

Heteropolioxometalatos Soportados sobre Zeolita ZSM-5 como Catalizadores en Reacciones de Oxidación Selectiva

Clara Saux^{1,3,*}, Horacio Bona¹, Luis R. Pizzio^{2,3} y Liliana Pierella^{1,3}

¹ CITEQ (Centro de Investigación y Tecnología Química), Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional. Maestro López esq. Cruz Roja Argentina. (5016) Córdoba, Argentina.

² Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. J.J. Ronco" (CINDECA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP-CCT La Plata, CONICET, 47 No 257. (1900) La Plata, Argentina.

³ Conicet (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas), Argentina.

* Autor correspondiente. E-mail: csaux@sctd.frc.utn.edu.ar

Resumen - La catálisis por heteropolio-compuestos (HPC) adquiere creciente importancia ya que presentan propiedades ácidas, redox y bifuncionales sumamente interesantes. Sin embargo son bastante solubles en agua y solventes orgánicos y presentan baja área superficial que restringen su aplicación como catalizadores heterogéneos. Una solución para superar estas desventajas es la de depositarlos o anclarlos en soportes porosos.

Las zeolitas son materiales cristalinos y microporosos. Poseen estructuras con arreglos periódicos y regulares de canales y cavidades. Se presentan como soportes adecuados para los HPC, garantizando la heterogeneidad en las reacciones catalíticas y el incremento en el área superficial.

El depósito de $K_6CoW_{12}O_{40}$ (HPC) se realizó por impregnación húmeda sobre zeolitas ZSM-5 sintetizadas por el método hidrotérmico. Los materiales así preparados fueron caracterizados por numerosas técnicas experimentales.

Fueron evaluados en las siguientes reacciones de oxidación selectiva empleando H_2O_2 :

- Estireno a benzaldehído;
- 2,3,5-Trimetilfenol a 2,3,5-trimetilbenzoquinona y 2,3,5-trimetilhidroquinona;
- 2-(metiltio)-benzotiazol a sus correspondientes sulfoxido y sulfona.

Los materiales resultaron activos y selectivos hacia los productos de reacción de interés para las reacciones evaluadas.

Palabras clave: heteropolioxometalatos, ZSM-5, Oxidaciones selectivas

Abstract - Heteropolycompounds (HPC) catalysis is becoming increasingly important since their acidic properties, redox and bifunctional character are extremely interesting, however these compounds are quite soluble in water and organic solvents and have low surface area which restrict their use as heterogeneous catalysts. A way to overcome these disadvantages is to anchor them on porous supports. Zeolites are microporous crystalline materials. They have structures with regular periodic arrays of channels and cavities. So, zeolites seem to be suitable supports for HPC, ensuring the heterogeneity and increasing their surface area.

Supported $K_6CoW_{12}O_{40}$ (HPC) were obtained by wet impregnation of ZSM-5 zeolite synthesized by the hydrothermal method. The materials thus prepared were characterized by different experimental techniques.

These materials were tested as solid catalysts for the follow selective oxidations with hydrogen peroxide:

- Styrene to benzaldehyde;
- 2,3,5-Trimethylphenol to 2,3,5-trimethylbenzoquinone and 2,3,5-trimethylhydroquinone;
- 2-(methylthio)-benzothiazol to its corresponding sulfoxide and sulfone.

Keywords: Heteropolioxometalates, ZSM-5, Selective oxidations

INTRODUCCIÓN

En numerosos trabajos se describe el empleo de heteropoliconpuestos (HPC) como catalizadores activos y selectivos para reacciones de oxidación. Las propiedades catalíticas de los HPC han despertado notable interés en las últimas décadas debido a la versatilidad de estos compuestos como catalizadores, lo cual ha sido probado tanto por los promisorios resultados a nivel laboratorio como por las satisfactorias aplicaciones industriales (Kozhevnikov, 1998; Okuhars, 2002).

