



Związki miedzi jako katalizatory w procesie utleniania alkoholi

K. Wszyńska^a, A. Chrobok^b

^a Doktorantka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Technologii Procesów Materiałowych, Zarządzania i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie, email: karolina.wyszynska@polsl.pl

^b Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, Katedra Technologii Chemii Organicznej i Petrochemii, email: anna.chrobok@polsl.pl

Streszczenie: W niniejszej pracy przedstawiono wybrane informacje dotyczące procesu utleniania alkoholi wobec katalizatorów miedziowych.

Abstract: The paper presents the some information about the study on the oxidation process of alcohols in the presence of copper catalysts.

Słowa kluczowe: utlenianie, katalizator miedziowy, miedź, związki kompleksowe miedzi.

1. WSTĘP

Katalityczne procesy utleniania są stosowane w przemyśle chemicznym w celu przekształcania dostępnych surowców na bardziej użyteczne organiczne związki chemiczne. Utlenianiu mogą być poddawane związki chemiczne takie, jak alkanany, alkeny, cykloalkany, alkohole oraz związki karbonylowe. Roczna światowa produkcja procesów utleniania sięga miliona ton.

Duża część przemysłu chemicznego stosuje w procesach utleniania tlen cząsteczkowy, jako czynnik utleniający. Przemysł lekkiej syntezy organicznej używa zróżnicowanych czynników utleniających takich, jak nadmanganiany, H_2O_2 , NaOCl. Jednakże wymagane jest, aby reagenty te stosowane były w ilościach stechiometrycznych. Mogą one powodować powstawanie wielu produktów ubocznych, które następnie muszą być usuwane z mieszaniny poreakcyjnej [1]. Problem ten stara się usunąć poprzez zastosowanie procesów technologicznych przebiegających z zastosowaniem nowoczesnych katalizatorów. We współczesnej przemysłowej syntezie organicznej szczególny nacisk kładzie się na zagadnienia związane z *czystością technologii*. Lepiej jest zapobiegać wytwarzaniu odpadów niż je utylizować. Szczęólnego znaczenia w chemii nabiera tzw. zasada oszczędności

atomowej. Jej istota sprowadza się do wyeliminowania lub ograniczenia produktów ubocznych w nowoczesnych syntezach chemicznych, poprzez wkomponowanie możliwie wszystkich atomów znajdujących się w substratach w produkt reakcji. Z zasady oszczędności atomowej można obliczyć wielkość odpadów w postaci tzw. E – wskaźnika (ilość odpadów w kg/kg produktu), co obrazuje tabela 1 [2,3].

Tabela 1.

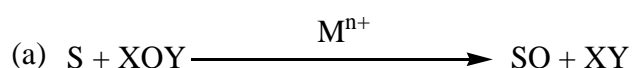
E – wskaźnik w przemyśle chemicznym

Przemysł	Produkt [tona]	E – faktor
rafineryjny	$10^6 - 10^8$	$< 0,1$
chemiczny	$10^4 - 10^6$	$< 1 - 5$
lekkiej syntezy chemicznej	$10^2 - 10^4$	$5 > 50$
farmaceutyczny	$10^1 - 10^3$	$25 > 100$

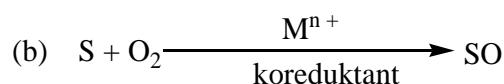
Związki miedzi są bardzo często stosowane, jako katalizatory reakcji utleniania ze względu na istnienie układu redoks Cu (II)/Cu (I). Układ ten powoduje, że miedź nie jest dobrym katalizatorem wielu reakcji m.in. epoksydacji. Jakkolwiek metal ten znajduje szerokie zastosowanie w reakcjach przebiegających z udziałem wolnych rodników. Są to reakcje utleniania związków organicznych liniowych, cyklicznych i aromatycznych [4]. Ogromny sukces tego procesu zależy od natury metalicznego katalizatora używanego w celu poprawienia szybkości i selektywności otrzymywanych produktów częściowego utleniania.

Procesy katalitycznego utleniania, niezależnie czy przebiegają w fazie homogenicznej czy heterogenicznej, mogą być sklasyfikowane w następujący sposób:

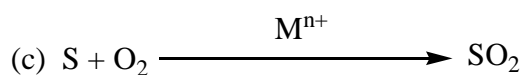
- reakcje katalitycznego przeniesienia tlenu: w tym procesie substrat reaguje z donorem tlenu w obecności metalicznego katalizatora (reakcje 1, 2, 3) [4-10].



