

Oxidación Catalítica de Olefinas Utilizando H_2O_2 y Materiales Nano-Estructurados Modificados con Vanadio

Analia L. Cánepa^{1,2} *, Corina M. Chanquía^{1,2}, Laura Oviedo¹, Victoria Rocha¹,
Griselda A. Eimer^{1,2}, Sandra G. Casuscelli^{1,2}

1: Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) / Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, S/N, 5016, Córdoba, Argentina. 2: CONICET.

*e-mail: acanepa@scdt.frc.utn.edu.ar

web: <http://www.investigacion.frc.utn.edu.ar/CITeQ>

Resumen. Se estudió la oxidación de α -pineno con H_2O_2 con materiales nano-estructurados con vanadio. Los catalizadores fueron evaluados en la reacción prueba de oxidación de ciclohexeno como método de selección del material más activo. Los materiales fueron caracterizados por Difracción de Rayos X, Espectroscopia de Ultravioleta-Visible con Reflectancia Difusa, Espectroscopia de Absorción Atómica y Adsorción de N_2 . Éstos presentaron buena regularidad estructural y elevadas áreas superficiales. Se determinó la existencia de: V incorporado a la estructura silíceo, "clusters" $(V-O-V)_n$ y nano-óxidos V_xO_y . Siendo estos últimos solo evidenciados en el material con mayor contenido de metal. El material con menor contenido de V fue el seleccionado para la oxidación de α -pineno, por presentar el TON más elevado dando cuenta de la alta dispersión de los sitios activos. Las conversiones de α -pineno fueron del 12% y el producto mayoritario: verbenona, la cual es utilizada en la síntesis de un importante agente terapéutico

Palabras clave: materiales nano-estructurados, oxidación, α -pineno.

Catalytic Oxidation of Olefins Using H_2O_2 and Nano-Structured Materials Modified with Vanadium

Abstract. Nano-structured materials with different V contents were synthesized and evaluated in the reaction of α -pinene oxidation with H_2O_2 . The catalysts were characterized by X-ray diffraction, N_2 adsorption, DR-UV-Vis Spectroscopy and evaluated in the test reaction of cyclohexene oxidation as a method of selecting the material. All the catalysts showed good structural regularity and high surface areas. From analysis of DR-UV-Vis it was infer a incorporation of V to silica structure, the existence of $(V-O-V)_n$ clusters and V_xO_y nano-oxides. These latter species are only evidenced in the material with higher metal content. The material with the lower content of V was selected in order to evaluate their catalytic activity in the oxidation of α -pinene due to his high value of TON. The conversions reached values close to 12% with verbenone as the major product, which is used in the synthesis of an important therapeutic agent.

Keywords: Nano-structured materials, oxidation, α -pinene.

INTRODUCCIÓN

La funcionalización oxidativa de olefinas cíclicas reviste en la actualidad gran importancia industrial debido a la posibilidad de transformar sustratos, de bajo costo y fácilmente disponibles, en valiosos intermediarios para la síntesis de química fina (Chapuis and Jacoby, 2001). Más específicamente los terpenos, ampliamente distribuidos en la naturaleza, presentan una importancia particular por el hecho que sus productos de oxidación son utilizados como intermediarios en la industria de las fragancias, saborizantes y como sustancias terapéuticamente activas. Entre

los terpenos de mayor abundancia se encuentran el α -pineno y β -pineno, principales constituyentes del aceite de trementina obtenido por destilación de la resina de varias especies de pino o como subproducto en la industria de la celulosa que utiliza el procedimiento al sulfato (Buckingham, 2001; Ortuño, 2006). Es importante destacar que entre los productos de oxidación de α -pineno (Esquema 1), revisten gran interés industrial el aldehído canfolénico (II) y la verbenona (VI). El aldehído canfolénico es un intermediario para la síntesis de perfumes y esencias destacándose la fragancia de sándalo (Albert et al., 1989; Firmenich, 1988; Orloff et al., 1991), en tanto

que la verbenona es utilizada en la síntesis de Taxol, un importante agente terapéutico (Sivik et al., 1995; Wender and Mucciari, 1992).