Los HPC del tipo Keggin son muy conocidos como catalizadores ácidos y para oxidación, en los cuales sus propiedades ácido-base y redox pueden ser modificadas por la variación del heteroátomo central (X) y de los átomos addenda (M) (Villabrille et al., 2007). La fórmula general de los heteropolianiones con estructura tipo Keggin es $[XM_{12}O_{40}]^{n-8}$, donde M es usualmente W o Mo, X es P, Si o Co, y n el estado de oxidación de X . Esta estructura bien conocida consiste en un tetraedro central (XO_4) rodeado por 12 octaedros MO_6 arreglados en cuatro grupos de tres octaedros de lados compartidos que están unidos a través de esquinas (Pope, 1983).

Los HPC son oxidantes de actuación reversible ampliamente usados como sistemas mediadores para oxidaciones en fase líquida (Kholdeeva et al., 1992). También presentan otras propiedades especiales que son muy buscadas en catálisis, tales como alta solubilidad en agua y solventes orgánicos y estabilidad térmica moderada en el estado sólido.

Sin embargo, a pesar de que los resultados de actividad catalítica de estos materiales sean muy interesantes, una problemática habitual es la de la separación del catalizador del medio de reacción. En este sentido el soporte de los HPC se observa como una alternativa prometedora en función de alcanzar una verdadera heterogeneidad en los sistemas de reacción.

Por otra parte los HPC presentan un área superficial muy baja ($1-10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) y su porosidad es menor a $0.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (Mc Monagle et al., 1984; Pizzio y Blanco, 2003). Estas características, sumadas a la elevada solubilidad en agua y solventes polares, llevan a la búsqueda de soportes que permitan su inmovilización. La actividad catalítica de los HPC soportados depende en gran medida de éstos, de la concentración del HPC y de los pretratamientos a los que se somete el material (Sydorchuk et al., 2009). Los sólidos básicos tales como Al_2O_3 tienden a descomponer los HPC (Nowinska et al., 1991; Pizzio et al., 1998). Por su parte, sólidos ácidos o neutros tales como SiO_2 , carbón activado o ZrO_2 (Chimienti et al., 2001; Pizzio et al., 2001) fueron informados como posibles soportes.

Para este propósito, considerando la naturaleza ácida de las zeolitas tipo ZSM-5, su ordenamiento notable y con un área superficial inusualmente elevada, se presentan como una alternativa muy interesante para el soporte de los HPC.

Las zeolitas representan el grupo más importante de catalizadores heterogéneos con aplicaciones a gran escala en las industrias del refinado y petroquímica y con un marcado potencial en la catálisis medioambiental y la síntesis de productos de química fina. Las zeolitas son aluminosilicatos microporosos que ofrecen una amplia variedad de modificaciones y oportunidades de continuar mejorando sus propiedades. La posibilidad de controlar sus propiedades texturales junto con su acidez (tipo, concentración y fuerza de los sitios ácidos) ajustable son algunas de las características que hacen a estos materiales notablemente importantes (Cejka et al., 2012). Su estructura cristalina de poros uniformes y ordenados le provee una elevada área superficial y le permite actuar como compartimentos adecuados para el depósito de cationes metálicos o HPC.

Las oxidaciones catalíticas constituyen una importante área de investigación puesto que representan el corazón de una variedad de procesos químicos para la producción, desde químicos finos hasta productos a granel. Por lo tanto, el diseño de catalizadores heterogéneos selectivos y reciclables es un gran desafío en el campo de las oxidaciones catalizadas (Hu et al., 2009).

La oxidación de estireno en sus cadenas laterales revierte un interés considerable para su utilización en la industria y a nivel de investigaciones académicas. El estudio de la oxidación de estireno para la obtención de benzaldehído es de gran interés, ya que éste es un químico muy valioso que presenta amplias aplicaciones como intermediario para la producción de perfumes, fármacos, tinturas y agroquímicos. Comercialmente se

obtiene como sub-producto de la oxidación catalítica de tolueno a ácido benzoico (Kroschwitz y Othmer, 1992). Este proceso normalmente se desarrolla empleando solventes orgánicos medioambientalmente indeseables (Jia et al., 2009).

