



Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia

ISSN: 0120-6230

[revista.ingenieria@udea.edu.co](mailto:revista.ingenieria@udea.edu.co)

Universidad de Antioquia  
Colombia

González R., Lina María; Villa de P., Aída Luz; Gelbard, Georges; Montes de Correa, Consuelo  
Efecto del solvente y del ligando en la epoxidación de  $\alpha$ -pineno con el sistema metiltioxorenio/  
peróxido de hidrógeno (MTO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia, núm. 30, diciembre, 2003, pp. 61-70  
Universidad de Antioquia  
Medellín, Colombia

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=43003006>

- [Cómo citar el artículo](#)
- [Número completo](#)
- [Más información del artículo](#)
- [Página de la revista en redalyc.org](#)

redalyc.org

Sistema de Información Científica

Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal

Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

## **Efecto del solvente y del ligando en la epoxidación de $\alpha$ -pineno con el sistema metiltrioxorenio/peróxido de hidrógeno (MTO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)**

*Lina María González R.\* , Aída Luz Villa de P.\* , Georges Gelbard\*\* , Consuelo Montes de Correa\**

(Recibido el 20 de noviembre de 2002. Aceptado el 17 de mayo de 2003)

### **Resumen**

Se estudiaron varios ligandos como cocatalizadores para la epoxidación de  $\alpha$ -pineno con el sistema MTO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La piridina es un buen cocatalizador usando diclorometano como solvente, pero se requieren grandes cantidades de piridina para obtener altos rendimientos al epóxido. El surfactante Aromox es más atractivo ya que se evita el uso de solventes clorados, los cuales son menos amigables ambientalmente. Además, se requieren cantidades relativamente pequeñas de este ligando para obtener alta actividad y selectividad al epóxido.

----- *Palabras clave:* epoxidación  $\alpha$ -pineno, metiltrioxorenio, peróxido de hidrógeno, ligandos básicos, efecto del solvente, piridina, N-óxidos.

## **Solvent and ligand effects on $\alpha$ -pinene epoxidation with Methyltrioxorhenium/hydrogen peroxide system (MTO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)**

### **Abstract**

Several ligands were studied as co-catalysts for  $\alpha$ -pinene epoxidation with MTO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Pyridine is an efficient co-catalyst with dichlorometane, tetrahydrofuran or ethyl acetate. However, large amounts of pyridine are required. In contrast, with relatively small amounts of the Aromox surfactant, high activity and selectivity to  $\alpha$ -pinene epoxide are obtained. The latter system has the additional advantage of requiring no chlorinated solvents which are environmentally less friendly.

----- *Key words:*  $\alpha$ -pinene epoxidation, methyltrioxorhenium, hydrogen peroxide, basic ligands, solvent effect, pyridine, N-oxides.

\* Grupo Catálisis Ambiental. Facultad de Ingeniería. Universidad de Antioquia. cmontes@catios.udea.edu.co.

\*\* Instituto de Investigación en Catálisis, CNRS, 69626 Villeurbanne Cedex, Francia.

### Introducción

El  $\alpha$ -pineno (figura 1), principal constituyente del aceite de trementina [1], se utiliza como materia prima para la producción de saborizantes [2], productos farmacéuticos [1, 2, 3] y perfumes [4]. Con el fin de obtener productos más valiosos, generalmente, el  $\alpha$ -pineno se convierte inicialmente a su epóxido, dada la reactividad de estos sistemas de tres miembros [5]. Los catalizadores basados en metiltrioxorenio (MTO) han atraído mucha atención durante los últimos años para llevar a cabo oxidaciones con  $H_2O_2$ , debido a su baja capacidad para descomponer el peróxido de hidrógeno [6]. El metiltrioxorenio ( $CH_3ReO_3$ ) es un óxido organometálico [7] que cataliza la transferencia de oxígeno desde el peróxido de hidrógeno hacia el sustrato [8], mediante la formación de dos complejos activos (figura 2), el monoperóxorenio (A) y el diperoxorenio (B). En estudios iniciales, las selectividades obtenidas con este catalizador generalmente fueron bajas, debido a la formación de dioles. Según se ha reportado, la apertura del anillo del epóxido para formar el diol se debe a la acidez Lewis del renio [9]. Para solucionar este problema se han sugerido varios métodos [10], entre los cuales el más efectivo ha sido el de Sharpless y colaboradores [11]. En dicho método la presencia de un exceso de base

Lewis monodentada aromática, tal como piridina o derivados de piridina, evita la formación del diol, acelerando la epoxidación de la olefina [5, 9, 12-15].

