

UNIVERSIDAD: Universidad Nacional de La Plata

NUCLEO DISCIPLINARIO/COMITÉ ACADEMICO/OTROS TEMAS: Ciencia e Ingeniería de Materiales

TITULO DEL TRABAJO: **NUEVOS HETEROPOLIÁCIDOS COMO CATALIZADORES HETEROGÉNEOS EN LA PRODUCCION SUSTENTABLE DE SULFOXIDOS Y SULFONAS .**

AUTORES: Valeria Palermo, Ángel G. Sathicq

DIRECTORES: Gustavo P. Romanelli, Patricia G. Vázquez, Horacio J. Thomas.

CORREOS ELECTRÓNICOS DE LOS AUTORES: [vpalermo@quimica.unlp.edu.ar](mailto:vpalermo@quimica.unlp.edu.ar),  
[agsathicq@quimica.unlp.edu.ar](mailto:agsathicq@quimica.unlp.edu.ar)

PALABRAS CLAVES: heteropoliácidos, oxidación, sulfuros.

## INTRODUCCIÓN

Los sulfóxidos y sulfonas constituyen una familia de compuestos de gran importancia en la industria farmacéutica, de alimentos y de fragancias. Son importantes como intermediarios en diferentes aplicaciones como la síntesis de compuestos utilizados para el control de plagas y en veterinaria. Además, se los emplea en síntesis orgánica; en transformaciones asimétricas y para la síntesis de productos naturales con actividad biológica [1]. Muchos de ellos juegan un rol importante como agentes terapéuticos: fungicidas, bactericidas y vasodilatadores [2].

Se describe en la literatura una gran variedad de reactivos que posibilitan la oxidación selectiva de sulfuros a sulfóxidos; entre ellos podemos destacar al  $\text{NaBO}_3$ ,  $\text{NaClO}$ ,  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ ,  $\text{KHSO}_5$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaIO}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{RuO}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{CO}_3\text{H}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{OsO}_4$ ,  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{H}$  [3]. Sin embargo, la mayoría de éstos reactivos no son apropiados para aplicaciones a gran escala debido a que los mismos son altamente costosos, contienen un bajo contenido de oxígeno activo y son ambientalmente incompatibles.

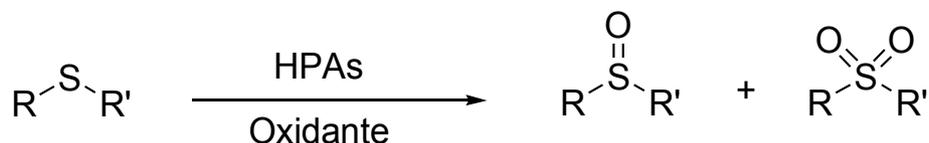
En las últimas décadas el peróxido de hidrógeno ha emergido como un oxidante apropiado para la oxidación selectiva de sulfuros a sulfóxidos, el mismo tiene numerosas ventajas: bajo costo, es compatible con el medio ambiente, posee un alto contenido de oxígeno efectivo y, además, controlando las condiciones de reacción es posible minimizar la formación de productos secundarios. Por estos motivos se lo ha empleado en conjunción con varios catalizadores de metales de transición como Ti, Mo, Fe, V, entre otros [2].

Por otra parte, los heteropoliácidos (HPA) y compuestos relacionados representan una alternativa atractiva de reemplazo a los catalizadores convencionales. Los mismos poseen propiedades superácidas que los hacen útiles en reacciones de catálisis ácida, asimismo, son apropiados como catalizadores de oxidación en conjunción con oxidantes ecocompatibles como el peróxido de hidrógeno o el peróxido de *t*-butilo. La literatura informa numerosos procesos a gran escala que emplean HPA como catalizadores ácidos y en reacciones de oxidación [4-6], describiéndose algunos procedimientos que involucran el sistema  $\text{H}_2\text{O}_2$ -HPA para la oxidación selectiva de sulfuros a sulfóxidos y sulfonas [7]. Nuestro grupo de investigación desarrolla desde hace ya algunos años la síntesis, caracterización y aplicación de nuevos HPA con estructura tipo Keggin en reacciones de oxidación de alcoholes, fenoles y sulfuros, principalmente, en fase homogénea [8, 9].