La 2,3,5-trimetilbenzoquinona (TMBQ) y 2,3,5-trimetilhidroquinona (TMHQ) son intermediarios clave en la síntesis de la Vitamina E, cuya demanda sufre constantes incrementos en las industrias farmacéuticas y alimenticias. El proceso tradicional de obtención de las mismas es a partir de la oxidación de trimetilfenol (TMF) que, por el uso de oxidantes sólidos estequiométricos, reductores y ácido sulfúrico genera una gran cantidad de residuos sólidos y líquidos (Cimen y Türk, 2008). Por lo tanto el desarrollo de un sistema alternativo de oxidación selectiva del alcohol de partida con oxidantes benignos para el medio ambiente es un desafío para los investigadores. En este sentido el empleo de peróxido de hidrógeno como agente oxidante se presenta como una alternativa ideal en cuanto a que su único sub-producto es agua, es económico, ambientalmente limpio y de fácil manipulación (Pierella et al., 2008).

Por su parte, en química orgánica la oxidación de sulfuros a sulfóxidos y sulfonas es de significativa importancia tanto para investigación básica, como para un amplio rango de aplicaciones (Kowalski et al., 2005). Los sulfóxidos y las sulfonas son intermediarios sintéticos muy útiles para la síntesis de muchos compuestos orgánicos importantes y también son compuestos bioactivos (Islam et al., 2012; Gamelas et al., 2008). La investigación en el campo de la oxidación catalítica de sulfuros se promueve por varias razones. Por un lado para la síntesis de diversos productos de interés químico y biológico y, por el otro, para la remoción de sulfuros de combustibles y productos y desechos industriales de modo de cumplir con las legislaciones medioambientales (Al-Ajlouni et al., 2007).

Por lo antes expuesto se presentan en este trabajo los resultados obtenidos al depositar $K_6CoW_{12}O_{40}$ (HPC) con estructura Keggin sobre zeolitas ZSM-5 sintetizadas por el método hidrotérmico como catalizadores en una serie de reacciones de oxidación empleando peróxido de hidrógeno.

EXPERIMENTAL

Síntesis de los catalizadores

La síntesis de $K_6CoW_{12}O_{40}$ (HPCo) se realizó a partir de una solución acuosa de $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ y $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, cuyo pH se ajustó a 6,5-7,5 mediante el agregado de ácido acético. La solución se calentó por espacio de 2 h a 80°C y se filtró en caliente para eliminar la posible formación de subproductos. La forma potásica del heteropolianión se obtuvo mediante el agregado de KCl. Los cristales verde esmeralda obtenidos se secaron a 70°C y se recrystalizaron con metanol.

Por su parte la zeolita ZSM-5 se obtuvo por síntesis hidrotérmica utilizando anhídrido silícico como fuente de silicio, aluminato de sodio como fuente de aluminio, hidróxido de tetrapropilamonio como agente plantilla. El producto final se filtró, lavó con agua destilada y se secó a 110°C. El agente plantilla se desorbió bajo flujo de N_2 a 500°C y luego se calcinó en aire a la misma temperatura por 12 h para obtener la zeolita Na-ZSM-5. La forma amónica (NH_4 -ZSM-5) se preparó por intercambio iónico a partir de la expresión sódica con una solución de cloruro de amonio 1M a 80°C durante 40 h. Para obtener la H-ZSM-5, se trató la forma amónica a 500°C durante 12 h en flujo de N_2 y finalmente se calcinó a la misma temperatura en atmósfera oxidante por el mismo período de tiempo.

