

Actividad Catalítica de Materiales Mesoporosos modificados con Ti y V en la Oxidación de α -pineno

Analia Cánepa^{1,2}, Eduardo Herrero², Griselda Eimer^{1,2} y Sandra Casuscelli^{1,2}

¹Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) / Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Córdoba, Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, S/N, X5016ZAA, Tel/Fax: 54-351-4690585, Córdoba, Argentina, acanepa@scdt.frc.utn.edu.ar
² CONICET, Argentina

Resumen - En este trabajo se compara la actividad catalítica de materiales mesoporosos tipo MCM-41 modificados con Ti y V como catalizadores en la reacción de oxidación de α -pineno con H_2O_2 . Estos materiales fueron preparados por síntesis hidrotérmica a partir de relaciones molares teóricas entre la fuente Silicio y de metal (Si/M) = 20, 60 y 240 en el gel de partida. Los resultados de la evaluación catalítica revelaron que para un contenido similar de carga molar en los materiales (aproximadamente 0,023 moles de metal/100 g de catalizador) el catalizador modificado con Ti presentó un mejor TON, siendo la verbenona el producto mayoritario. Por otro lado, si bien el material modificado con V presentó la mayor conversión a H_2O_2 , el mismo presentó menor eficiencia de H_2O_2 , lo cual puede atribuirse a la presencia de especies tipo clusters y nano óxidos que posiblemente aceleren la reacción de descomposición del peróxido en agua.

Palabras clave: materiales mesoporosos, oxidación, α -pineno, titanio, vanadio

Catalytic Activity of Mesoporous Materials Modified with Ti and V in the α -pinene Oxidation

Abstract - The catalytic performance of mesoporous materials with a MCM-41 structure in the reaction of α -pinene oxidation with H_2O_2 were investigated by a comparative study of Ti-MCM-41 and V-MCM-41 catalysts. These materials were prepared by hydrothermal synthesis, from theoretical molar ratios silicon / metal (Si/M) = 20, 60 and 240 in the initial synthesis gel. The results of the catalytic evaluation showed that for a similar content of molar change in the materials, Ti-MCM-41 presented a major TON values, displaying high selectivity to verbenone. Furthermore, V-MCM-41 showed a lower efficiency of H_2O_2 than Ti-MCM-41, which can be attributed to the presence of clusters species $(V-O-V)_n$ and nano-oxides V_xO_y , which accelerate the decomposition reaction of peroxide to water

Keywords: Mesoporous materials, oxidation, α -pinene, titanium, vanadium

INTRODUCCIÓN

Las reacciones de oxidación en fase líquida homogénea generalmente emplean sales solubles y, más aún, complejos metálicos en combinación con diferentes oxidantes. Sin embargo el empleo de estos catalizadores presenta la desventaja que sus especies activas tienden a dimerizar/oligomerizar a oxo-especies menos reactivas (Arends and Sheldon, 2001). Una forma muy efectiva para solucionar este problema es aislar las especies activas en matrices sólidas inorgánicas, para lo cual pueden emplearse diversos métodos (Arends et al., 1997). Una forma de lograrlo es mediante su incorporación por sustitución isomórfica en la estructura de