(1)



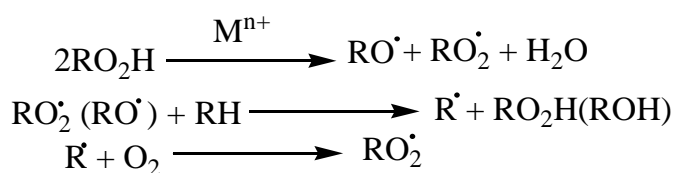
(2)



S = substrat

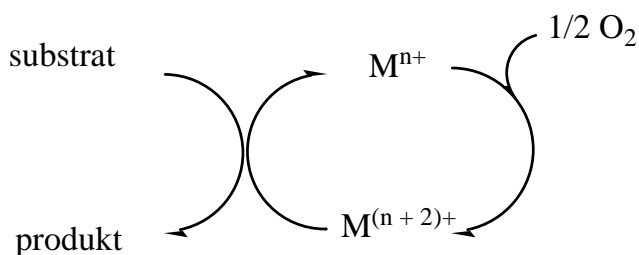
(3)

- utlenianie wolnorodnikowe: ten typ procesu obejmuje wytwarzanie łańcucha inicjującego wolne rodniki, poprzez rozkład wodoronadtlenków alkilowych z użyciem metalicznego katalizatora (reakcja 4) [9-11].



(4)

- utlenianie substratów koordynowane przez jon metalu: jest to proces, w którym bezpośrednio utlenianiu ulega metal. Jego utleniona forma staje się utleniaczem dla substratu, a sama ulega procesowi redukcji (reakcja 5) [9-12].



(5)

Reakcje utleniania związków organicznych katalizowane związkami miedzi przeprowadza się m.in. wobec następujących utleniaczy:

- tlen cząsteczkowy,
- nadtlenek wodoru,
- wodoronadtlenek *t*-butylu

2. REAKCIE CZĘŚCIOWEGO UTLENIANIA ALKOHOLI Z ZASTOSOWANIEM TLENU CZĄSTECZKOWEGO

Tlen cząsteczkowy jest substancją tanią, ekologiczną, łagodną i łatwo dostępną. Z tego względu katalityczne utlenianie wobec tlenu jest szczególnie atrakcyjnym procesem [9,13].

Reakcja utleniania alkoholi jest jedną z najczęściej spotykanych reakcji przekształcania grupy funkcyjnej w syntezie chemicznej. W reakcjach tego typu wymagana jest bardzo często stechiometryczna ilość reagentów. Towarzyszy im powstawanie dużej ilości nieorganicznych soli, które należy wydzielić z produktu głównego [12,14]. W celu pokonania tego problemu, w ostatnich latach obserwuje się wzrost ilości badań nad katalitycznym przeprowadzaniem procesu.

Rezultaty reakcji utleniania alkoholi do aldehydów i ketonów realizowane z zastosowaniem katalizatorów miedziowych przedstawia tabela 2 [10].

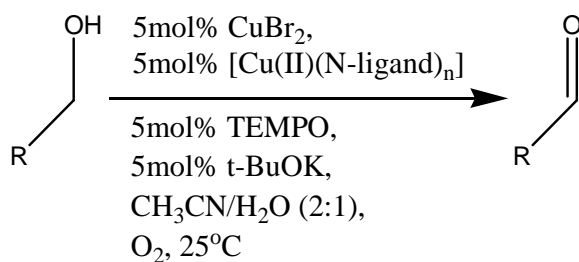
Tabela 2.

Katalityczne utlenianie alkoholi przy pomocy związków miedzi, TEMPO i innych soli metali w atmosferze tlenu

Katalizator	Temp. [C°]	Substrat	Produkt	Wyd. [%]
CuCl-TEMPO	25	alkohol benzytowy	benzaldehyd	97
Cu(ClO ₄) ₂ -TEMPO	25	alkohol benzytowy	benzaldehyd	98
CuCl-OsO ₄	100	alkohol 4-metylobenzytowy	aldehyd 4-metylobenzytowy	78
CuCl-[mim]PF ₆	50	trans-3,7-dimetylo-2,6-oktadien-1-ol	trans-3,7-dimetylo-2,6-oktadien-1-al	98

Zaobserwowano, że reakcje utleniania alkoholi przebiegają z większą wydajnością w przypadku zastosowania katalizatora miedziowego w kombinacji z TEMPO [15-17] (ligand 2,2,6,6-tetrametylo-1-piperidynooksydowy) lub tlenkami metali takimi, jak OsO₄, (n-Pr₄N)RuO₄ (Pr-n-propyl) [16]. Używa się także Cu/NaZSM-5 oraz cieczy jonowych w celu ułatwienia wydzielenia i ponownego wykorzystania katalizatorów [10].