Por otro lado, las industrias farmacéuticas y de química fina generan una gran cantidad de residuos debido a los bajos rendimientos obtenidos por paso de síntesis y principalmente al uso de un exceso de reactivos. Además se necesitan sucesivas etapas de neutralización y procesos de purificación para aislar el producto final. Las restricciones impuestas por las normas internacionales medioambientales y las tendencias innovadoras de la llamada Química Verde son los motores que impulsan la necesaria sustitución de los procesos industriales clásicos, por métodos catalíticos alternativos con una adecuada selección de reactivos que aumenten la eficiencia del proceso (Sheldon et al., 2007; Ballini, 2009). Es por ello que en los últimos años, los catalizadores heterogéneos han contribuido al desarrollo de numerosos procesos de química fina, tanto en la mejora de los procesos de producción como en la eliminación de productos indeseables. Entre ellos los catalizadores mesoporosos de la serie M41S han adquirido una 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). En particular, los materiales V-MCM-41 son muy estudiados por su potencial catalítico en las oxidaciones selectivas de olefinas y alcoholes. Shylesh y col. reportaron la oxidación de cicloocteno, con una conversión superior al 30% usando una relación Si/V=25 a 12 horas de reacción, y con una relación molar sustrato/H₂O₂=4/1 (Shylesh et al., 2005). En tanto Parvulescu y col. estudiaron el material V-MCM-41 en la oxidación de diversos hidrocarburos tales como estireno, benceno, ciclohexanol, con H₂O₂ y el efecto de la temperatura sobre la conversión de los mismos (Parvulescu et al., 2003).

En cuanto a la selección de reactivos, el oxidante adquiere gran significación debido a la capacidad dadora de oxígeno del reactivo, la facilidad de manipulación y las consideraciones medio ambientales. Uno de los oxidantes más utilizados es el oxígeno molecular aunque no suele resultar conveniente debido a las reacciones secundarias radicalarias que genera. Se considera que una de las mejores opciones es el empleo de peróxido de hidrógeno por ser económicamente accesible, poseer una buena capacidad dadora de oxígeno, y el subproducto liberado es agua (Olason and Sherrington, 1999; Medina et al., 1997; Zolezzi et al., 2003).

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos de la oxidación de ciclohexeno utilizando tamices moleculares mesoporosos modificados con V (V-MMS) como reacción prueba y método de selección del catalizador, para luego ser evaluado en la oxifuncionalización de α -pineno en fase líquida con peróxido de hidrógeno. Todos los materiales fueron caracterizados por Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía de Ultravioleta-Visible con Reflectancia Difusa (UV-Vis-RD), Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA), y Adsorción de N₂.

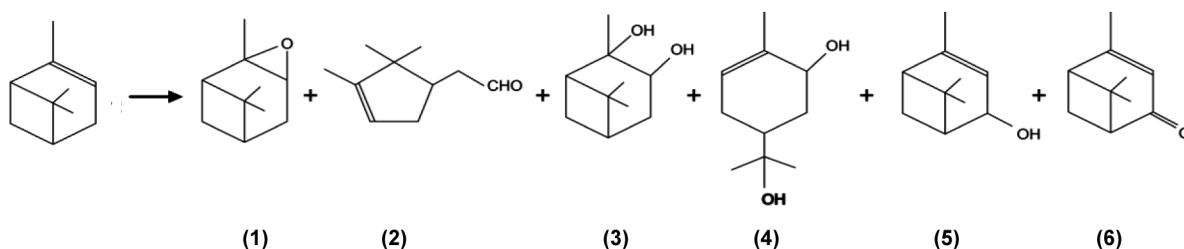
EXPERIMENTAL

Síntesis de los catalizadores

Para preparar los materiales con diferentes contenidos de V se utilizó tetraetoxisilano (TEOS, Fluka > 98%) como fuente de silicio y sulfato de vanadilo hidratado (VO(SO₄).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=20, 60 y 240, OH/Si=0.3, surfactante/Si=0.3, H₂O/Si=60. En una síntesis típica, se mezclaron los reactivos bajo agitación vigorosa durante 3h y el gel resultante fue tratado hidrotérmicamente a 100 °C por 4 días en un reactor recubierto con teflón bajo presión autógena. 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: V-MMS (X), donde X indica la relación molar Si/V en el gel de partida.

Caracterización fisicoquímica

El contenido de V en los sólidos se determinó por Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA) en un equipo Varian Spectra AA. Los patrones de DRX se recogieron en un difractorómetro PANalytical X'Pert PRO. Los espectros de 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).



Esquema 1: Productos de oxidación de α -pineno. Epoxidación: epóxido de α -pineno (I), aldehído canfolénico (II), 1,2 pinenodiol (III), Transobrerol (IV). Oxidación alílica: Verbenol (V), Verbenona (VI).