tamices moleculares por síntesis hidrotérmica o bien por modificaciones realizadas post síntesis tales como la impregnación y el intercambio iónico (Arends and Sheldon, 2001; Arends et al., 1997; Schneider et al., 1995). Está comprobado que empleando la síntesis hidrotérmica se logra una mayor incorporación de la especie activa que con la técnica de impregnación (Brunel, 1999). En particular los catalizadores mesoporosos de la serie M41S han adquirido gran importancia debido a la posibilidad de adaptar sus propiedades catalíticas como tipo y fuerza de sitios ácidos y/o básicos, hidrofiliidad/hidrofobicidad, estructura y tamaño de poros (Corma, 1997). Desde finales de los 90 la tendencia ha sido modificar con diversos metales de transición las estructuras de las MCM-41 con el objeto de preparar catalizadores con propiedades redox para ser aplicados en reacciones de interés de química fina (Decyk, 2002; Gontier and Tuel, 1995). Tanto los materiales Ti-MCM-41 como los V-MCM-41 son muy estudiados por su potencial catalítico en las oxidaciones selectivas de olefinas y alcoholes. Parvulescu y col. estudiaron la oxidación de diversos hidrocarburos tales como estireno, benceno, ciclohexanol, con H_2O_2 y el efecto de la temperatura sobre la conversión de los mismos con catalizadores de MCM-41 modificados con V (Parvulescu, 2003). Shylesh y col. reportaron la oxidación de cicloocteno, una conversión superior al 30% usando una relación molar Si/V: 25 a 12 horas de reacción y con una relación molar sustrato/ H_2O_2 : 4/1 (Shylesh and Singh, 2005). En tanto la oxidación de compuestos orgánicos, y especialmente de compuestos olefinicos sobre catalizadores basados en Ti utilizando H_2O_2 como agente oxidante, ha ganado un interés considerable (Arends et al., 1997; Notari, 1996, Van der Waal, 1998; Casuscelli et al., 2008). Entre las reacciones de funcionalización de olefinas, la oxidación de terpenos es de gran importancia industrial debido a la posibilidad de transformar sustratos económicos, renovables y fácilmente disponibles, como el α -pineno, en intermediarios valiosos para síntesis química. Además los productos de oxidación obtenidos tienen importantes aplicaciones en las industrias de fragancias, sabores y de fármacos. Dentro de los productos de oxidación del α -pineno (Fig. 1), revisten gran interés industrial el aldehído canfolénico (2), la verbenona (6) y el verbenol (5). El aldehído canfolénico es un intermediario en la síntesis de perfumes y esencias destacándose la fragancia de sándalo (Murphy, 2000; Albert et al., 1989; Orloff et al., 1991), en tanto que la verbenona y el verbenol se emplean como intermediario para la fabricación de pesticidas y en la industria de los saborizantes (Sivik, et al., 1995; Passaro and Webster, 2004; Simakova and Semikolenov, 2003). Además la obtención de la verbenona se utiliza como material de partida para síntesis de Taxol, un importante agente terapéutico en el tratamiento de ciertos tipos de cáncer (Murphy, 2000; Wender and Mucciari, 1992; Winkler et al., 1995; Trissa et al., 2002).

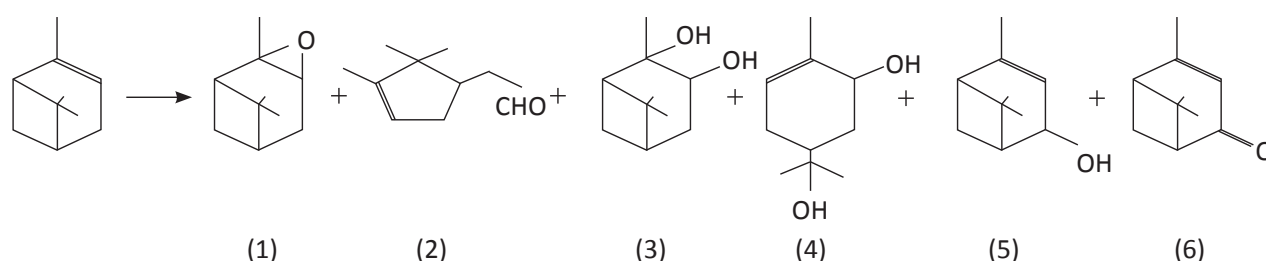


Figura 1 - Productos de oxidación de α -pineno. Epoxidación: epóxido de α -pineno (1), aldehído canfolénico (2), 1,2 pinenodiol (3), Transobrerol (4). Oxidación alílica: Verbenol (5), Verbenona (6)