Para soportar el HPCo se procedió a disolver el dodecatungstocobaltato de potasio en una solución acuosa levemente acidificada e impregnar con dicha solución la matriz zeolítica en su forma amónica (NH_4 -ZSM-5) con el objetivo de materiales con 1% (p/p) de Co. Para el caso de Co-ZSM-5 se impregnó la forma amónica de la matriz con una solución acuosa de CoC_{12} . Este último procedimiento se realizó en un evaporador rotatorio trabajando a 80°C en vacío y hasta sequedad. Los materiales obtenidos se secaron en estufa a 100°C durante 12 h y luego se desorbieron en flujo de N_2 y calcinaron en atmósfera oxidante durante 8 h a 350°C (HPCo-ZSM-5) y 500°C (Co-ZSM-5).

Caracterización

Los materiales preparados fueron caracterizados empleando las siguientes técnicas:

Difracción de rayos X (XRD) de polvo en un difractor Philips PW 3020 empleando radiación $\text{CuK}\alpha$ de longitud de onda 0.15418 nm. Los datos de difracción se recogieron entre $2\theta=5-60^\circ$ a intervalos de 0.1° y velocidad de 2° por min.

Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) en un espectrómetro JASCO 5300. Para la región de absorción de la red ($400-1400\text{ cm}^{-1}$) se empleó la técnica de pastillas al 0.05% de material zeolítico en BrK.

Actividad Catalítica

Las reacciones de oxidación catalítica se llevaron a cabo en un microreactor de vidrio pirex (capacidad 25 cm^3) sumergido en un baño termostatzado con control de temperatura, equipado con un condensador a reflujo, un termómetro y con agitación magnética vigorosa. Se probaron diferentes disolventes, tales como acetonitrilo (99,5% Cicarelli), etanol (99,5% Cicarelli), 2-butanol (99,5% Merk) y 2-propanol (99,5 %, Aldrich). Los productos fueron extraídos del reactor a diferentes tiempos de reacción con una jeringa a través de un septum y antes de ser analizados fueron filtrados para separar el catalizador. Los productos orgánicos se analizaron y cuantificaron por cromatografía en fase gaseosa empleando un cromatógrafo Hewlett Packard HP-5890, equipado con una columna capilar de metil silicona ($30\text{ m} \times 0.5\text{ mm di}$) y un detector FID y por espectrometría de masas empleando un equipo GC-Masas (Shimadzu QP 5050 GC-17 A) con una columna capilar HP-5 ($25\text{ m} \times 0.2\text{ mm di}$).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los espectros UV-Vis de la solución acuosa de $[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ presentan una banda máxima de absorción a 624 nm con un $\epsilon_{624} = 199\text{ dm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ que concuerda con los valores reportados en literatura (Mehrotra y Mehrotra, 2008) indicando la pureza del compuesto. También presentan dos fuertes bandas a 202 y 261 nm que se asignan a la transferencia de carga de $\text{O } 2p$ puente o terminal a $\text{W } 5d$ (W O W y W Od , respectivamente) y característicos de los polioxocompuestos con estructura Keggin como el ácido tungstofosfórico.

Los espectros FTIR del HPCo (Fig. 1) presentan las bandas características de una estructura tipo Keggin a $941, 873, 762$ y 451 cm^{-1} asignadas a las vibraciones de extensión W-Od , W-Ob-W , W-Oc-W y Co-O respectivamente. Los subíndices hacen referencia a los oxígenos que sirven de puente a W pertenecientes a octaedros WO_6 que comparten un vértice (b) o una arista (c) y a los oxígenos terminales (d).