Evaluación catalítica

Las reacciones de oxidación de ciclohexeno con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) se llevaron a cabo bajo agitación vigorosa en un reactor de vidrio pirex equipado con un agitador magnético y un condensador a reflujo sumergido en un baño termostatzado a 70 °C. La mezcla de reacción consistió en 6.57 mmol de ciclohexeno (Baker, ~ 98%), 1.64 mmol de H_2O_2 (Riedel de Haen 35 %p/p), (relación molar sustrato/oxidante: 4/1), 98.65 mmol de acetonitrilo (Sintorgan 99.5%), y 54 mg de catalizador V-MMS(X). Para seguir el avance de la reacción, se tomaron muestras a diferentes tiempos a través de una tubuladura 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 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.

Las reacciones de oxidación de α -pineno se llevaron a cabo en las mismas condiciones que la reacción de ciclohexeno. Una reacción típica consistió en colocar 6.14 mmol de α -pineno (Fluka >95%), 1.54 mmol de H_2O_2 (Riedel de Haen 35 %p/p), (relación molar sustrato/oxidante: 4/1), 92.19 mmol de acetonitrilo (Sintorgan 99.5%), y 54 mg de catalizador V-MMS(X). Las alícuotas se analizaron de igual manera que en la oxidación de ciclohexeno.

Para estudiar el posible lixiviado de la especie activa se realizó la reacción bajo las condiciones estándar. A la media hora de reacción el catalizador fue separado por filtración rápida dejando a continuación la mezcla de reacción bajo las condiciones de reacción hasta completar las siete horas. La mezcla filtrada fue colocada en un reactor bajo atmósfera de nitrógeno. La conversión de la olefina se calculó como la relación entre los moles de productos oxidados y

los moles iniciales. En tanto que la selectividad a los productos de oxidación fue obtenida como (mmol producto/mmol productos totales) x 100. El turnover number (TON) fue definido como los moles de olefina convertidos/mol de V. La eficiencia del H_2O_2 fue calculada como: moles de productos formados/mol de H_2O_2 convertido.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 presenta los patrones de DRX de los materiales V-MMS(X) modificados con diferentes contenidos de metal. Como se puede observar, todos los materiales exhibieron una intensa reflexión a bajo ángulo entre 1.5° y 3.5° correspondiente al plano (100); y una débil banda entre 4° y 6° debido posiblemente al solapamiento de las reflexiones de los planos (110) y (200).

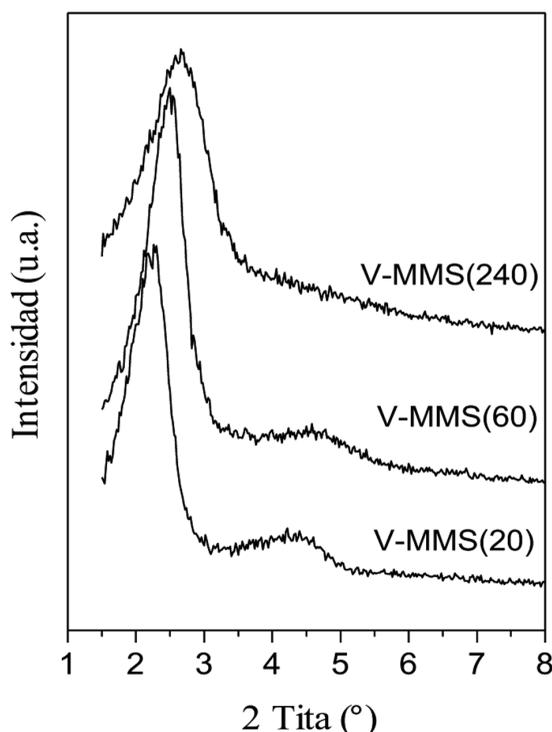


Figura 1: DRX de V-MMS(X)

Muestra	Si/V (relación molar)	$d_{(100)}^b$ (nm)	a_0 (nm)	A_{BET} (m ² /g)
V-MMS (20)	20	3.96	4.57	934
V-MMS (60)	60	3.52	4.06	1380
V-MMS (240)	240	3.30	3.81	1370

Tabla I: Composición química, parámetro hexagonal de unidad de celda y área específica superficial de V-MMS (X).

Estas señales son características de materiales mesoporosos con estructura tipo MCM-41, los cuales permanecen estables bajo calcinación (Eimer et al., 2006).

Contrariamente a lo dicho por algunos autores (Solsona et al., 2001), el incremento del contenido de V en el gel inicial no afecta substancialmente el ordenamiento estructural. No obstante, la muestra modificada con el menor contenido de V, presenta el patrón menos definido. Esto posiblemente se deba a razones termodinámicas de la síntesis; actualmente se continúa esta discusión.