En el presente trabajo se describe la síntesis de HPA obtenidos en nuestro laboratorio por sustitución parcial de protones del  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  por aminas de diferente naturaleza estructural: quinoleína, cinconina y cinconidina, su caracterización y actividad catalítica en la oxidación selectiva de sulfuros a sulfóxidos y sulfonas (Esquema 1).

Esta reacción se estudió en diferentes condiciones de reacción: solventes de diferente polaridad (acetonitrilo y etanol), oxidantes (peróxido de hidrógeno acuoso, peróxido

de *t*-butilo, percarbonato de sodio y un complejo de 1:1 de urea peróxido de hidrógeno) y las distintas solubilidades de los catalizadores preparados posibilitaron realizar la reacción tanto en medio homogéneo como heterogéneo. Por último, la influencia de la temperatura de reacción permitió modificar la selectividad de la reacción hacia la formación de sulfóxidos o sulfonas.



**Esquema 1.** Oxidación selectiva de sulfuros a sulfóxidos

## EXPERIMENTAL

*Síntesis de catalizadores.* El  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  comercial fue provisto por Aldrich. Los restantes catalizadores fueron preparados siguiendo esencialmente un procedimiento de síntesis realizado en nuestro laboratorio para la preparación de catalizadores obtenidos por sustitución parcial de protones de heteropoliácidos por piridina [10]. Las correspondientes sales de aminas fueron preparadas por adición lenta de una solución etanólica de la correspondiente amina a una solución del HPA, también, disuelto en etanol. La mezcla fue agitada por 1.5h a 70-75 °C, luego se evaporó parcialmente la solución a 40°C, sin agitación, se dejó enfriar y el precipitado resultante fue filtrado, lavado con etanol y secado a temperatura ambiente.

La nomenclatura usada es la siguiente:  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (M12P),  $\text{QuiH}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (M12PQui),  $\text{CidH}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (M12PCid), y  $\text{CinH}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (M12PCin), donde *qui* significa quinoleina, *cid* cinconidina y *cin* cinconina, respectivamente.

*Caracterización de catalizadores.* Los espectros Infra-rojo con Transformada de Fourier (FT-IR) de los catalizadores se obtuvieron con un equipo Bruker IFS 66, pastillas en BrK, y un rango de medida de 1400-400  $\text{cm}^{-1}$ . Los espectros de reflectancia difusa (DRS) se realizaron utilizando un equipo Varian Super Scan 3 al cual se le adiciona una cámara de reflectancia difusa con esfera integradora de 73 mm de diámetro, con superficie interna de  $\text{SO}_4\text{Ba}$ , en el rango de 200 a 600 nm. La difracción de rayos X (DRX) se efectuó con un equipo Phillips PW-1714 con registrador gráfico incorporado. Se empleó radiación de Cu  $\text{K}(\alpha)$  ( $\alpha = 1,5417 \text{ \AA}$ ), filtro de Ni, 30 mA y 40 kV en la fuente de alta tensión, ángulo de barrido ( $2\theta$ ) entre 5 °C y 65 °C, velocidad de barrido de 1°/minuto, amplitud de la escala horizontal de 1 cm por grado y de la escala vertical en 1000 cuentas por segundo. El área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ) se determinó con un equipo Micromeritics 2100E. Por otra parte, se realizó el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN en fase líquida del catalizador  $\text{CinH}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (M12PCin), para verificar la incorporación de la cinconina en la estructura del M12P, empleándose un