En este trabajo se presenta un estudio comparativo de la actividad obtenida con materiales mesoporosos modificados con Ti y V tipo MCM-41, preparados por síntesis hidrotérmica (Eimer et al., 2006; Chanquía et al., 2011), empleados como catalizadores en la funcionalización de α -pineno con H_2O_2 . Se prestó especial atención a la correlación entre las propiedades estructurales de los materiales con la actividad catalítica obtenida.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Síntesis de catalizadores

Los materiales mesoporosos modificados con Ti y con V tipo MCM-41 evaluados en este trabajo fueron preparados por síntesis hidrotérmica (Eimer et al., 2006; Chanquía et al., 2011). En una síntesis típica, la fuente de Si (TEOS) y la del heteroátomo correspondiente (isopropóxido de Ti y $\text{VO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, según el caso) fueron vigorosamente mezclados durante 30 min. Las relaciones molares iniciales entre la fuente de Silicio y metal (Si/M) fueron 20, 60 y 240. Posteriormente se agregó una solución al 25% p/p de agente plantilla en etanol y el 70% del hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH) para hidrólisis y ajuste del pH. Después de 3h de agitación se agregó el remanente de TEAOH y agua y la solución fue calentada a 80°C para remover el etanol usado en la solución del surfactante como así también el generado por la hidrólisis del TEOS. Posteriormente el gel de síntesis fue tratado hidrotérmicamente a 100°C bajo presión autógena durante un tiempo determinado (Chanquía et al., 2011; Eimer et al., 2008). El sólido final fue filtrado, lavado con agua destilada hasta pH 7 y secado a 60°C durante toda la noche. El agente plantilla fue evacuado de las muestras por calentamiento bajo flujo de N_2 a 500°C durante 6 h y calcinación bajo flujo de aire a la misma temperatura.

Caracterización fisicoquímica

La caracterización de los materiales evaluados en este trabajo fueron previamente reportados (Eimer et al., 2006; Chanquía et al., 2011; Eimer et al., 2008). Aquí se mencionan sólo los aspectos que resultan más relevantes para la comparación de los materiales estudiados.

Oxidación de α -pineno

Las reacciones de oxidación de α -pineno se llevaron a cabo en un reactor tipo batch de vidrio a reflujo con agitador magnético y sumergido en un baño termostatzado a 70°C. Una reacción típica consistió en colocar 6,14 mmol de α -pineno, 1,54 mmol de H_2O_2 (relación molar sustrato/oxidante: 4/1), 92,19 mmol de acetonitrilo 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 Hewlett Packard 5890 Serie II con Columna Capilar (cross-linked methyl-silicone gum) y detector FID. Los productos de reacción se identificaron por comparación con testigos cromatográficos y por Espectrometría de Masa en un CG-Masa Shimadzu – QP 5050 A, provisto de una columna capilar HP-5. El H_2O_2 remanente fue determinado por titulación iodométrica.

La conversión de la olefina se calculó como la relación entre los moles de reactivo consumido y los moles iniciales. En tanto la selectividad a los productos de oxidación fue obtenida como (mmol producto/mmol productos totales) x 100. El turnover number (TON) fue calculado como los moles de olefina convertidos/moles de metal en el catalizador. Finalmente la eficiencia del H_2O_2 se calculó como moles de pineno consumidos/moles de H_2O_2 convertidos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 1 muestra la composición química de los materiales mesoporosos modificados con Ti y V seleccionados para este estudio. El contenido de metal en cada catalizador fue determinado por espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), previa disgregación de las muestras. Como puede observarse, si bien se partió de relaciones molares iguales de fuente de Silicio/metal (Si/M) en el gel de síntesis inicial para ambos metales, el contenido de Ti en el sólido final fue notablemente mayor al de V para las tres relaciones estudiadas (Fig. 2).