Con piridina como ligando, se han obtenido los mejores resultados en términos de conversión y selectividad para la epoxidación de sustratos ricos en electrones [5, 16]. Por ejemplo para la epoxidación de  $\alpha$ -pineno usando diclorometano como solvente se reportó conversión total y 90% de selectividad [17]. La piridina aumenta la actividad del sistema, ya que: i) previene la descomposición del epóxido producido, ii) aumenta la vida del catalizador cuando se adiciona en la concentración adecuada y iii) aumenta la velocidad de reacción [11]. El aumento de la velocidad de reacción se explica no sólo porque los ligandos catalizan el transporte de los complejos MTO-peroxo desde la fase acuosa a la orgánica [5, 18], sino también porque la presencia de piridina aumenta la concentración del anión monoperóxido de hidrógeno ( $HOO^-$ ), el cual conduce a una rápida formación de los complejos MTO-peroxo [5]. Sin embargo, dichos sistemas presentan varios problemas, entre ellos, la utilización de un solvente clorado es indeseable desde el punto de vista ambiental. Además, la necesidad de utilizar cantidades de piridina relativamente grandes disminuye la vida del catalizador. Esto último se debe

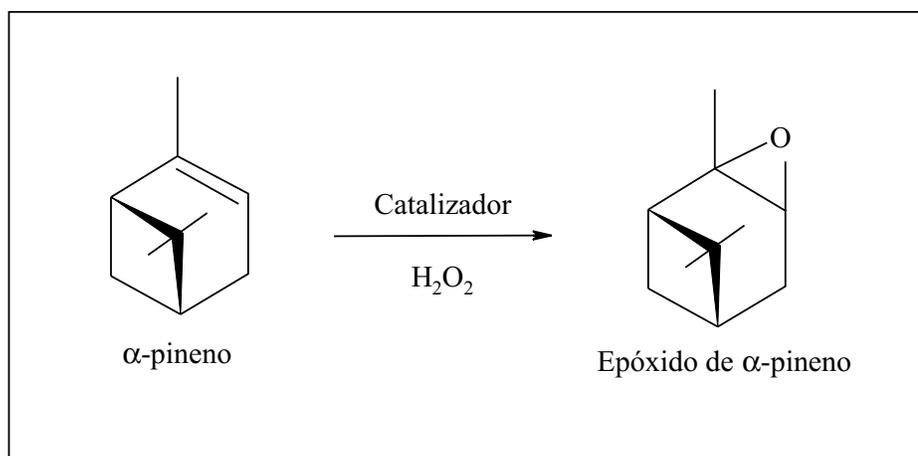
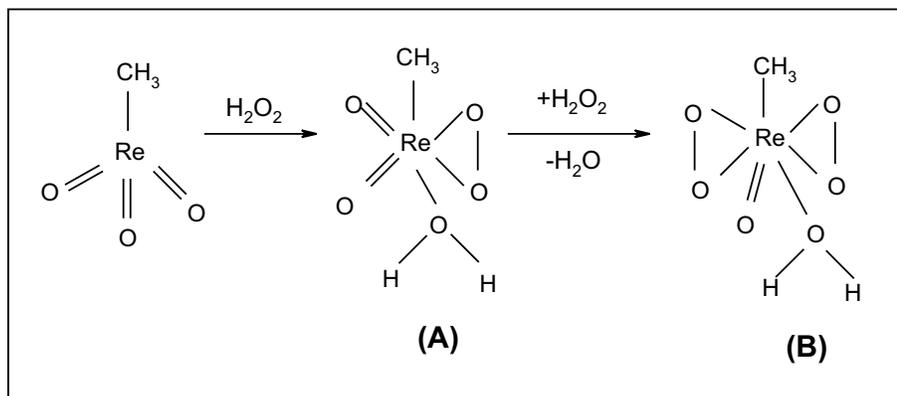