Alkohole alifatyczne, a w szczególności alkohole pierwszorzędowe są mniej reaktywne i w wyniku ich utleniania otrzymujemy aldehydy z umiarkowaną wydajnością. Natomiast proces utleniania aktywnych alkoholi – alilowych i benzytowych przebiega z wyższą wydajnością. Utlenianie pierwszorzędowych alkoholi do odpowiednich aldehydów może być przeprowadzane w temperaturze pokojowej przy zastosowaniu kompleksu [Cu(II)(N-ligand)_n] (n = 1 lub 2), jako katalizatora oraz TEMPO i odpowiedniego koreduktanta (reakcja 6).



(6)

Użycie ligandu N-donora jest niezbędne dla przeprowadzenia reakcji utleniania z dużą wydajnością. Tylko 6% alkoholu benzyloвого ulega przemianie do benzaldehydu bez użycia 2,2'-bipirydyny. Obecność TEMPO jest niezbędna do aktywowania katalizatora. Układ katalityczny [CuBr(bpy)]-TEMPO (bpy – 2,2'-bipirydyna) jest aktywny bez użycia zasady. Reakcja ta przebiega jeszcze lepiej w obecności koreduktanta, którym może być 5% *t*-BuOK. Informacje te podsumowuje tabela 3 [16].

Tabela 3.

Utlenianie alkoholu benzyloвого przy użyciu CuBr₂, jako katalizatora^a

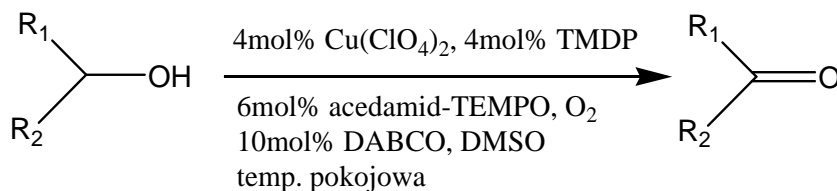
Lp.	Bpy	TEMPO	<i>t</i> -BuOK	Konwersja [%]
1	nie	tak	tak	6
2	tak	nie	tak	reakcja nie zachodzi
3	tak	tak	nie	27 ^b
4	tak	tak	nak	83 ^c

^a selektywność > 99% (na podstawie analizy GC).

^b 100% konwersja po 24 h.

^c 100% konwersja po 2.5 h.

TEMPO znalazło także zastosowanie w reakcjach katalitycznego utleniania alkoholi w połączeniu z innymi związkami. Połączenie to obejmuje 4 składniki, to jest acetamid-TEMPO/Cu(ClO₄)₂/TMDP/DABCO w DMSO (reakcja 7) (TMDP – 4,4'-trimetyloenobipirydyna, DABCO – trietylenodiamid, DMSO – dimetylosulfotlenek).