En la Tabla I se presentan las propiedades texturales-estructurales y composición química de los materiales V-MMS(X). A partir de los patrones de DRX, mediante la ley de Bragg y la fórmula $a_0 = (2/(3)^{1/2}) * d_{100}$ se calculó el parámetro de celda unidad hexagonal (a_0), con fines comparativos. Es esperable que si la composición química de una red mesoporo-sa del tipo MCM-41 se altera por ciertas cantidades de elementos distintos del Si, el parámetro de celda promedio se vea afectado.

Esta técnica ha sido aceptada como un camino adicional para establecer la localización de los elementos dentro de la estructura o en posiciones fuera de la red (Gomes et al., 2005; Chanquía et al., 2010).

En general, el reemplazo del Si⁴⁺ (0,40 Å) en una geometría tetraédrica por un catión de mayor radio como el (V⁴⁺: 0.61 Å y V⁵⁺:0,59 Å) debería incrementar el valor promedio del parámetro a_0 . En efecto, este valor aumenta con el incremento de V en las muestras aquí presentadas (Tabla I), lo cual estaría sugiriendo la posible incorporación de este metal sustituyendo al Si en posiciones de la red mesoporo-sa.

De las medidas de adsorción de N₂, se observa que todos los catalizadores presentaron altas áreas superficiales específicas características de este tipo de materiales. La espectroscopía UV-Vis-RD se empleó con el objeto de indagar sobre la naturaleza de las especies de V presentes en la matriz silíceo-sa. De acuerdo a lo anteriormente reportado (Chanquía et al., 2011) los espectros podrían ser deconvolucionados en tres bandas: una adjudicada a la presencia de iones de V aislados y en posición tetraédrica con el oxígeno de la red (Eimer et al., 2006; Chanquía et al., 2010; Gao et al., 2008), otra banda debida a la existencia de "clusters" del tipo (V-O-V)_n (Chanquía et al., 2011; Peña et al., 2001); y finalmente una tercer banda de absorción que solo aparece para la muestra con mayor contenido de V (V-MMS (20)), adjudicada a nano-partículas de VxOy (Gao et al., 2008; Peña et al., 2001; Chao et al., 1997). Estas especies posiblemente serían producto de un alto grado de polimerización

Muestra	% p/p V	Distribución de las especies de Vanadio					
		Cationes aislados		Clusters y/o iones hidratados		Óxidos	
		% área	% V	% área	% V	% área	% V
V-MMS (20)	1.210	0.68	0.823	0.22	0.266	0.10	0.121
V-MMS (60)	0.140	0.73	0.102	0.27	0.038	0.00	0.00
V-MMS (240)	0.035	0.75	0.026	0.25	0.009	0.00	0.00

Tabla II: Distribución relativa de las especies de V en los materiales V-MMS (X)

de las especies de vanadio presentes. Para obtener un porcentaje estimativo de las distintas especies presentes en las muestras, se multiplicó el contenido de V total (obtenido a partir de EAA) por el área normalizada de cada sub-banda respectiva (Tabla II).

Evaluación Catalítica

Los materiales sintetizados con diferente contenido de V fueron evaluados en la reacción prueba de oxidación de ciclohexeno. Los resultados de la actividad catalítica, consumo y eficiencia de H₂O₂ a 7 h de reacción se presentan en la Figura 2.

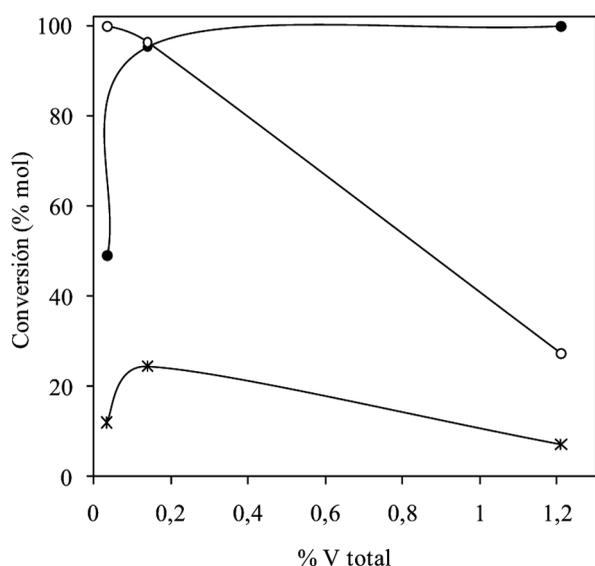


Figura 2: Efecto del contenido de V a 7 h de reacción en: la conversión de ciclohexeno (*), H₂O₂ (•), eficiencia de H₂O₂ (○).