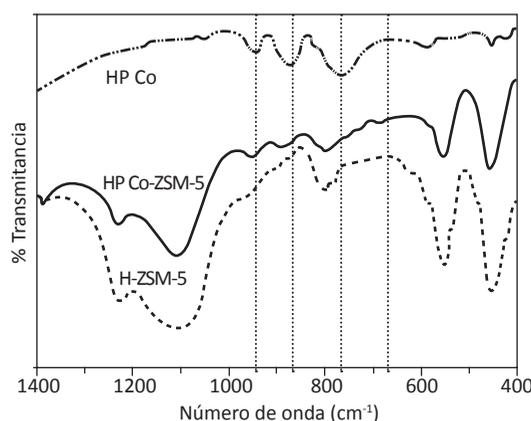


Figura 1 - Espectros FTIR de las muestras HPCo, HPCo-ZSM-5 y H-ZSM-5

El espectro de la muestra HPCo-ZSM-5 presenta las bandas características de $[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ superpuestas a las propias de las zeolitas sugiriendo que la estructura del anión $[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ queda preservada luego de la impregnación sobre la zeolita ZSM-5 y de los tratamientos térmicos aplicados.

Oxidación de estireno a benzaldehído

Como catalizadores heterogéneos para esta reacción se probaron el HPCo y Co-ZSM-5 empleando peróxido de hidrógeno como oxidante y acetonitrilo como solvente. Los resultados de su actividad empleando 0.1 g de catalizador a 60°C transcurridas 7 h de reacción se detallan en la Tabla 1. Como surge del análisis de los mismos se observa que el HPCo se presenta como el catalizador más activo presentando buenos valores de conversión y el mayor rendimiento a benzaldehído. Como sub-productos de la oxidación se obtuvieron en menor medida: óxido de estireno, fenil-acetaldehído, 1-fenil-1,2-etanodiol y ácido benzoico.

Catalizador	Conversión*	Rend _{Benz} *
HPCo	23.35	17.37
Co-ZSM-5	18.49	14.90

*Conversión de estireno y Rendimiento a Benzaldehído en mol%

Tabla 1 - Oxidación de estireno con H₂O₂

De los resultados presentados en la Fig. 2 para la reacción de oxidación de 2,3,5-trimetilfenol (TMF) con peróxido de hidrógeno a 60°C y empleando 0,1g de catalizador y metanol como solvente puede observarse un mejor desempeño para el caso de la muestra HPCo-ZSM-5. El producto principal de reacción fue 2,3,5-trimetilbenzoquinona (TMBQ) en todos los casos y como producto secundario 2,3,5-trimetilhidroquinona (TMHQ), ambos de interés en la síntesis de la vitamina E.

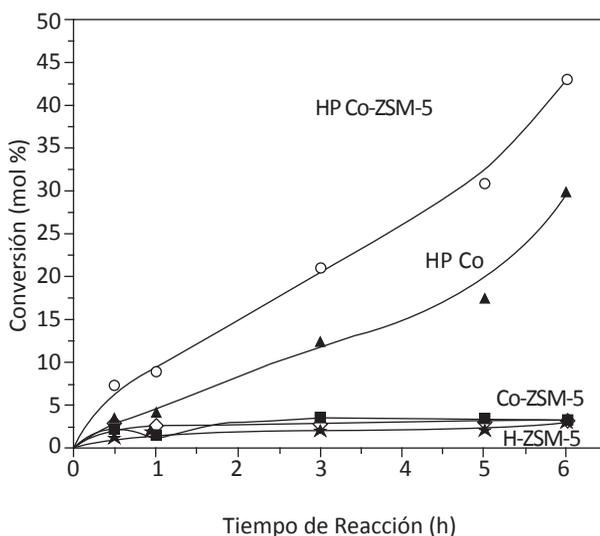


Figura 2 - Actividad catalítica de los materiales evaluados para la conversión de TMF

Las zeolitas modificadas han sido extensamente evaluadas como catalizadores en reacciones de oxidación selectiva pero, tal como surge de los resultados presentados en la Fig. 2, para la oxidación de TMP las formas protónica y Co-ZSM-5 no muestran niveles de conversión de interés en las condiciones estudiadas.