Contenido de metal ^a (% p/p)	Si/M ^b		
	240	60	20
Ti	0,240	1,120	2,500
V	0,035	0,140	1,210

Tabla 1 - Composición de los materiales MCM-41 modificados con Ti y V

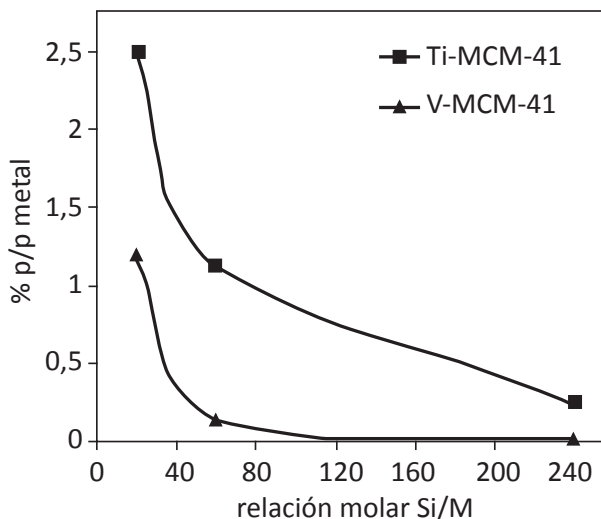


Figura 2 - Contenido de metal en el sólido final en función de la relación molar (Si/M) en el gel de síntesis

Una posible explicación para entender este comportamiento podría ser considerar las diferentes velocidades de la reacción de hidrólisis para cada precursor metálico teniendo en cuenta la naturaleza de las fuentes empleadas (alcóxido de Ti y una sal inorgánica de V) (Rojas Cervantes, 2012; Cabrera et al., 2000). Así, muchos tipos de metales pueden ser hidrolizados con facilidad y ser transformados en óxidos metálicos a través de una reacción de condensación-polimerización. Además es conocido que la velocidad de la reacción de hidrólisis de los metales de transición depende de la afinidad electrónica, tamaños, cargas y números de coordinación de iones metálicos (Livage, 1994; Brinker et. al., 1990; Livage, 1988).

Por otro lado cabe mencionar que los espectros de UV-Visible con Reflectancia Difusa (UV-Vis-RD) para los materiales Ti-MCM-41 presentaron una intensa banda de absorción a 210 nm característica de iones Ti^{4+} en coordinación tetraédrica, junto con un hombro en la región de 250-270 nm (Trissa et al., 2002). Con el incremento del contenido de Ti la intensidad de la banda a 210 nm se incrementó y la posición del máximo no se alteró, sugiriendo que las especies Ti^{4+} tetraédricas prevalecen en todas las muestras. Por otro lado, para el catalizador con mayor contenido de Ti el ensanchamiento de la señal entre 250 y 270 nm llegó a ser significativo. Este hombro puede ser asignado a la presencia de especies tipo clusters $(Ti-O-Ti)_n$, como resultado de la oligomerización incipiente de las especies de Ti (Trissa et al., 2002; Eimer et al., 2006). Sin embargo, la presencia de especies Ti de mayor coordinación, por la inserción de moléculas de agua por hidratación, no debe descartarse (Eimer et al., 2006).

En tanto para los tamices V-MCM-41 se evidenció una banda de absorción alrededor de los 260 nm, adjudicada a la presencia de iones de $V^{\delta+}$ aislados (siendo $\delta+$ los posibles estados $4+$ y/o $5+$) y en posición tetraédrica con el oxígeno de la red, una segunda banda a 370 nm observada para los materiales Si/V: 60 y 20, asignada a la presencia de clusters del tipo $(V-O-V)_n$ debido a una oligomerización incipiente de especies $V^{\delta+}$ y/o a iones

de V en mayor coordinación (Chanquia et al., 2011). Finalmente la muestra con mayor contenido de V presentó un hombro entre 400 y 550 nm característico de nano óxidos V_xO_y (Chanquia et al., 2011). Estas especies posiblemente serían producto de la polimerización de las especies $V^{\delta+}$, debido al alto contenido de metal en el gel inicial de síntesis.

