. K. (2010). Solvent-free selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde by tert-butyl hydroperoxide over U_3O_8 -supported nano-gold catalysts. *Appl. Catal. A: Gen.*, 375, 252-257.
- Shul'pin, G. B., Kirillova, M. V., Kozlov, Y. N., Shul'pina, L. S., Kudinov, A. R., Pombeiro, A. J. L. (2011). Decamethylsiloxane-catalyzed efficient oxidation of saturated and aromatic hydrocarbons and alcohols with hydrogen peroxide in the presence of pyridine. *J. Catal.*, 277, 164-172.
- Shi, C., Zhu, C., Lin, B., Long, M., Wang, J. (2011). Cyclohexane mild oxidation catalyzed by new titanosilicate with hollow structure. *Catalysis Today*, 175 (1), 398-403.

- Wang, X., Wu, G., Li, J., Zhao, N., Wei, W., Sun, Y. (2007). Surface-modified improvement in catalytic performance of Cr (salen) complexes immobilized on MCM-41 in solvent-free selective oxidation of benzyl alcohol. *Catal.Lett.*, 119, 87-94.
- Wang, X., Wu, G., Wei, W., Sun, Y. (2010). Solvent-free oxidation of alcohols by hydrogen peroxide over chromium Schiff base complexes immobilized on MCM-41. *Transition Met. Chem.* 35, 213-220
- Tangestaninejad, S., Mirkhani, V., Moghadam, M., Mohammadpoor-Baltork, I., Sham, E., Salavati, H. (2008). Hydrocarbon oxidation catalyzed by vanadium polyoxometalate supported on mesoporous MCM-41 under ultrasonic irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry* 15, 438-447.
- Selvam, P, Mohapatra, S K. (2004). Synthesis, characterization and catalytic properties of mesoporous TiHMA molecular sieves: selective oxidation of cycloalkanes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 73(3), 137-149.
- Beck, J., Vartuli, J., Roth, W., Leonowicz, M., Kresge, C., Schmitt, K., Chu, C., Olson, D., Sheppard, E., McCullen, S., Higgins, J., Schlenker, J. (1992). A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J. Am. Chem. Soc.* 114, 10834-10843.
- Venuto, P. (1997). Structure-reactivity-selectivity relationships in reaction of organics over zeolite catalysts. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 105, 811-853.
- Casuscelli, S., Eimer, G., Cánepa, A., Heredia, A., Poncio, C., Crivello, M., Pérez, C., Aguilar, A., Herrero, E. (2008). Ti-MCM-41 as catalyst for α -pinene oxidation: Study of the effect of Ti content and H₂O₂ addition on activity and selectivity. *Catal. Today* 133-135, 678-683.
- Chanquía, C., Cánepa, A., Sapag, K., Reyes, P., Casuscelli, S., Herrero, E., Eimer, G. (2011). Mesoporous silicates with spherical morphology modified with Vanadium highly active in oxidation of cyclohexene with H₂O₂. *Topics in Catal.* 54 (1-4), 160-169.
- Cánepa, A., Herrero, E., Crivello, M., Eimer, G., Casuscelli, S. (2011). H₂O₂ based α -pinene oxidation over Ti-MCM-41. A Kinetic study *J. Mol. Catal. A: Chem.* 347 1-7.
- Velu, S., Wang, L., Okazaki, M., Suzuki, K., Tomura, S. (2002). Characterization of MCM-41 mesoporous molecular sieves containing copper and zinc and their catalytic performance in the selective oxidation of alcohols to aldehydes. *Microporous and Mesoporous Materials* 54, 113-126
- Wroblewska, A., Fajdek, A., Wajzberg, J., Milchert, E. (2009). Epoxidation of allyl alcohol over mesoporous Ti-MCM-41 catalyst. *Journal of Hazardous Materials* 170, 405-410.
- Wroblewska, A., Milchert, E. (2005). Characteristics of the use of catalysts titanium - silicate. *Przem.Chem.* 84, 723-728.
- Elías, V.R., Sabre, E.V., Sapag, K., Casuscelli, S.G., Eimer, G. A. (2012). Influence of the Cr loading in Cr/MCM-41 and TiO₂/Cr/MCM-41 molecular sieves for the photo-degradation of Acid Orange 7. *Applied Catalysis A*, 413-414, 280-291.
- Elías, V. R., Vaschetto, E.G., Sapag, K., Oliva, M.I. Casuscelli, S.G. Eimer, G. A. (2011). MCM-41 based materials for the photo-catalytic degradation of AO7. *Catal. Today* 172-1, 58-65.
- Thomas, J.M., Thomas; W.J. *Principles of Heterogeneous Catalysis*, VCH, New York (1997).
- Arena, F., Gumina, B., Cannilla, C., Spadaro, L., Patti, A., Spiccia, L. (2015). Nanostructured MnOx catalysts in the liquid phase selective oxidation of benzyl alcohol with oxygen Part II. Reaction mechanism, kinetics and deactivation pattern. *Applied Catalysis B: Environmental* 170-171, 233-240.