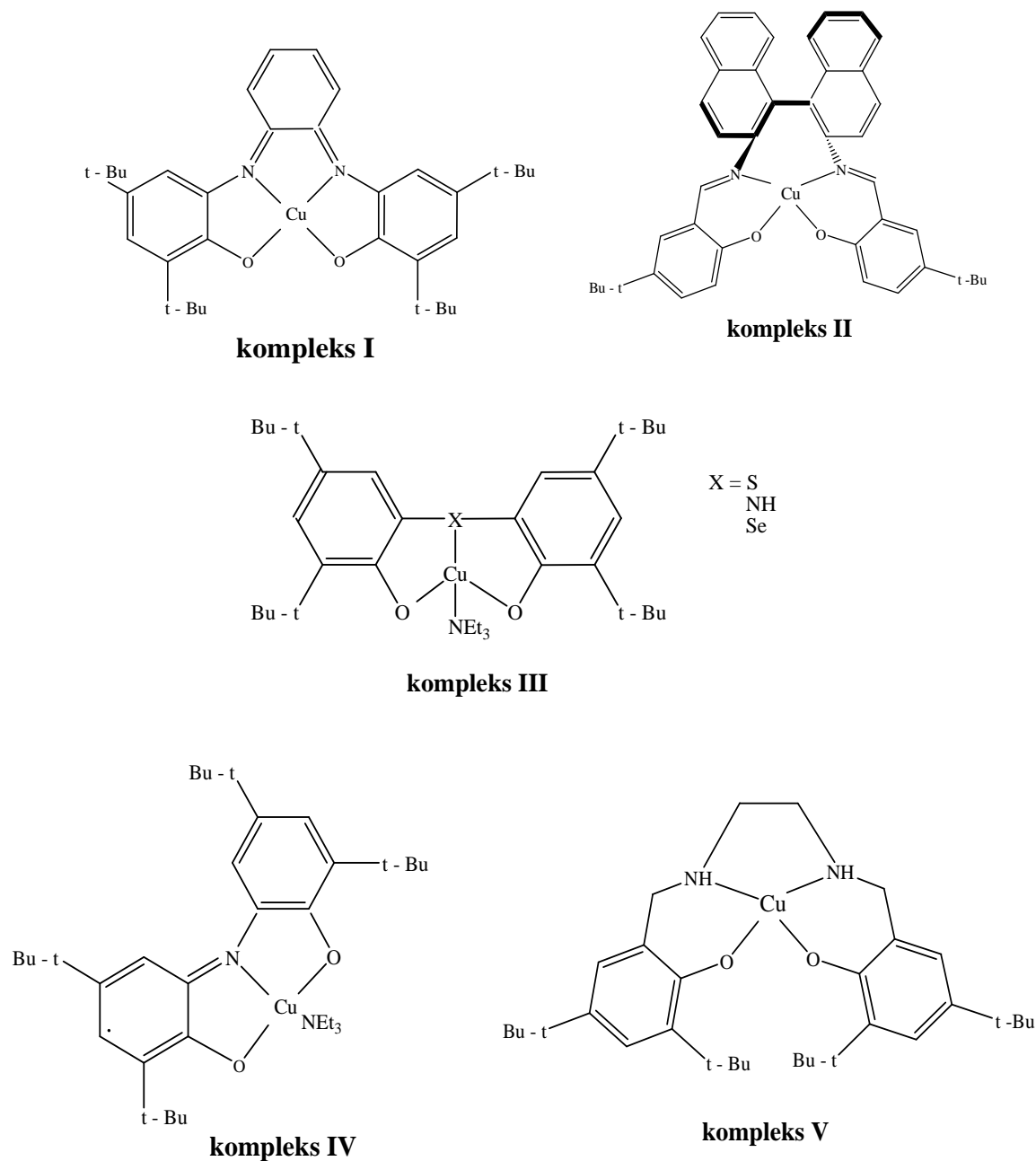
(7)

W temperaturze pokojowej w wyniku reakcji 7 otrzymuje się odpowiednie aldehydy i ketony z doskonałą wydajnością (80 – 100%). Taki układ może być poddawany procesowi

recyklu. Bardzo ważne jest to, że trzykrotny cykl nie powoduje straty aktywności katalizatora.

Ponieważ TEMPO jest raczej drogim odczynnikiem, jego cykl jest wysoce pożądany szczególnie w produkcjach prowadzonych na dużą skalę [15].

Selektywne utlenianie pierwszorzędowych alkoholi do aldehydów jest jednym z najważniejszych procesów stosowanych w przemyśle lekkiej syntezy organicznej. W celu przeprowadzenia tej reakcji, z jak najlepszą wydajnością przeprowadzono badania nad licznymi związkami kompleksowymi miedzi (II) (rysunek 1) [10].



Rysunek 1. Przykłady związków kompleksowych miedzi (II) wpływających na wzrost selektywności utleniania pierwszorzędowych alkoholi do aldehydów

3. REAKCJE CZĘŚCIOWEGO UTLENIANIA ALKOHOLI Z ZASTOSOWANIEM NADTLENKU WODORU

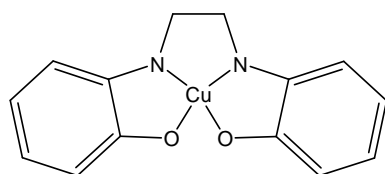
Nadtlenek wodoru, H_2O_2 , jest bezbarwną cieczą. Ogrzewany ulega rozkładowi, a w obecności zanieczyszczeń może wybuchnąć. Miesza się z wodą w każdym stosunku. Czysty nadtlenek wodoru jest bardzo nietrwały i ulega egzotermicznemu rozkładowi. Jest on bezpiecznym, efektywnym, selektywnym i wszechstronnym utleniaczem. Najtrudniejsze do utlenienia związki mogą wymagać aktywowania H_2O_2 za pomocą katalizatora takiego, jak żelazo, miedź, mangan lub inne metale przejściowe. Nadtlenek wodoru jest atrakcyjnym źródłem tlenu dla reakcji przebiegających w fazie ciekłej. Sole i kompleksy metali przejściowych przyspieszają proces utleniania węglowodorów powodując katalityczny rozkład nadtlenku wodoru na wolne rodniki [17].