Figura 1 Reacción de epoxidación del  $\alpha$ -pineno



**Figura 2** Complejos activos formados por el sistema MTO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [8]

a que la oxidación de la piridina compite con la epoxidación de la olefina [5, 13, 15, 19, 20], especialmente a altas concentraciones del epóxido [5]. Debido a la mayor basicidad del óxido de piridina ( $pK_b = 13,2$ ) en comparación con la piridina ( $pK_b = 8,75$ ) [18], el primero induce mayor barrera a la epoxidación, con lo que se hace necesaria la adición de cantidades significativas de piridina [15, 22]. Sin embargo, la formación de altas concentraciones de HOO<sup>-</sup>, como consecuencia del exceso de piridina, presumiblemente favorece la descomposición del MTO [5, 13].

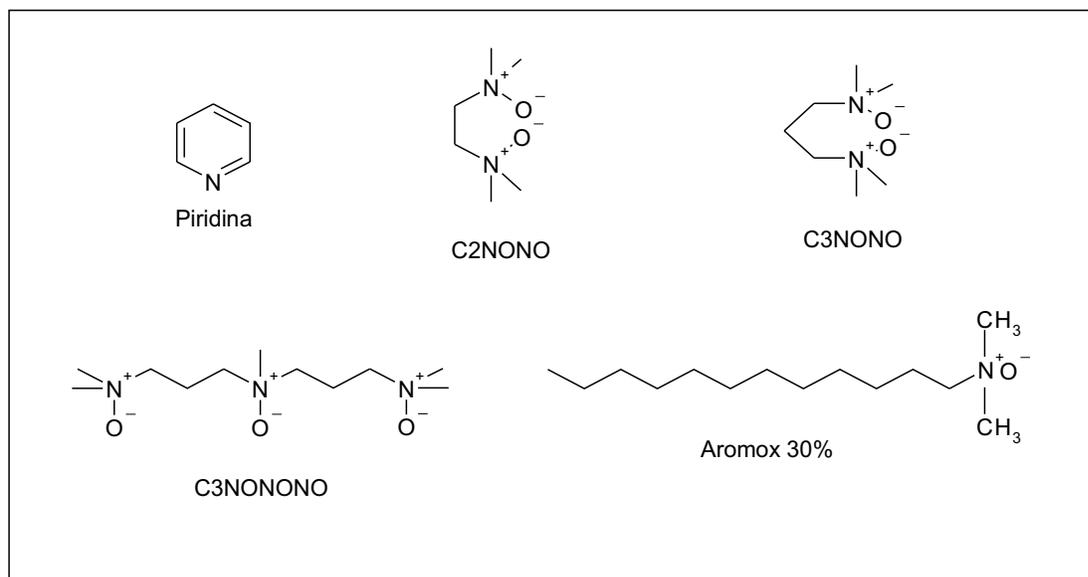
Se ha encontrado [23] que los ligandos de compuestos aromáticos oxidados forman complejos con MTO más estables y conducen a la obtención de mayores selectividades al epóxido en comparación con los respectivos complejos de los ligandos no oxidados. Por ejemplo, en la epoxidación de  $\alpha$ -metilestireno en presencia de óxido de piridina, se observó un aumento en la selectividad y en la velocidad de formación de los complejos de MTO [15, 21]. Adicionalmente, se ha reportado que el dióxido de biperidina es una especie efectiva en la epoxidación de estilbeno ya que reduce la acidez del sistema catalítico, suprimiendo la formación del diol [13, 22]. El óxido de biperidina también se encontró más efectivo que los óxidos de isoquinolina y piridina [1, 22, 24].