Por otra parte, si bien el heteropolianión $K_6CoW_{12}O_{40}$ (HPCo) presenta una actividad interesante para la oxidación de TMP, al soportarlo sobre la matriz ZSM-5 la conversión del TMP se incrementa en un 13 mol%. Este resultado se debería a la dispersión de los sitios activos sobre un soporte hidrofílico con cierta actividad como la zeolita ZSM-5.

Las características de este material favorecen el contacto del sistema sustrato-solvente-oxidante proveyendo características adecuadas al sistema de reacción bajo estudio.

En la Fig. 3 se presentan los resultados de conversión de TMF y selectividad hacia los productos de interés (TMBQ y TMHQ) empleando como catalizador el heteropolicompuento soportado (HPCo-ZSM-5). Del análisis de la misma se observa que transcurridas 5 h de reacción el rendimiento hacia los productos de interés comienza a decaer como consecuencia en la disminución de ambas selectividades. Este comportamiento se debería a la sobreoxidación de estas moléculas.

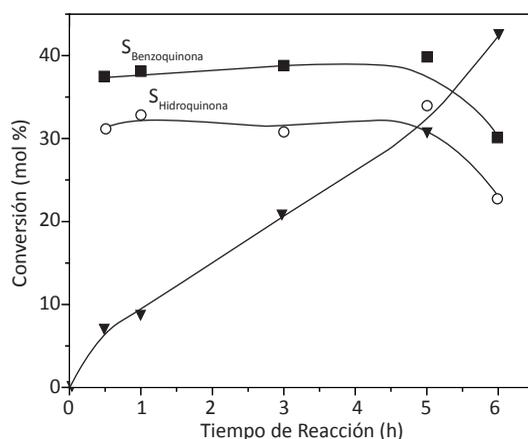


Figura 3 - Evolución de la actividad catalítica de HPCo-ZSM-5 para la oxidación de TMF

Oxidación de 2-(metiltio)-benzotiazol a sus correspondientes sulfóxido y sulfona

Tal como puede observarse en la Fig. 4 los valores de conversión obtenidos para el HPCo y la zeolita H-ZSM-5 son similares cuando se emplea peróxido de hidrógeno como oxidante, acetonitrilo como solvente y una temperatura de 40°C. El mejor resultado se obtiene al dispersar el dodecatungstocobaltato sobre la matriz zeolítica con valores de conversión del 2-(metiltio)-benzotiazol superiores a los obtenidos empleando los anteriores catalizadores. Estos resultados nos permiten concluir que si bien el heteropolimetalato en su forma másica, así como la matriz ZSM-5 en su forma protónica (H-ZSM-5), son altamente activos para la obtención de los dos productos de interés al soportar el HPCo sobre la matriz zeolítica que es activa para la oxidación buscada, se promueve la activación del peróxido y se aumenta la dispersión de los sitios activos favoreciendo de esta manera la conversión del sulfuro de partida. Por su parte la zeolita modificada con cobalto (Co-ZSM-5) presenta un nivel de actividad considerablemente inferior que el resto de las muestras consiguiendo únicamente un 14 mol% de conversión transcurridas 5 h de reacción.

Sin embargo, considerando que en todos los casos se emplearon 100 mg del catalizador evaluado, el HPCo soportado resultaría aún más activo que su expresión másica, puesto que en la misma cantidad pesada tendríamos un 70% p/p menos del anión.

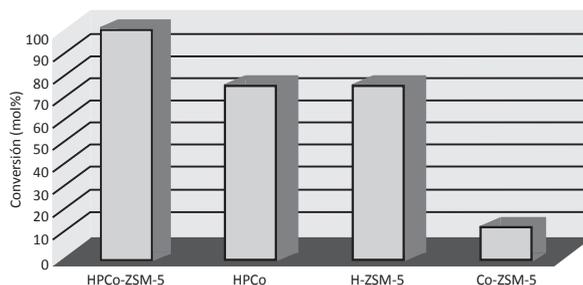


Figura 4 - Conversión de sulfuro en función del catalizador empleado

Al soportar el HPCo sobre un material de alta superficie específica como la zeolita NH₄-ZSM-5 se obtiene aumento de la superficie de contacto entre el HPCo y los reactivos, siendo este catalizador el más activo para esta reacción de oxidación de sulfuros, tal como se observa en los resultados presentados en la figura anterior.