Reakcje utleniania alkoholi, z zastosowaniem katalizatorów miedziowych, przebiegają z wysoką selektywnością w obecności wodnego H_2O_2 (tabela 4). Jeśli chodzi o procesy utleniania pierwszorzędowych alkoholi, to selektywność otrzymywanych aldehydów w stosunku do kwasów karboksylowych zależy od warunków prowadzenia reakcji. Katalityczne użycie kompleksu miedzi (II) (kompleks VIII) immobilizowanego na zeolicie Y [17] oraz dwucentrowego kompleksu miedzi (II), $Cu_2(O_2CC_6H_{10}CO_2)_2 \cdot H_2O$, prowadzi do selektywnego otrzymania aldehydów. Reakcja z kompleksem VI prowadzi do otrzymywania kwasów karboksylowych z wysoką wydajnością oraz pozwala na uzyskanie stosunkowo wysokich wartości wskaźnika TON (turnover). Wskaźnik TON opisuje stopień aktywności katalizatora. Oznacza on średnią liczbę cząstek substratu, która została przekształcona do produktu na cząsteczkę katalizatora [19].

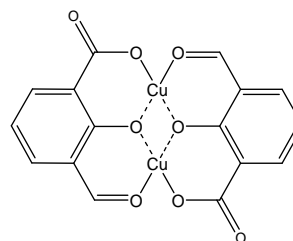
Tabela 4.

Utlenianie alkoholi przy użyciu katalizatorów miedziowych w 30% H_2O_2

Katalizator	Substrat	Produkt	Selektywność	TON
$Cu_2(O_2CC_6H_{10}CO_2)_2 \cdot H_2O$	alkohol benzylowy	benzaldehyd	> 99	12
kompleks VII –Y (rys.2)	alkohol benzylowy	benzaldehyd	> 99	-
kompleks VI (rys.2)	alkohol benzylowy	benzaldehyd	> 99	92
$Cu_2(O_2CC_6H_{10}CO_2)_2 \cdot H_2O$	2-propanol	aceton	> 99	35
$Cu_2(O_2CC_6H_{10}CO_2)_2 \cdot H_2O$	cykloheksanol	cykloheksanon	> 99	9.1
kompleks VI (rys.2)	cykloheksanol	cykloheksanon	> 99	99



kompleks VI



kompleks VII

Rysunek 2. Przykład związków kompleksowych miedzi znajdujące zastosowanie w reakcji utleniania alkoholi w 30% H_2O_2

4. REAKCJE CZĘŚCIOWEGO UTLENIANIA ALKOHOLI Z ZASTOSOWANIEM WODORONADTLENKU *t*-BUTYLU

Wodoronadtlenek *t*-butylu jest jednym z najcenniejszych źródeł atomowego tlenu stosowanego w procesach utleniania związków organicznych. Charakteryzuje się on dużą stabilnością termiczną ($t_{1/2} \approx 520$ h w temperaturze 130°C dla 0,2 M roztworu w benzenie). TBHP prowadzi do selektywnego utleniania substratu po wcześniejszej aktywacji za pomocą odpowiedniego kompleksu metalu przejściowego. Rozpuszcza się bardzo dobrze w rozpuszczalnikach niepolarnych i generuje *t*-butanol, jako koprodukt. Jest on łatwo oddzielany za pomocą destylacji i może być recyklowany bądź użyty w innym procesie przemysłowym [10].

Wodoronadtlenki, jako najsłabsze ze stosowanych utleniaczy wymagają stosowania katalizatorów często o dość skomplikowanej budowie. Coraz częściej wzrasta także zainteresowanie wykorzystaniem wodoronadtlenków w katalitycznym utlenianiu z zastosowaniem kompleksów metalu z chiralnymi ligandami. Obecnie prowadzonych jest wiele badań nad opracowaniem odpowiedniego połączenia metalu z chiralnym ligandem, czyli stworzeniem odpowiedniego katalizatora, który mógłby efektywnie katalizować proces utleniania.