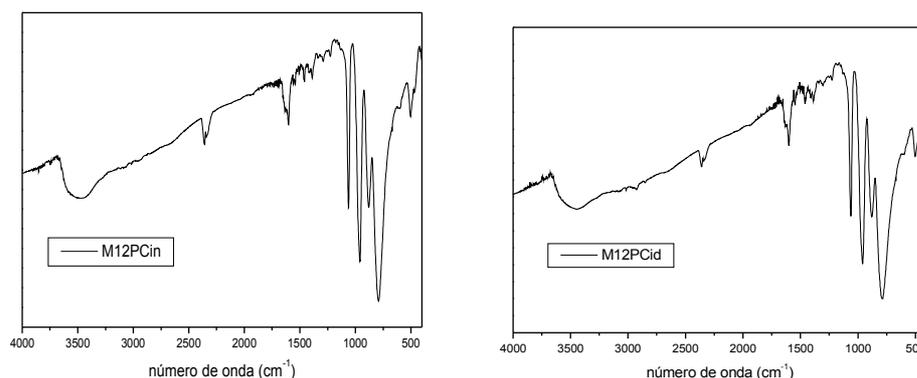
equipo Varian de 300 Mhz. El espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN correspondiente al M12PCin es el siguiente: (d<sub>6</sub>-DMSO)  $\delta$  = 18.3, 23.2, 27.2, 36.9, 48.4, 49.4, 60.1, 67.5, 117.5, 119.8, 124.1, 125.4, 128.6, 131.3, 138.2, 146.9, 149.6 y 149.7.

*Test catalítico de oxidación de sulfuros.* El análisis de algunas reacciones se llevó a cabo por cromatografía gaseosa empleando un equipo Varian GC 3400. Se empleó una columna capilar Chromapack CP Sil 8 CB de dimensiones 30 m x 0.32 mm. La identificación de los productos de reacción se realizó empleando un equipo de cromatografía gaseosa acoplado a un espectrómetro con detección de masas HP 5971. Las diferentes muestras de reacción fueron tomadas de la fase orgánica a sucesivos intervalos de tiempo, diluyendo aproximadamente 20  $\mu\text{l}$  de cada muestra en 1-2 ml de acetonitrilo. La determinación de la concentración de cada componente de la reacción fue realizada por medio de las áreas obtenidas por CG.

*Proceso general de oxidación de sulfuros.* La reacción se llevó a cabo en un reactor acoplado a un refrigerante a reflujo, termostatzado a la temperatura de la reacción y con agitación. En el reactor se incorporaron: 1 mmol del sulfuro correspondiente, 5 ml del solvente de reacción usado, 2 %mmoles del HPA en relación al sulfuro de partida y los mmoles de oxidante empleado, de acuerdo a la experiencia desarrollada. Finalizado el tiempo de reacción (controlado mediante CCD), se evaporó el solvente y se agregó una mezcla 1:1 de  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La fase orgánica fue secada con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro, se filtró el desecante y se evaporó el solvente. En los casos en los cuales el sulfóxido o la sulfona fueron sólidos se los purificó por recristalización.

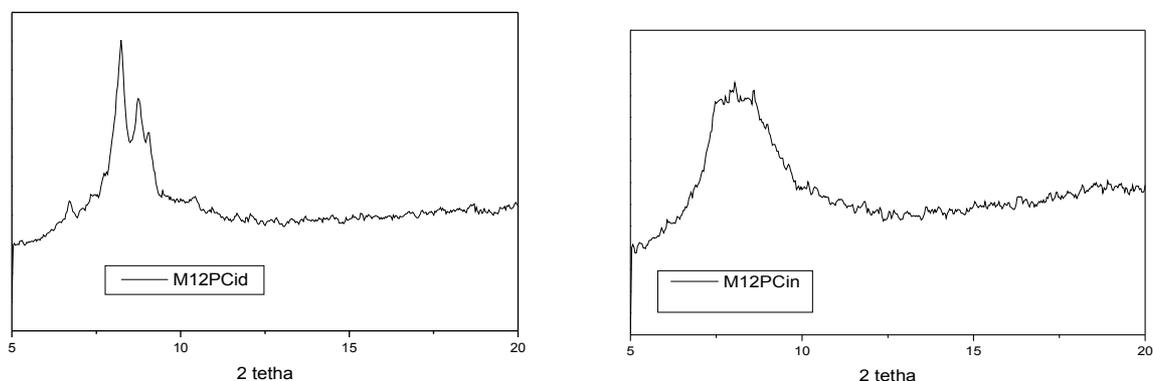
## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