En el presente trabajo se reporta la epoxidación de  $\alpha$ -pineno con MTO como catalizador, utilizando compuestos orgánicos nitrogenados oxidados como ligandos que actúan como cocatalizadores. Adicionalmente, se estudió el efecto del solvente y la cantidad de ligando en la epoxidación de  $\alpha$ -pineno con peróxido de hidrógeno.

## Experimentación

Las pruebas catalíticas con los sistemas en los cuales se usó piridina se realizaron mezclando 1 mmol de  $\alpha$ -pineno, 0,6 ml del solvente y 0,12 mmol de piridina con 5  $\mu$ mol de MTO y 1,7 mmol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%. La mezcla resultante se agitó magnéticamente entre 2,5 y 24 horas a temperatura ambiente (298 K). Las reacciones con los ligandos nitrogenados oxidados se realizaron usando el siguiente procedimiento: a un 1 ml de solución de MTO (0,02 M) y 1,5 mmol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 35% acuoso, se adicionó el ligando nitrogenado oxidado (7,5–10  $\mu$ mol) y 2,5 ml de solución (en el solvente de reacción) 1,6 M de  $\alpha$ -pineno. La mezcla se agitó a 273 K.

Los ligandos nitrogenados utilizados fueron (ver figura 3): N-dióxido de N,N,N',N'-dimetilamina (C<sub>2</sub>NONO), N-dióxido de N,N,N',N'-dimetilpropilamina (C<sub>3</sub>NONO), N-metil-N-óxido [bis-3[bis(N',N'-dimetil-N'-óxido)]]



**Figura 3** Ligandos nitrogenados usados con el sistema MTO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

bipropilamina] (C<sub>3</sub>NONONO), los cuales se prepararon previamente [25], mientras que el Aromox (N-óxido de N,N-dimetiltetradecilamina) 30% solución acuosa (Akzo Chemie) y la piridina (Normapur) se obtuvieron comercialmente.

Los reactivos y productos de reacción se analizaron en un cromatógrafo de gases equipado con un detector de ionización de llama y una columna capilar DB1 (50 m de longitud y 0,32 mm de diámetro). La actividad de los sistemas catalíticos se evaluó en términos de la conversión de  $\alpha$ -pineno y la selectividad hacia el epóxido. En muchos casos el epóxido se isomerizó hacia el aldehído canfolénico. Dado que este compuesto es de mucho interés como fragancia, también se determinó la selectividad a este producto.

## Resultados y discusión

### *Efecto del solvente en la epoxidación de $\alpha$ -pineno con el sistema MTO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N*

En las figuras 4 y 5 se muestran los resultados obtenidos usando la piridina como ligando y en

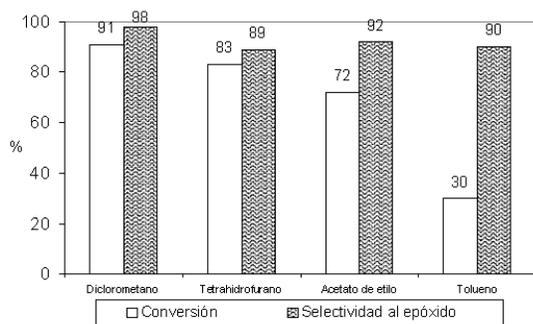
presencia de solventes polares y no polares. La tendencia observada en las figuras 4 y 5 se puede relacionar con las características de los solventes utilizados (ver tabla 1). Los solventes no polares apróticos se caracterizan por tener una constante dieléctrica baja ( $\epsilon < 15$ ) y por la inhabilidad para actuar como donadores de enlaces de hidrógeno; el acetonitrilo se clasifica como un solvente dipolar aprótico porque posee una constante dieléctrica alta ( $\epsilon > 15$ ) pero no actúa como donador de enlaces de hidrógeno. Los solventes próticos tienen una constante dieléctrica mayor de 15 y son donadores de enlaces de hidrógeno [26].