Los materiales Ti-MCM-41 y V-MCM-41 fueron evaluados en la reacción de oxidación de α -pineno con H_2O_2 . La conversión de α -pineno obtenida con cada uno de los catalizadores a 7 h de reacción respecto a las relaciones molares Si/M del gel de síntesis inicial se muestra en la Fig. 3. En general puede decirse que para la misma relación molar del gel de síntesis, los materiales modificados con Ti presentaron en todas las relaciones una actividad algo mayor que los de V, pero este incremento no fue el esperado teniendo en cuenta la cantidad de metal total en el sólido final. Como puede observarse, al variar la relación Si/M de 240 a 60, es decir al aumentar el contenido de metal, se obtuvo un incremento en la conversión de α -pineno para ambos metales pasando por un máximo a Si/M 60. Estos resultados podrían ser interpretados teniendo en cuenta la mayor proporción de iones Ti y V aislados en coordinación tetraédrica presentes en las muestras de relación molar 240 y 60, los cuales posiblemente serían las especies activas en la oxidación de α -pineno (Casuscelli et al., 2008; Chanquia et al., 2011). En tanto para los materiales con mayor carga de metal, relación Si/M = 20, se detectaron por UV-Vis-RD las especies producto de la oligomerización incipiente del Ti, y en el caso del V se observaron además, como ya se mencionara, las nano-partículas de V_xO_y . Estas especies podrían estar ubicadas tanto en el interior de los canales como sobre la superficie externa, disminuyendo o bloqueando consecuentemente la accesibilidad a los sitios activos (iones aislados), lo cual se traduce en una disminución de la actividad catalítica (Eimer et al., 2006; Chanquia et al., 2011).

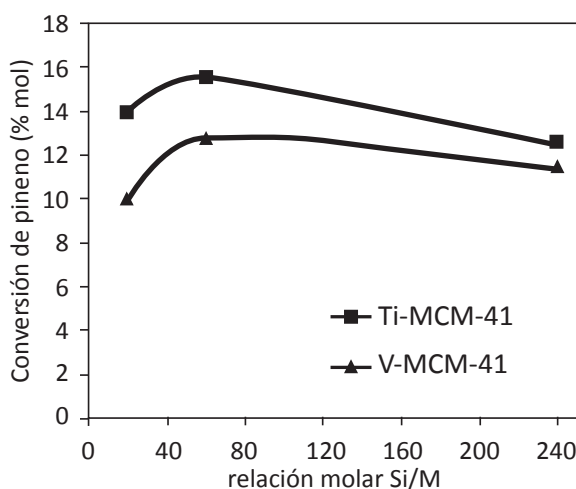


Figura 3 - Conversión de α -pineno respecto a las relaciones molares Si/M iniciales de síntesis para los materiales mesoporosos modificados con Ti y V. Condiciones de reacción: relación molar sustrato/oxidante: 4/1, temperatura: 70°C, catalizador: 9 mg/ml, 7h

Por otro lado, 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 and Thomas, 1997). Así, relacionando los valores de TON en función del contenido total de metal, expresado en moles de metal/100 g de catalizador (Fig. 4), se puede analizar el comportamiento de ambos materiales para la misma carga molar de metal.

De esta manera, para un contenido similar de moles de metal (Ti o V) /100 g de catalizador (aproximadamente de 0,023 moles de metal) se obtuvo un TON superior para el material modificado con Ti. En tanto, para cargas menores de metal, el comportamiento fue el opuesto, lo cual podría correlacionarse con la accesi-