W przypadku utleniania alkoholi w obecności wodoronadtlenku *t*-butylu spotykamy różne układy katalityczne. Mogą one tworzyć połączenie różnych rodzajów soli i utleniaczy, tworząc układy homogeniczne lub jonów bądź kompleksów metali z tlenem naniesionych na nośniki pozwalające otrzymać układy heterogeniczne. Jako nośniki zastosowanie znajdują m.in. zeolity lub warstwy krzemianów takich, jak bentonit. Takie połączenia pozwalają przeprowadzać reakcje utleniania związków organicznych z lepszą wydajnością i selektywnością pożądaných produktów [19,20]. Tabela 5 przedstawia wyniki reakcji utleniania cykloheksanolu do cykloheksanonu w obecności wodoronadtlenku *t*-butylu przy zastosowaniu kompleksu Cu^+ immobilizowanego na bentonicie.

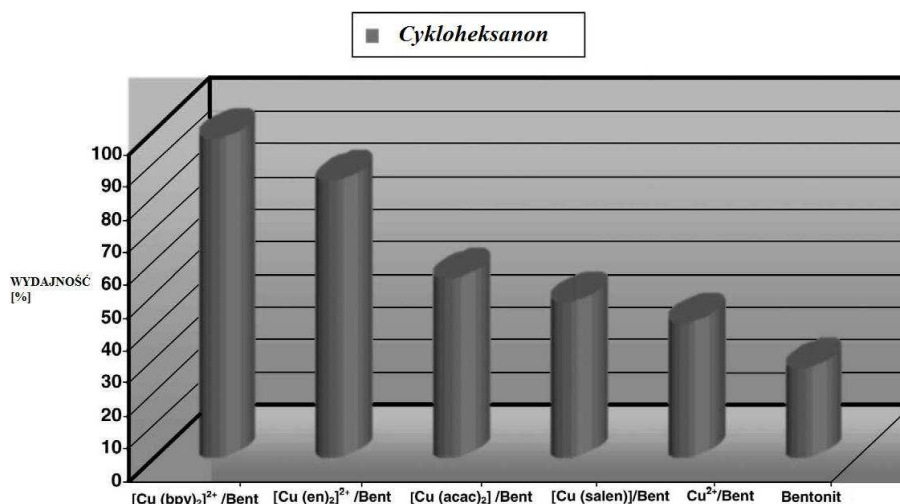
Tabela 5.

Reakcja utleniania cykloheksanolu przy pomocy TBHP w obecności kompleksu Cu immobilizowanym na bentonicie^a

Katalizator	Konwersja [%]	Selektywność [%]
Bentonit	27,5	100
Cu/bentonit	41,5	100
[Cu(salen)]/bentonit	48	100
[Cu(acan) ₂]/bentonit	55	100
[Cu(en) ₂] ²⁺ /bentonit	85	100
[Cu(bpy) ₂] ²⁺ /bentonit	> 98	100

^a czas reakcji: 8h, ilość Cu: 65mg/g bentonitu

Na podstawie danych zawartych w tabeli 5 widzimy, że determinującą rolę w procesie odgrywa kompleks Cu^{2+} . Jego forma w połączeniu z nośnikiem wpływa na rezultat reakcji (rysunek 3) [21].



Rysunek 3. Wpływ rodzaju katalizatora miedziowego na wydajność reakcji utleniania cykloheksanu do cykloheksanonu

Przy zastosowaniu katalizatora $[\text{Cu}(\text{bpy})_2]^{2+}$ /bentonit przeprowadzono również reakcje utleniania pierwszorzędowych alkoholi benzytowych, alilowych i alifatycznych. Otrzymane wyniki przedstawia tabela 6 [21].

Tabela 6.

Wpływ $[\text{Cu}(\text{bpy})_2]^{2+}$ /bentonit na reakcje utleniania alkoholi pierwszorzędowych

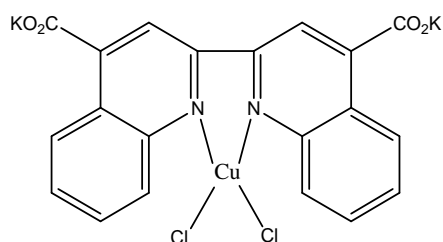
Alkohol	Produkt	Konwersja alkoholu [%]	Selektywność produktu [%]
heksanom	heksanal	42	100
alkohol benzytowy	benzaldehyd	55	100

Przy pomocy połączenia CuCl_2 -TBHP przeprowadza się reakcje utleniania pierwszo- i drugorzędowych alkoholi w temperaturze pokojowej, w obecności 70% wodnego roztworu wodoronadtlenku *t*-butylu w chlorku metylenu. Reakcja przebiega w układzie dwufazowym organiczno-wodnym. Mamy tu do czynienia z mechanizmem katalizy przeniesienia międzyfazowego. Natomiast kompleks VIII (rys.4) jest używany w reakcji utleniania tylko drugorzędowych alkoholi do ketonów w środowisku wodnym (tabela 7) [10].