*Caracterización de los catalizadores.* En la Figura 2 se presentan los espectros de FT-IR de los catalizadores obtenidos mediante la sustitución de los protones del M12P por las siguientes aminas, cinconidina y cinconina, respectivamente. Los espectros son muy semejantes, esto es esperable ya que el solvente usado para la sustitución fue etanol y no agua. Por ello la banda en la región entre  $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  es pequeña en relación al uso del agua [8] y ello a su vez ayuda al mantenimiento de la estructura primaria de la estructura de Keggin que presenta el M12P másico.



**Figura 2.** Espectros FT-IR de los catalizadores sintetizados: M12PCin y M12PCid

En la Figura 3 se presentan los DRX de los catalizadores cuyos espectros se han mostrado en la Figura previa. En estos la presencia de los picos en la región baja del diagrama (menor a 10 2 theta) es característica de los heteropoliácidos de tipo Keggin como M12P. De cualquier modo, el DRX del M12P cuyos protones fueron reemplazados por cinconidina son más explícitos que en el caso de la cinconina, aunque este último presenta un hombro distintivo en la misma región.



**Figura 3.** Diagramas de DRX de los catalizadores sintetizados: M12PCin y M12PCid

El espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN en fase líquida ( $d_6$ -DMSO) muestra las señales características del clorhidrato de cinconina, lo que indica que la amina ha sido protonada por el heteropoliácido [11]. Si bien las señales de la cinconina y el clorhidrato de cinconina son similares se observa una señal a 114.5 ppm que se modifica a 117.5 ppm al protonar la cinconina.

*Tests catalíticos de oxidación de sulfuros.* El reemplazo de protones del M12P por aminas enantioméricamente puras, como las usadas en este trabajo, posibilita la preparación de catalizadores quirales para llevar a cabo oxidaciones heterogéneas enantioselectivas. Inicialmente se optimizaron las condiciones de la reacción de oxidación

de fenil metil y metil p-tolil sulfuros. En cada uno de los ensayos se trabajó con 1 mmol del sulfuro correspondiente, 2 ó 20 mmoles de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno (35% (p/V)), 2 %mmoles de M12P y una temperatura de reacción de 20 °C ó 50 °C. En la Tabla I se muestra la conversión porcentual del reactivo y la selectividad a los productos de reacción: sulfóxido y sulfona, respectivamente. En la mayoría de los casos considerados la selectividad se mantuvo entre un 100 y 90 % hacia el sulfóxido, trabajando a 20 °C y con una cantidad estequiométrica de peróxido de hidrógeno (Ensayos 3, 4, 5 y 9) y hacia la sulfona si se trabaja en exceso de peróxido de hidrógeno, para las diferentes temperaturas testeadas (Ensayos 7, 8, 10 y 11).

**Tabla I.** Oxidación selectiva de fenilmetilsulfuro y metil-p-tolilsulfuro usando M12P como catalizador homogéneo\*

Ensayo	Sustrato	Tiempo (h)	T (°C)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mol equiv)	Conversión (%)	Selectividad en sulfóxido (%)	Selectividad en sulfona (%)
1 <sup>a</sup>	Fenil Metil sulfuro	15	20	2	0	-	-
2 <sup>a</sup>		15	20	20	0	-	-
3 <sup>b</sup>		0.25	20	2	20	100	0
4 <sup>b</sup>		2	20	2	95	97	3
5		3	20	2	100	96	4
6 <sup>b</sup>		2	20	20	100	80	20
7 <sup>b</sup>	Metil p-Tolil sulfuro	15	20	20	100	8	92
8		3	50	20	100	2	98
9		3.5	20	2	100	99	1
10		15	20	20	100	2	98
11		3	50	20	100	1	99

\*Peróxido de hidrógeno (35% (p/V)) en acetonitrilo. <sup>a</sup>Sin catalizador. <sup>b</sup>Resultados [14] que se indican con fines comparativos