Como puede observarse, cuando se aumentó el contenido de V de 0.035 a 0.140% p/p se obtuvo un marcado incremento en la conversión de ciclohexeno, en tanto, la muestra con mayor contenido mostró la menor actividad. Estos resultados podrían ser interpretados teniendo en cuenta la mayor proporción de iones V aislados en coordinación tetraédrica distorsionada presentes en las muestras V-MMS (60) y V-MMS (240), los cuales posiblemente serían las especies activas en la oxidación del ciclohexeno (Chanquía et al., 2011). Por otra parte la conversión del H₂O₂ incrementa con el contenido de V en las muestras, en tanto la eficiencia de la misma muestra una tendencia opuesta. Este comportamiento podría atribuirse a que el material con mayor carga de metal presenta mayor proporción de especies tipo clusters y nano-partículas de V_xO_y observadas por UV-Vis-RD. Estas especies serían las responsables de la reacción

paralela de descomposición del peróxido a agua, traduciéndose en una menor conversión de ciclohexeno. Además, según los análisis de DRX y las isotermas de adsorción/desorción de N₂, este material presenta menor área superficial y volumen de poro que los de menor contenido de V (Chanquía et al., 2011). Posiblemente estas nano-partículas de V_xO_y podrían estar ubicadas tanto en el interior de los canales del material, como sobre la superficie externa, disminuyendo o bloqueando consecuentemente la accesibilidad a los sitios activos (iones V aislados), lo cual se traduce en una disminución de la actividad catalítica.

En cuanto a la distribución de los productos obtenidos, se observaron tanto los provenientes de la epoxidación del doble enlace (óxido de ciclohexeno (I) y 1,2 ciclohexanodiol (II)) como los provenientes de la oxidación alílica (2-ciclohexen-1-ol (III) y 2-ciclohexen-1-ona (IV)) (Figura 3). Como puede observarse, la selectividad a epóxido disminuye con el aumento de la carga de V, incrementándose al mismo tiempo el 1,2 ciclohexanodiol como resultado de la apertura del epóxido. Con respecto a los productos alílicos, la selectividad a 2-ciclohexen-1-ol se mantiene prácticamente constante mientras que los valores para la 2-ciclohexen-1-ona disminuyen con el incremento del metal. En tanto, se observó la aparición de la 2,3 epoxi-ciclohexanona (V). Según estos resultados, el producto V, provendría posiblemente de la epoxidación al doble enlace de la 2-ciclohexen-1-ona.

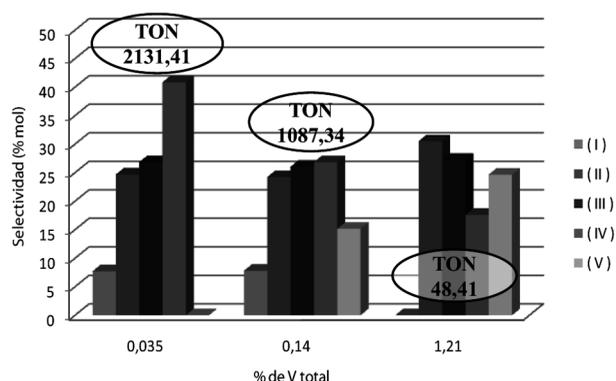


Figura 3: Selectividad a los productos de oxidación de ciclohexeno y valores de TON en función del contenido de V a 7 h de reacción.

(I) Óxido de ciclohexeno, (II) 1,2 ciclohexanodiol, (III) 2-ciclohexen-1-ol, (IV) 2-ciclohexen-1-ona, (V) 2,3 epoxi-ciclohexanona.

En cuanto a los valores de TON (Figura 3), se observa que disminuyen marcadamente con el incre-

mento del contenido de V, lo cual daría cuenta de la alta dispersión de los sitios activos para los materiales con baja carga de V.

Atendiendo el elevado valor de TON y la selectividad hacia los productos de oxidación alílica, se seleccionó el catalizador con menor contenido de V para la oxidación de α -pineno. En la Figura 4, se observa que la conversión de α -pineno obtenida fue cercana al 12 % mol a las 7h de reacción, comparable al valor obtenido con ciclohexeno.