Tabela 7.

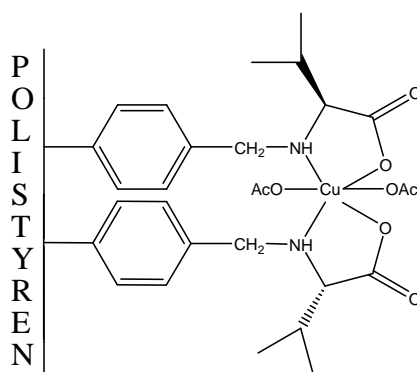
Reakcje utleniania alkoholi w obecności TBHP katalizowane kompleksami Cu (II)

Katalizator	Substrat	Produkt	Wydajność [%]	Selektywność [%]
kompleks IX	Alkohol benzytowy	benzaldehyd	72	93,8
Cu-Cr-LDH	Alkohol benzytowy	benzaldehyd	38	74,9



kompleks VIII

Rysunek 4. Przykład związku kompleksowego miedzi znajdującego zastosowanie w reakcji utleniania drugorzędowych alkoholi do ketonów

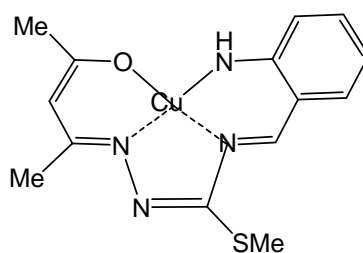


kompleks IX

Rysunek 5. Przykład związku kompleksowego miedzi na nośniku polimerowym znajdującego zastosowanie w reakcji utleniania alkoholu benzyłowego

W podobnych warunkach kompleks miedzi (II) na nośniku polistyrenowym (rys. 5) może być używany do utleniania alkoholu benzyłowego. Reakcja przebiegała z 72% wydajnością i 93,8% selektywnością. Głównym celem stosowania homogenicznego układu kompleksu miedzi immobilizowanego na nośniku polimerowym jest poprawa własności użytkowych katalizatora. Wstępne badania nad tym układem prowadzono z zastosowaniem alkoholu benzyłowego, jako substratu modelowego. Układ katalityczny poddawany był czterokrotnemu recyklowi. Zaobserwowano jedynie nieznaczną stratę aktywności układu wynoszącą około 10% [22].

Wodoronadtlenek *t*-butylu w kombinacji z katalizatorami takimi, jak $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{BF}_4$ i kompleks X (rys.6), pozwala na przeprowadzenie reakcji utleniania cykloheksanu do odpowiedniego alkoholu i ketonu z bardzo dobrą wydajnością i wartością TON bliską 2000. Jako produkt uboczny w wyniku reakcji otrzymujemy wodoronadtlenek cykloheksylu [23].



kompleks X

Rysunek 6. Związek kompleksowy miedzi znajdujący zastosowanie w reakcji utleniania cykloheksanu do cykloheksanolu

4. PODSUMOWANIE

W przemyśle chemicznym większość procesów, między innymi utleniania, przebiega z udziałem katalizatorów. Ponieważ w wielu procesach obserwuje się powstawanie licznych produktów ubocznych konieczne jest zastosowanie, często bardzo kosztownych, metod pozwalających na ich usuwanie z mieszaniny poreakcyjnej. Aby wyeliminować ten problem wymagane jest zastąpienie przestarzałych technologii, technologiami opartymi na zastosowaniu tlenu oraz przebiegającymi z udziałem katalizatorów. Takimi katalizatorami mogą być różnego typu katalizatory miedziowe. Prowadzone są ciągłe badania nad tymi katalizatorami. Badania te mające na celu poprawienie selektywności i aktywności katalizatorów miedziowych, co powinno pozwolić na obniżenie ich zużycia. To z kolei spowoduje obniżenie kosztów prowadzenia procesów przebiegających z ich zastosowaniem. Obecnie szczególnie nacisk kładzie się na wpływ katalizatorów miedziowych na możliwość prowadzenia procesów pozwalających zapobiegać wytwarzaniu odpadów, a stosowane technologie są surowco- i energooszczędne.