Cuando se evaluó la evolución de la oxidación del 2-(metiltio)-benzotiazol con el tiempo de reacción empleando HPCo-ZSM-5 (Fig. 5) se observó que la selectividad hacia el sulfóxido disminuye con el tiempo de reacción al tiempo que se incrementa la selectividad hacia la sulfona. Este resultado estaría indicando que la oxidación del sulfuro sobre los HPCo-ZSM-5 procede por un mecanismo en dos etapas. En una primer instancia el sulfuro se oxidaría al sulfóxido y, posteriormente, éste se continuaría oxidando a la sulfona.

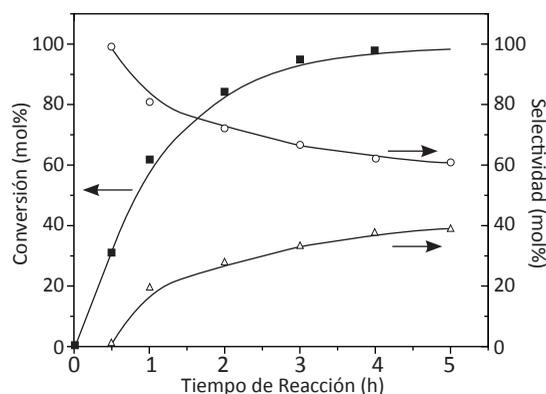


Figura 5 - Evolución de la oxidación de sulfuro con el tiempo de reacción

CONCLUSIONES

En función de los resultados obtenidos para las reacciones de oxidación evaluadas se puede concluir que el depósito de los heteropolioxometalatos de tipo Keggin sobre las zeolitas de tipo ZSM-5 repercute en un aumento considerable de su actividad en las reacciones de oxidación evaluadas. Las mismas son de notable interés en la industria química fina y en la remediación de contaminantes industriales.

Al soportar los HPCo sobre las matrices ZSM-5 se logró mantener la estructura y cristalinidad de las zeolitas y corroborar la presencia de las señales características del heteropolianión.

En todos los casos evaluados se obtuvieron mejores resultados de conversión y selectividad hacia los productos deseados logrando de esta manera mejorar la performance de los HPCo como catalizadores y superando las dificultades que los mismos presentan en su forma másica.

AGRADECIMIENTOS

Este proyecto fue parcialmente financiado por UTN-PID 25E129 y 1275.
Agradecemos a CONICET: L.B. Pierella, L. Pizzio y C. Saux (investigadores).