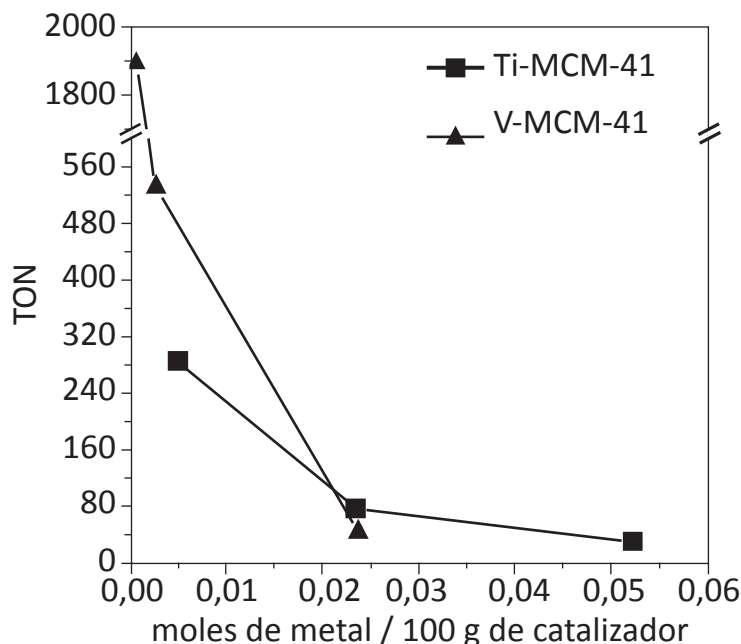


Figura 4 - Valores de TON en función de los moles de metal en el sólido final. Condiciones de reacción: relación molar sustrato/oxidante: 4/1, temperatura: 70°C, catalizador: 9 mg/ml, 7h

bilidad y/o dispersión de los sitios activos para cada material (Chanquía et al., 2011). Sin embargo este aspecto continúa bajo estudio.

En cuanto a la distribución de los productos, en la Fig. 5 se muestran los resultados a 7 h de reacción. Como puede observarse se obtuvieron tanto los productos provenientes de la epoxidación del doble enlace (1, 2, 3 y 4) como los provenientes de la oxidación alílica (5 y 6), siendo la verbenona el producto mayoritario para el catalizador modificado con Ti y el aldehído canfolénico en el caso del material con V. En tanto, para el consumo del H₂O₂, Tabla 2, es importante destacar que, si bien el material con 1,210 % de V presenta mayor conversión de H₂O₂ que el catalizador con Ti, la eficiencia de H₂O₂ es significativamente mayor para este último. Este comportamiento podría atribuirse a la presencia de especies tipo clusters y nano óxidos V_xO_y en el material con 1,210 % de V, las cuales podrían ser las responsables de la reacción paralela de descomposición del peróxido en agua disminuyendo así notablemente la eficiencia.

De esta manera, para un contenido similar de moles de metal (Ti o V) /100 g de catalizador (aproximadamente de 0,023 moles de metal) se obtuvo un TON superior para el material modificado con Ti. En tanto, para cargas menores de metal, el comportamiento fue el opuesto, lo cual podría correlacionarse con la accesibilidad y/o dispersión de los sitios activos para cada material (Chanquía et al., 2011). Sin embargo este aspecto continúa bajo estudio.

En cuanto a la distribución de los productos, en la Fig. 5 se muestran los resultados a 7 h de reacción. Como puede observarse se obtuvieron tanto los productos provenientes de la epoxidación del doble enlace (1, 2, 3 y 4) como los provenientes de la oxidación alílica (5 y 6), siendo la verbenona el producto mayoritario para el catalizador modificado con Ti y el aldehído canfolénico en el caso del material con V. En tanto, para el consumo del H₂O₂, Tabla 2, es importante destacar que, si bien el material con 1,210 % de V presenta mayor conversión de H₂O₂ que el catalizador con Ti, la eficiencia de H₂O₂ es significativamente mayor para este último. Este comportamiento podría atribuirse a la presencia de especies tipo clusters y nano óxidos V_xO_y en el material con 1,210 % de V, las cuales podrían ser las responsables de la reacción paralela de descomposición del peróxido en agua disminuyendo así notablemente la eficiencia.