LITERATURA

1. R.A. Sheldon, I.W.C.E. Arenda, A.Dijksman, New developments in catalytic alcohol oxidations for fine chemicals synthesis, *Catalysis Today* 57 (2000) 157-166.
2. R.A. Sheldon, Atom efficiency and catalysis in organic synthesis, *Pure and Applied Chemistry* 72 (2000) 1233-1246.
3. J.D. Holbrey, K.R. Seddon, *Ionic Liquid, Clean Products and Processes* 1 (1999) 223- 237.
4. B.C. Gates, Helmut Knözinger, *Advances in Catalysis*, Academic Press, 2004.
5. J.P. Collman, T.N. Sorrell, B.M. Hoffman, Models for cytochrome P-450, *Journal of the American Chemical Society* 97 (1975) 913-914.
6. B. Meunier, S.P. de Visser, S. Shaik, Mechanism of Oxidation Reactions Catalyzed by Cytochrome P450 Enzymes, *Chemical Reviews* 104 (2004) 3947-3980.

7. J.P. Collman, R. Boulatov, C.J. Sunderland, L. Fu, Functional Analogues of Cytochrome *c* Oxidase, Myoglobin, and Hemoglobin, *Chemical Reviews* 104 (2004) 561-588.
8. M. Costas, M.P. Mehn, M.P. Jensen, L. Que Jr., Dioxygen activation at mononuclear nonheme iron active sites: enzymes, models, and intermediates, *Chemical Reviews* 104 (2004) 939-986.
9. T. Punniyamurthy, S. Velusamy, J. Iqbal, Recent Advances in Transition Metal Catalyzed Oxidation of Organic Substrates with Molecular Oxygen, *Chemical Reviews* 105 (2005) 2329-2364.
10. T. Punniyamurthy, L. Rout, Recent advances in copper-catalyzed oxidation of organic compounds, *Coordination Chemistry Reviews* 252 (2008) 134-135.
11. G. Yang, Y. Ma, J. Xu, Biomimetic Catalytic System Driven by Electron Transfer for Selective Oxygenation of Hydrocarbon, *Journal of the American Chemical Society* 126 (2004) 10542-10543.
12. T. Mallat, A. Baiker, Oxidation of Alcohols with Molecular Oxygen on Solid Catalysts, *Chemical Reviews* 104 (2004) 3037-3058.
13. D. H. Lee, N.N. Murthy, K.D. Karlin, Copper(I)/Dioxygen Reactivity with Dinuclear Compounds: Catalytic Oxygenation and Oxo-transfer to a Ketone, *Inorganic chemistry* 35 (1996) 804-805.
14. S. Velusamy, M. Ahmad, T. Punniyamurthy, Novel Polyaniline-Supported Molybdenum-Catalyzed Aerobic Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones, *Organic Letters* 6 (2004) 4821-4824.
15. N. Jiang, A.J. Ragauskas, Copper(II)-Catalyzed Selective Aerobic Oxidation of Alcohols under Mild Conditions, *Journal of Organic Chemistry* 71 (2006) 7087-7090.
16. P. Gamez, I.W.C.E. Arends, R.A. Sheldon, J. Reedijk *Advanced Synthesis & Catalysis* 346 (2004) 805-811.
17. E. T. Denisov, I. B. Afanas'ev, *Oxidation and Antioxidants In Organic Chemistry and Biology*, CRC Press, Boca Raton, 2005.
18. K.O. Xavier, J. Chacko, K.K.M. Yusuff, Intrazeolite cobalt(II), nickel(II) and copper(II) complexes of 3-formylsalicylic acid for oxidation reactions, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 178 (2002) 275-281.
19. S. Meachling, M. Zaja, S. Blechert, Unexpected Results of a Turnover Number (TON) Study Utilising Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts, *Advanced Synthesis & Catalysis* 347 (2005) 1413-1422.
20. W.A. Carvalho, M. Wallau, U.J. Schuchardt, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Iron and copper immobilised on mesoporous MCM-41 molecular sieves as catalysts for the oxidation of cyclohexane 144 (1999) 91-99.
21. M. Alizadeh, F. Farzaneh, M. Ghandi, Heterogeneous catalysis in the liquid phase oxidation of alcohols by Cu(II) complexes immobilized between silicate layers of bentonite, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 194 (2003) 283-287.
22. V.B. Valodkar, G.L. Tembeb, M. Ravindranathanb, R.N. Rama, H.S. Rama, Catalytic oxidation by polymer-supported copper(II)-l-valine complexes, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 208 (2004) 21-32.
23. G. B. Shul'pin, J. Gradinaru, Y. N. Kozlov, Alkane hydroperoxidation with peroxides catalysed by copper complexes, *Organic and Biomolecular Chemistry Articles*, 1 (2004) 3611-3616.