REFERENCIAS

- Kozhevnikov, "Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions", *Chem. Rev.* 98 171-198, (1998).
- Okuhars, "Water-Tolerant Solid Acid Catalysts", *Chem. Rev.* 102, 3641-3666, (2002).
- Villabrille, Romanelli, Gassa, Vázquez, Cáceres, "Synthesis and Characterization of Fe- and Cu-doped molybdovanadophosphoric acids and their application in catalytic oxidation", *Appl. Catal. A* 324, 69-76, (2007).
- Pope, "Heteropoly and Isopoly Oxometalates", Springer, Berlin, 1983.
- Kholdeeva, Golovin, Maksimovskaya, Kozhevnikov, "Oxidation of 2,3,6-trimethylphenol in the presence of molybdovanadophosphoric heteropoly acids", *Journal of Molecular Catalysis*, 75, 235-244, (1992).
- Mc Monagle, Moffat, "Pore structures of the monovalent salts of the heteropoly compounds, 12-tungstophosphoric and 12-molybdophosphoric acid", *J. Colloid Interface Sci.* 101, 479-488, (1984).
- Pizzio, Blanco, "Isoamyl acetate production catalyzed by $H_3PW_{12}O_{40}$ on their partially substituted Cs or K salts", *Appl. Catal. A* 255, 265-277, (2003).
- Sydorchuk, Zazhigalov, Khalameida, Skubiszewska-Zięba, Charnas, Leboda, "Deposition of tungsten heteropolycompounds on activated silica surface", *Colloids and Surf. A* 341, 53-59, (2009).
- Nowinska, Fiedorow, Adamiec, "Catalytic activity of supported heteropoly acids for reactions requiring strong acid centres", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 87, 749-753, (1991).
- Pizzio, Cáceres, Blanco, "Acid catalysts prepared by impregnation of tungstophosphoric acid solutions on different supports", *Appl. Catal. A General* 167, 283-294, (1998).
- Chimienti, Pizzio, Cáceres, Blanco, "Tungstophosphoric and tungstosilicic acids on carbon as acidic catalysts", *Appl. Catal. A: General* 208, 7-19, (2001).
- Pizzio, Vázquez, Cáceres, Blanco, "Tungstophosphoric and Molybdophosphoric Acids Supported on Zirconia as Esterification Catalysts", *Catal. Lett.* 77(4), 233-239, (2001).
- Cejka, Centi, Perez-Pariente, Roth, "Zeolite-based materials for novel catalytic applications: Opportunities, perspectives and open problems", *Catal. Today* 179, 2-15, (2012).
- Hu, Li, Li, Ma, Guo, "Selective oxidation of styrene to benzaldehyde catalyzed by Schiff base-modified ordered mesoporous silica materials impregnated with the transition metal-monosubstituted Keggin-type polyoxometalates", *Appl. Catal. A* 364, 211-220, (2009).
- Kroschwitz, Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", vol. 4, fourth ed., Wiley-Interscience Publications, New York, 64-72, (1992).
- Jia, Lou, Zhang, Zhang, Liu, "Selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde with hydrogen peroxide over alkali-treated ZSM-5 zeolite catalysts", *J. Molec. Catal. A* 306, 123-129, (2009).
- Cimen, Türk, "Oxidation of 2, 3, 6-trimethylphenol with potassium peroxymonosulfate catalyzed by iron and cobalt phthalocyanine tetrasulfonates in a methanol-water mixture", *Appl. Catal. A* 340, 52-58, (2008).
- Pierella, Saux, Caglieri, Bertorello, Bercoff, "Catalytic activity and magnetic properties of Co-ZSM-5 zeolites prepared by different methods", *Applied Catalysis A: General*, 347, 55-61, (2008).
- Kowalski, Mitka, Ossowska, Kolarska, "Oxidation of sulfides to sulfoxides. Part 1: Oxidation using halogen derivatives", *Tetrahedron* 61, 1933-1953, (2005).
- Islam, Singha, Roy, Mondal, Tuhina, Mobarak, Mondal, "Selective oxidation of sulfides and oxidative bromination of organic substrates catalyzed by polymer anchored Cu(II) complex", *Tetrahedron Letters* 53, 127-131, (2012).
- Gamelas, Lourenco, Pontes da Costa, Simplicio, Royo, Romão, "Selective and mild oxidation of sulfides to sulfoxides or sulfones using H_2O_2 and $Cp^*Mo(CO)3Cl$ as catalysts", *Tetrahedron Letters* 49, 4708-4712, (2008).
- Al-Ajlouni, Ahmad, El-Khateeb, "New nitrophenyl-substituted polyperoxotungstate catalyst: A more active and selective for the oxidation of sulfides by hydrogen peroxide", *J. Molec. Catal. A* 275, 139-147, (2007).
- Mehrotra, Mehrotra, "The oxidation of carbohydrazide by the 12-tungstocobaltate(III) ion in acidic medium: Kinetics and mechanism", *Polyhedron* 27, 1989-1994, (2008).