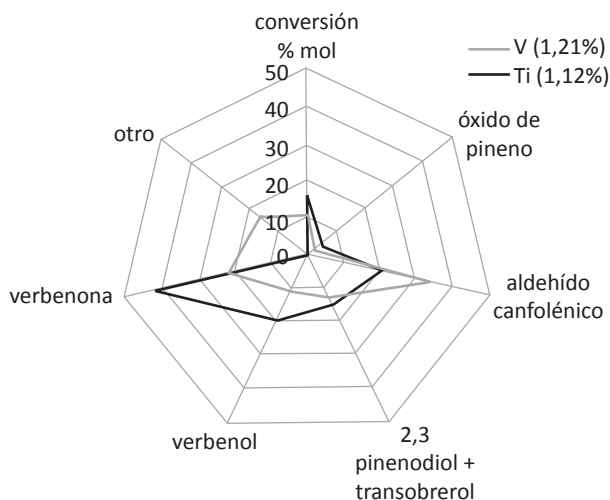


Figura 5 - Selectividad a los productos de oxidación de α -pineno

CONCLUSIONES

Se evaluaron materiales mesoporosos modificados con Ti y V, sintetizados a partir de relaciones molares teóricas Si/M: 20, 60 y 240 en el gel de partida, obteniéndose mayor incorporación de metal para la serie Ti-MCM-41. Todos los materiales evaluados se mostraron activos en la funcionalización de α -pineno con H_2O_2 . Para la comparación de la actividad intrínseca de los catalizadores se empleó el TON en función del contenido de metal determinado por ICP-OES. Los resultados revelaron que para un contenido similar de carga molar de 0,023 moles de metal (Ti o V)/100 g de catalizador lo que equivale a 1,120% de Ti y 1,210 % de V, el catalizador de Ti presentó mejor actividad catalítica, obteniéndose la verbenona como producto mayoritario. Por otro lado, si bien con el catalizador con 1,210% de V se obtuvo una mejor conversión de peróxido, el mismo presentó una marcada disminución en la eficiencia de H_2O_2 atribuida a la presencia de especies tipo clusters y nano óxidos que posiblemente pueden acelerar la reacción de descomposición del peróxido en agua.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a CONICET y a la UTN-FRC por el apoyo económico recibido y a las Srtas. Laura Oviedo, Magalí Ponte, Natalia Waisman y al Sr. Luis Aguirre por su colaboración en el desarrollo experimental.

REFERENCIAS

- Arends and Sheldon, "Activities and stabilities of heterogeneous catalysts in selective liquid phase oxidations: recent developments". *Appl. Catal. A.*, 212, 175-187 (2001).
- Arends, Sheldon, Wallau, Schuchardt, "Oxidative Transformations of Organic Compounds Mediated by Redox Molecular Sieves". *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 36, 1144-1163 (1997).
- Schneider, Baiker, *Aerogels in Catalysis. Catal. Rev. Sci. Eng.*, 37, 515-556 (1995).
- Brunel, "Functionalized micelle-templated silicas (MTS) and their use as catalysts for fine chemicals". *Microporous Mesoporous Mater.*, 27, 329-344 (1999).
- Corma, "From Microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis" *Chem. Rev.*, 97, 2373-2419 (1997).
- Decyk, Trejda, Ziolk, Lewandowska, "Characterisation of iron containing molecular sieves the effect of T-element

on Fe species". *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 142, 1785-1792 (2002).

Gontier, Tuel, "Characterization of vanadium-containing mesoporous silicas". *Microporous Mater.*, 5, 161-171 (1995).

Parvulescu, Anastasescu, Su, "Vanadium incorporated mesoporous silicates as catalysts for oxidation of alcohols and aromatics". *J. Molec. Catal. A.*, 198, 249-261 (2003).

Shylesh, Singh, "Vanadium-containing ordered mesoporous silicates: Does the silica source really affect the catalytic activity, structural stability, and nature of vanadium sites in V-MCM-41?" *J. Cat.*, 233, 359-371 (2005).

Notari, "Microporous Crystalline Titanium Silicates". *Adv. Catal.*, 41, 253-334 (1996).