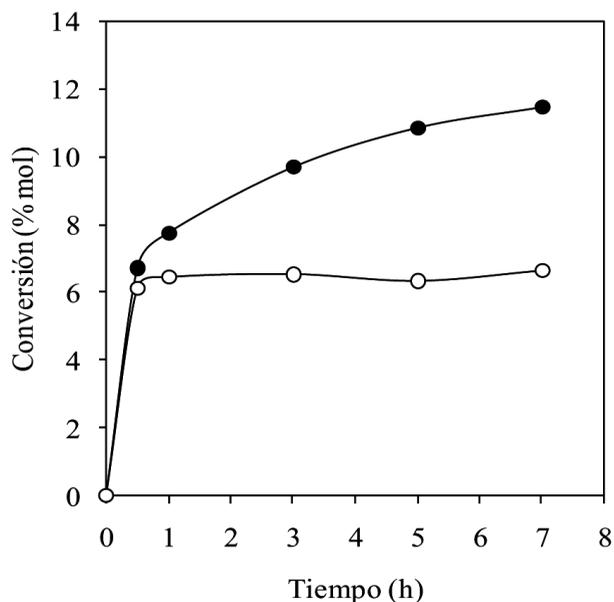


Figura 4: Conversión de α -pineno empleando V-MMS (240) (●), y filtrando el catalizador a la media hora de reacción (○)

A los fines de estudiar la estabilidad del catalizador al lixiviado de las especies activas, el material fue separado a la media hora de reacción como se

describió en el experimental. Como puede observarse en la Figura 4, la conversión de α -pineno no incrementa luego de la filtración, lo cual confirma que el material V-MMS opera como catalizador heterogéneo bajo esas condiciones de reacción. Los valores de TON, conversión y eficiencia de H_2O_2 para 0.5 y 7 h de reacción para el material seleccionado se muestran en la Tabla III. Para la reacción con el catalizador, los valores de TON, conversión y eficiencia a H_2O_2 aumentan que se filtró el catalizador, estos valores permanecen prácticamente constantes.

En cuanto a la distribución de los productos se observaron tanto los provenientes de la epoxidación del doble enlace (Epóxido de α -pineno (I), aldehído canfolénico (II), 1,2 pinenodiol (III) y Transbromerol (IV)) como los provenientes de la oxidación alílica (verbenol (V) y verbenona (VI) alcanzando la verbenona un valor cercano al 36%). En la Figura 5 se muestra la selectividad a los diferentes productos de reacción obtenida con el catalizador bajo estudio, filtrado (a) y sin filtrar (b) a la media hora y a las 7 h de reacción. Como puede observarse, cuando el catalizador fue filtrado, la selectividad a los diferentes productos de oxidación no se vio modificada, lo cual indica que son térmicamente estables y además confirman la ausencia de especies activas en solución que podrían catalizar reacciones secundarias. Sin embargo cuando el catalizador está presente durante las 7 h de reacción (sin filtrar) la selectividad a epóxido disminuye con el tiempo, lo cual puede relacionarse con su participación en reacciones secundarias: reordenamiento a aldehído canfolénico (II), hidrólisis a glicol (III) y apertura del anillo oxirano (IV) (Casucelli et al., 2008).

Muestra	Tpo (h)	TON	Conversión H_2O_2 (%mol)	Eficiencia H_2O_2 (% mol)
V-MMS (240)	0.5	1107.86	25.98	52.63
	7	1892.44	82.64	60.61
V-MMS (240) ^a	0.5	1086.70	24.63	51.80
	7	1092.08	28.90	50.40

^aEl catalizador fue filtrado a la media hora y se continuó la reacción hasta las 7h

Tabla III: TON, conversión y eficiencia de H_2O_2 para 0.5 y 7 h de reacción.