Es de destacar que la reacción de oxidación de fenil metil sulfuro no se lleva a cabo en la ausencia de catalizador (Ensayos 1 y 2) y se registra un incremento de la velocidad de conversión a sulfona al elevar la temperatura de 20 a los 50 °C (Ensayo 7: 92 % (15 h) y Ensayo 8: 98 % (3 h) de la correspondiente sulfona). Con el objeto de verificar la generalidad de la metodología usada, algunos sulfuros, con diferente tipo de funcionalización, fueron ensayados en la reacción de oxidación. En la Tabla II se registran los resultados obtenidos para la oxidación selectiva de seis sulfuros en sulfóxidos y/o sulfonas. Los rendimientos de las reacciones que se indican corresponden a los productos aislados y puros. Como puede verse si se trabaja a una temperatura de 20 °C y con una cantidad estequiométrica de peróxido de hidrógeno, los sulfóxidos se obtienen con

rendimientos superiores al 95 % en todos los casos (Ensayos 1, 3, 5, 7, 9 y 11). Del mismo modo trabajando con exceso de peróxido de hidrógeno y a una temperatura de 50 °C, las sulfonas se obtienen con rendimientos similares. Todas las reacciones se completan entre 3 y 4 h, observándose un sensible efecto de la estructura del sulfuro a ser oxidado. Los sulfuros alifáticos se oxidan completamente en 3 h de reacción (Ensayos 1-4), mientras que los aromáticos como es el caso del difenilsulfuro, se oxida completamente en 4 h de reacción (Ensayos 11 y 12). El p-tolil sulfuro, un alquilaromático, se oxida a un tiempo de reacción intermedio de 3.5 h (Ensayos 7 y 8). Finalmente, en el caso del fenil vinil sulfuro no se observó oxidación a nivel del doble enlace constituyendo un método selectivo para la oxidación de sulfuros a sulfóxidos y sulfonas.

**Tabla II.** Oxidación selectiva de diferentes sulfuros a sulfóxidos y sulfonas \*

Ensayo	Sustrato	Tiempo (h)	T (°C)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mol equiv)	Rendimiento sulfóxido puro (%)	Rendimiento sulfona pura (%)
1	Dietil sulfuro	3	20	2	97	94
2		3	50	20		
3		3	20	2		
4	Dibutil sulfuro	3	50	20	95	95
5		3	20	2		
6	Fenil Metil Sulfuro	3	50	20	97	98
7		3	20	2		
8	Metil p-Tolil sulfuro	3.5	20	2	99	97
9			50	20		
10	Fenil Vinil sulfuro	3	20	2	98	98
11		3	50	20		
12	Difenil sulfuro	4	20	2	98	98
		4	50	20		

\*Peróxido de hidrógeno (35% (p/V)), en acetonitrilo, con M12P como catalizador homogéneo

En la Tabla III se observa el efecto de los diferentes HPA obtenidos por sustitución parcial de protones por aminas de diferente naturaleza estructural, preparados en nuestro laboratorio, sobre la velocidad de conversión del metil p-tolil sulfuro a sulfóxido. La reacción se llevó a cabo a 20 °C empleando cantidad estequiométrica de peróxido de hidrógeno y acetonitrilo como solvente. De los resultados presentados en la Tabla III puede concluirse que el reemplazo de protones modifica la actividad catalítica del M12P, modificándola hacia valores más bajos. Esto se visualiza si se comparan los Ensayos 1 con los Ensayos 4 y 8, para un tiempo de reacción de 15 h, cuando se ha convertido todo el reactivo inicial. A pesar de la disminución, el catalizador obtenido por reemplazo de un protón por una molécula de cinconina (M12PCin), es totalmente insoluble en el medio de reacción.

Como puede observarse en el Ensayo 5, el M12PCin es reciclable conservando la actividad catalítica (Ensayo 4: 95% y Ensayo 5: 94%, para 15 h). Además, la sustitución de un protón en el M12P por una amina quiral como lo es la cinconina, tiene como ventaja

adicional la generación de un catalizador apropiado para llevar a cabo síntesis enantioselectivas. Esto último fue confirmado en el Ensayo 4, para condiciones de reacción previamente establecidas, el metil p-tolil sulfuro (un reactivo proquiral) se oxida enantioselectivamente, generando una distribución de productos del sulfuro (R: 70%) y el sulfuro (S: 30%), determinados por polarimetría.