Van der Waal, Rigutto, Van Bekkum, "Zeolite titanium beta as a selective catalyst in the epoxidation of bulky alkenes". *Appl. Catal. A.*, 167, 331-342 (1998).

Casuscelli, Eimer, Cánepa, Heredia, Poncio, Crivello, Perez, Aguilar, Herrero, "Ti-MCM-41 as catalyst for α -pinene oxidation. Study of the effect of Ti content and H_2O_2 addition on activity and selectivity". *Catal. Today*, 133-135, 678-683 (2008).

Murphy, Mallat, Baiker, "Allylic oxofunctionalization of cyclic olefins with homogeneous and heterogeneous catalysts". *Catal. Today*, 57, 115-126 (2000).

Albert, Traynor, Webb, "Fragrance and flavor chemicals", J. Zinkel, D.F. Russel Eds. *Naval Stores-Production, Chemistry, Utilization. Pulp Chemicals Association, New York* (1989).

Orloff, Winter, Fehr en *Perfumes, Art, Sciences and Technology, Elsevier, New York* (1991).

Sivik, Stanton, Paquette, "(1R,5R)-(+)-Verbenone of high optical purity". *Org. Synth.*, 72, 57-61 (1995).

Passaro & Webster, "Synthesis of the Female Sex Pheromone of the Citrus Mealybug, *Planococcus citri*". *J. Agric. Food. Chem.*, 52 (10), 2896-2899 (2004).

Simakova, Semikolenov, "The catalytic method of verbenol preparation with controlled isomer distribution starting from renewable material α -pinene". *Chem. Sust. Dev.*, 11, 271-275 (2003).

Wender, Mucciario, "A new and practical approach to the synthesis of taxol and taxol analogs: the pinene path". *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 5878-5879 (1992).

Livage, *Chemical Processing of Ceramics; Lee, B. I., Ed.; Marcel Dekker Inc.: New York* (1994); chap. 1.

Winkler, Bhattacharya, Liotta, Batey, Heffernan, Cladingboel, Kelly, "Stereoselective synthesis of a synthon for the A-ring of taxol from R-(+)-verbenone". *Tetrahedron Lett.*, 36 (13), 2211-2214 (1995).

Trissa, Sawant, Gopinath, Halligudi, "Zeolite encapsulated ruthenium and cobalt schiff base complexes catalyzed allylic oxidation of α -pinene". *J. Mol. Catal. A.*, 184 (1-2), 289-299 (2002).

Eimer, Casuscelli, Ghione, Crivello, Herrero, "Synthesis, characterization and selective oxidation properties of Ti-containing mesoporous catalysts". *Appl. Catal. A: General*, 298, 232-242 (2006).

Chanquía, Cánepa, Sapag, Reyes, Herrero, Casuscelli, Eimer, "Mesoporous silicates with spherical morphology modified with vanadium highly active in oxidation of cyclohexene with H_2O_2 ". *Top. Catal.*, 54, 160-169 (2011).

Eimer, Chanquía, Sapag, Herrero, "The role of different parameters of synthesis in the final structure of Ti-containing mesoporous materials". *Microporous Mesoporous Mater.* 116 670-676 (2008).

Rojas Cervantes, *Diseño y síntesis de materiales "a medida" mediante el método sol-gel. 1st. ed; UNED, Madrid* (2012).

Cabrera, Haskouri, Guillem, Latorre, Beltrán-Porter, Beltrán-Porter, Marcos, Amorós, "Generalised syntheses of ordered mesoporous oxides: the atrane route". *Solid State Sci.*, 405-420 (2000).

Livage, Henry, Sanchez, "Sol-gel chemistry of transition metal oxides", *Prog. Solid State Chem.*, 18, 259-341 (1988).

Brinker, Scherer, *Sol-Gel Science; Academic Press: New York* (1990) chap. 2.

Thomas, Thomas, *Principles of Heterogeneous Catalysis, VCH, New York* (1997).