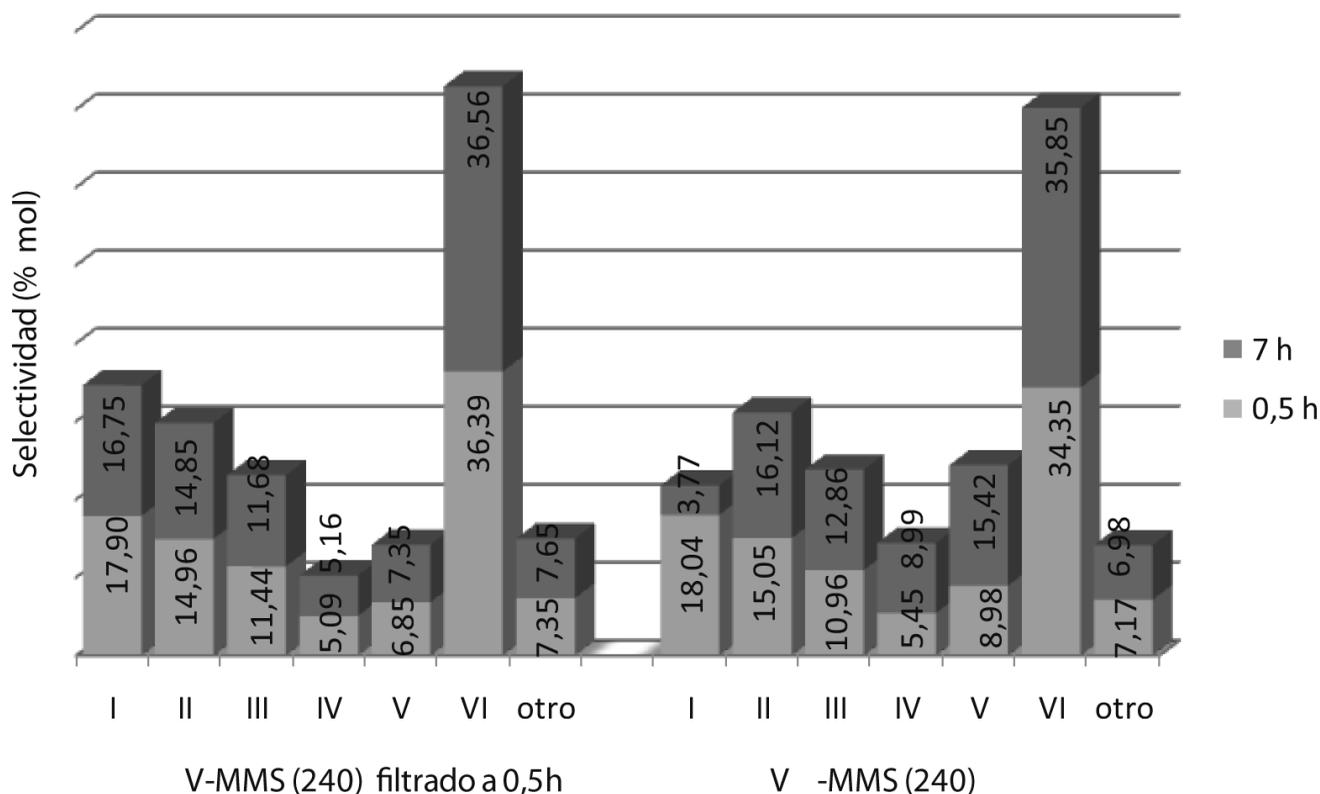


Figura 5: Selectividad a los productos de reacción para la oxidación de α - pineno con V-MMS (240) (a) filtrando el catalizador, (b) sin filtrar el catalizador. (I) Epóxido de α -pineno, (II) aldehído canfolénico, (III) 1,2 pinenodiol, (IV) transbrerol, (V) verbenol y (VI) verbenona.

CONCLUSIONES

Los tamices moleculares mesoporosos sintetizados con distinto contenido de V presentaron alta regularidad estructural, evidenciado por DRX y elevadas áreas superficiales ($\sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$), características de este tipo de materiales. Del análisis de UV-vis-RD se pudo inferir una exitosa incorporación del catión V a la estructura silíceo. Además se pudo inferir la existencia otras especies: “clusters” $(\text{V}-\text{O}-\text{V})_n$ probablemente insertos en los canales mesoporosos, y nano-óxidos V_xO_y segregados, siendo estos últimos solo evidenciados en el material con mayor contenido de metal.

Todos los materiales V-MMS(X) se mostraron activos a la oxidación del ciclohexeno con H_2O_2 como oxidante. Por el elevado TON y eficiencia obtenida con el material con menor contenido de metal, fue seleccionado para ser utilizado en la oxidación de α -pineno.

La conversión de α -pineno obtenida fue de 12% siendo el producto mayoritario la verbenona con una selectividad del orden del 36%. Bajo las condiciones

de estudio, no se observó lixiviado de la especie activa confirmando que la reacción transcurre por un proceso ciertamente heterogéneo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Sr. Julián Bazán por su colaboración en el desarrollo experimental. Al CONICET y a la UTN-FRC por el apoyo económico recibido.

REFERENCIAS

Albert, R. M., Traynor S. G. and Webb R. L. (1989). “Fragrance and flavor chemicals, in Naval Stores - Production, Chemistry, Utilization”. Zinkel, J., Russell, D. F. (Eds.), Pulp Chemicals Association, New York 479-581.