**Tabla III.** Oxidación selectiva de metil p-tolil sulfuro empleando diferentes catalizadores<sup>a</sup>

Ensayo	Catalizador	Tiempo (h)	Rendimiento de sulfóxido puro (%) <sup>b</sup>
1	M12P	3.5	99
2	M12PQui	3	95
3	M12P + Cinconina	4	95
4	M12PCin <sup>c</sup>	15	95 <sup>d</sup>
5 <sup>e</sup>		15	94
6 <sup>f</sup>		18	96
7 <sup>g</sup>		8	90 (88, 89) <sup>h</sup>
8	M12PCid	15	93

<sup>a</sup>2 mmoles de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35% (p/V)) por mmol de sulfuro, en acetonitrilo a 20 °C. <sup>b</sup>En todos los ensayos la conversión fue del 100 %. <sup>c</sup>El catalizador es insoluble en las condiciones de reacción. <sup>d</sup>Relación entre enantiómeros: R: 70%/S: 30% determinado por polarimetría. <sup>e</sup>Re-uso del catalizador. <sup>f</sup>Se redujo la cantidad de catalizador a la mitad. <sup>g</sup>Se empleó como solvente etanol 96%. <sup>h</sup>Primer y segundo re-uso del catalizador.

Finalmente, con el objeto de utilizar un solvente compatible con el medio ambiente, se reemplazó acetonitrilo por etanol (96%). En estas condiciones el catalizador M12PCin es insoluble. La oxidación de metil p-tolil sulfuro, a 20 °C con cantidad estequiométrica de peróxido de hidrógeno (35% (p/V)), en dicho solvente, se completó en solo 8 h obteniéndose un rendimiento de sulfóxido de 90% (Ensayo 7). En estas condiciones el catalizador conservó su actividad catalítica luego de dos ciclos catalíticos (Tabla III, ítem h del Ensayo 7). En la Tabla IV se observan los resultados obtenidos en la oxidación selectiva de metil p-tolil sulfuro a sulfóxido usando diferentes oxidantes y su efecto sobre la velocidad de conversión en etanol (96%), a 20 °C, empleando M12PCin como catalizador. Las condiciones óptimas de reacción fueron: temperatura de 20 °C, cantidad estequiométrica de urea-peróxido de hidrógeno, 2 % mmol de M12PCin y etanol (96%) como solvente fueron utilizadas para la preparación de los siguientes sulfóxidos: dibencilsulfuro (91%), difenilsulfuro (88 %) y bencil fenil sulfuro (80 %). En las condiciones descriptas anteriormente, el oxidante más efectivo fue un complejo 1:1 de urea/peróxido de hidrógeno, con una conversión del 100 % y una selectividad a sulfóxido de 100 % en 2 h de reacción.

**Tabla IV.** Oxidación selectiva de metil p-tolil sulfuro empleando M12PCin para diferentes agentes oxidantes\*

Ensayo	Oxidante	Tiempo (h)	Rendimiento de Sulfóxido puro (%)
1	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (35% (p/V))	8	90
2	1:1 Urea-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2	100
3	CO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> .1.5H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7	100
4	Peróxido de <i>Tert</i> -butilo	21	98

\*solvente: etanol (96%), temperatura: 20 °C

## CONCLUSIONES

Al trabajar a temperatura ambiente (20 °C) y con una cantidad estequiométrica de peróxido de hidrógeno acuoso se obtiene una excelente selectividad a los sulfóxidos, mientras que a 50 °C y en exceso de peróxido de hidrógeno acuoso, la selectividad es excelente en las sulfonas para los catalizadores sintetizados. El reemplazo de un protón del M12P por cinconina produce un catalizador, el denominado M12PCin, que es insoluble en diferentes medios de reacción. El mismo si bien es sensiblemente menos activo que el M12P presenta varias ventajas, entre ellas:

- produce conversiones del 100% de los sulfuros en tiempos razonables
- posibilita la formación selectiva de sulfóxidos y sulfonas variando solamente las condiciones de reacción (temperatura y cantidad de oxidante)
- es insoluble en solventes ambientalmente compatibles, como el etanol
- es recuperable y conserva su actividad catalítica luego de dos ciclos catalíticos
- al poseer una amina quiral en su estructura posibilita la realización de la oxidación enantioselectiva quiral de metil p-tolil sulfuro (un sulfuro proquiral)
- es compatible con otros oxidantes ecocompatibles como el peróxido de *tert*-butilo, percarbonato de sodio o un complejo 1:1 de urea con peróxido de hidrógeno.

De lo expuesto anteriormente podemos concluir que estos nuevos catalizadores que hemos obtenido permiten hacer de la reacción de oxidación de sulfuros, un proceso económicamente más rentable, y ambientalmente más atractivo.

Se realizan en nuestro laboratorio estudios complementarios de oxidación con catalizadores obtenidos por anclaje de HPA con sílices funcionalizadas con grupos aminos.

## REFERENCIAS

- [1]MAHAMUNI, Naresh N.; GORATE, Parag R.; PANDIT, Aniruddha B. Selective synthesis of sulfoxides from sulfides using ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry* 14 (2), 135-142, (Feb) 2007.
- [2]KACZOROWSKA, Katarzyna; KOLARSKA, Zofia; MITKA, Katarzyna; KOWALSKI, Piotr. Oxidation of sulfides to sulfoxides. Part 2: Oxidation by hydrogen peroxide *Tetrahedron* 61 (35), 8315-8327, (Aug) 2005.
- [3]SATO, Kazuhiko; HYODO, Mamoru; AOKI, Masao; ZHENG, Xiao-Qi; NOYORI, Ryoji. Oxidation of sulfides to sulfoxides and sulfones with 30% hydrogen peroxide under organic solvent- and halogen-free conditions. *Tetrahedron* 57 (13), 2469-2476, (Mar) 2001.
- [4]OKUHARA, Toshio; MIZUNO, Noritaka; MISONO, Makoto. Catalysis by heteropoly compounds—recent developments. *Applied Catalysis A: General* 222 (1-2), 63-77, (Dec) 2001.
- [5]CORMA, Avelino. Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reaction. *Chemical Reviews* 95 (3), 559-614, (May) 1995.
- [6]MISONO, Makoto. Unique acid catalysis of heteropoly compounds (heteropolyoxometalates) in the solid state. *Chemical Communication* 17, 1141-1152, (Mar) 2001.
- [7]COLLINS, Frances M.; LUCY, Andrew R.; SHARP, Christopher. Oxidative desulphurisation of oils via hydrogen peroxide and heteropolyanion catalysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 117 (1-3), 397-403, (Mar) 1997.
- [8]VILLABRILLE, Paula I.; ROMANELLI, Gustavo P.; VÁZQUEZ, Patricia G.; CÁCERES, Carmen V.. Vanadium-substituted Keggin heteropolycompounds as catalysts for ecofriendly liquid phase oxidation of 2,6-dimethylphenol to 2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone. *Applied Catalysis A: General* 270 (1-2), 101-111, (Aug) 2004.
- [9]ROMANELLI, Gustavo P.; VÁZQUEZ, Patricia G.; TUNDO, Pietro. New Heteropolyacids as Catalysts for the Selective Oxidation of Sulfides to Sulfoxides with Hydrogen Peroxide. *Synlett* (1), 75-78, 2005.
- [10]VILLABRILLE, Paula I. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata, Argentina. 2006.
- [11]RUIZ-MESÍA, Lastenia ; RUIZ-MESÍA, Wilfredo; REINA, Matías; MARTÍNES-DÍAS, Concepción de Inés; GUADAÑO, Ana; GONZÁLEZ-COLOMA, Azucena. Bioactive Cinchona Alkaloids from *Remijia peruviana*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53 (6), pp. 1921-1926, (Feb) 2005.