Ballini, R. (2009). “Eco-Friendly Synthesis of Fine Chemicals”, Royal Society of Chemistry, Cambridge.

Buckingham, J. (2001). “Dictionary of Natural Products”, CD edition, Chapman Hall/CRC, England.

Casuscelli, S., Eimer, G., Cánepa, A., Heredia, A., Poncio, C., Crivello, M., Perez, C., Aguilar, A. and Herrero, E. (2008). "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.

Chanquía, C. M., Cánepa, A. L., Sapag, K., Reyes, P., Herrero, E. R., Casuscelli, S. G. and Eimer, G.A. (2011). "Copper-containing spherical mesoporous silicates prepared by template-ion exchange: a multitechnique characterization and oxidation properties", *Top. Catal.*, 54, 160-169.

Chanquía, C. M., Sapag, K., Rodríguez Castellón, E., Herrero, E. R. and Eimer, G. A. (2010). "Copper-containing spherical mesoporous silicates prepared by template-ion exchange: a multitechnique characterization and oxidation properties", *J. Phys. Chem. C*, 114, 1481-1490.

Chao, K. J., Wu, C. N., Chang, H., Lee, L. J. and Hu, S. F. (1997). "Incorporation of Vanadium in Mesoporous MCM-41 and Microporous AFI Zeolites", *J. Phys. Chem. B*, 101, 6341-6349.

Chapuis, C. and Jacoby, D. (2001). "Hydrogenation of CO_2 -Expanded Liquid Terpenes: Phase Equilibrium-Controlled Kinetics" *Appl. Catal. A: General*, 221, 93-117.

Corma, A. (1997). "Mesoporous zeolitic materials and methods of making and using the same description/claims", *Chem. Rev.*, 97, 2373-2419.

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

Firmenich, S. A. (1988). "Synthesis of intermediate and fine chemicals on heterogeneous catalysts with respect to environmental protection". *EP* 155, 591.

Gao, F., Zhang, Y., Wan, H., Kong, Y., Wu, X., Dong, L., Li, B. and Chen, Y. (2008). "The states of vanadium species in V-SBA-15 synthesized under different pH values", *Microporous Mesoporous Mater.*, 110, 508-516.

Gomes, H. T., Selvam, P., Dapurkar, S. E., Figueiredo, J. L. and Faria, J. L. (2005). "Transition metal

(Cu, Cr and V) modified MCM-41 for the catalytic wet air oxidation of aniline", *Microporous Mesoporous Mater.*, 86, 287-294.

Medina, J. C., Gabriunas, N. and Páez Mozo, E. (1997). "Cyclohexene oxidation with an iron cyclam-type complex encapsulated in Y-zeolite", *J. Mol. Catal. A*, 115, 233-239.

Olason, G. and Sherrington, D. C. (1999). "Oxidation of Cyclohexene By T-butylhydroperoxide and Dioxygen Catalysed By Polybenzimidazole-supported Cu, Mn, Fe, Ru and Ti Complexes", *React. Funct. Polym.*, 42, 163-172.

Orloff, G., Winter, B., Fehr, C., (1991). "Perfumes, Art, Sciences and Technology" in: Muller, P., Lamparsky, D. (Eds.), Elsevier Science Publishers Ltd, New York.

Ortuño Sánchez, M. F. (2006). "Manual práctico de aceites esenciales, aromas y perfumes". Ayana ediciones, España.

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

Peña, M. L., Dejoz, A., Fornés, V., Reya, F., Vázquez, M. I. and López Nieto J. M. (2001). "V-containing MCM-41 and MCM-48 catalysts for the selective oxidation of propane in gas phase", *Appl. Catal. A.*, 209, 155-164.

Sheldon, R. A., Arends, I. and Hanefeld, U. (2007). "Green Chemistry and Catalysis", WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (Ed.), Germany.

Shylesh, S. and Singh, A. P. (2005). "The study of cyclooctene oxidation with molecular oxygen catalyzed by VSi_2 " *J. Catal.* 233, 359-371.

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

Wender, P. A. and Mucciari, T. P. (1992). "A New and Practical Approach to the Synthesis of Taxol and Taxol Analogues: The Pinene Path. Am", *Chem. Soc.*, 114, 5878-5879.

Zolezzi, S., Spodine, E. and Decinti A. (2003). "Epoxidation of styrene with iodosylbenzene in the presence of copper(II) Schiff-base complexes", *Polyhedron*, 22, 1653-1658.