La polaridad de los solventes también se puede determinar con relación al parámetro  $E_T(30)$  basado en medidas espectroscópicas (parámetro empírico de polaridad de solvente referido al solvatocroísmo de la tinta betaína No. 30 a 25 °C y 1 atm). Según el parámetro  $E_T(30)$ , los solventes se pueden dividir en: solventes próticos ( $E_T(30)$  entre 47 y 63), solventes dipolares apróticos ( $E_T(30)$  entre 40 y 47) y solventes apróticos apolares ( $E_T(30)$  entre 30 y 40) [26].

**Tabla 1** Propiedades de los solventes utilizados con el sistema MTO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Solvente	$E_T(30)$ , Kcal/mol [26]	Constante dieléctrica [26]	Solubilidad [27] en agua (g/100 g)
<i>Solventes no polares apróticos</i>			
Diclorometano	41,1	8,9	1,32
Tetrahidrofurano	37,4	7,6	30,00
Acetato de etilo	38,1	6,0	8,70
Dioxano	36,0	2,2	M
Tolueno	33,9	2,4	0,05
<i>Solvente dipolar aprótico</i>			
Acetonitrilo	46,0	37,5	M
<i>Solventes polares próticos</i>			
Terbutanol	47,1	19,9	M
Metanol	55,5	32,7	M

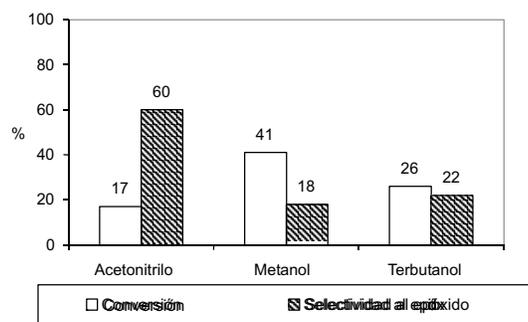
$E_T(30)$ : parámetro empírico de polaridad de solvente. M: completa miscibilidad en agua.



**Figura 4** Epoxidación de  $\alpha$ -pineno con el sistema MTO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N en solventes no polares. Condiciones de reacción: MTO (5  $\mu$ mol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (1,7 mmol),  $\alpha$ -pineno (1 mmol), piridina (120  $\mu$ mol), solvente (0,6 ml), 298 K, 2,5h

Por tanto, la polaridad de los solventes usados en este trabajo decrece en el siguiente orden: metanol > butanol > acetonitrilo > diclorometano > acetato de etilo > tetrahidrofurano > dioxano > tolueno.

Como se puede observar en la figura 4, utilizando diclorometano (DCM) se obtiene alta con-



**Figura 5** Epoxidación de  $\alpha$ -pineno con el sistema MTO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N en solventes polares. Condiciones de reacción: MTO (5  $\mu$ mol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (1,7 mmol),  $\alpha$ -pineno (1 mmol), piridina (120  $\mu$ mol), solvente (0,6 ml), 298 K, 2,5 h

versión y selectividad al epóxido, según se ha reportado [17]. No obstante, el solvente clorado podría reemplazarse por el tetrahidrofurano o el acetato de etilo, ya que con estos solventes se obtienen selectividades al epóxido alrededor del 90% y conversiones superiores al 70%. La mayor conversión obtenida con tetrahidrofurano respecto a la obtenida con acetato de etilo puede

deberse a que el primero tiene mayor constante dieléctrica; sin embargo, la mayor isomerización del epóxido con tetrahidrofurano puede deberse a que este último es más soluble en agua que el acetato de etilo.

En las figuras 4 y 5 se observa que con los solventes no polares se obtienen mayores conversiones y selectividades hacia el epóxido. Además, las mayores conversiones se obtienen con los solventes de mayor constante dieléctrica. La baja conversión obtenida con el tolueno se debe a su baja constante dieléctrica, inhibiendo la formación del  $\text{HOO}^-$ . Se ha reportado que los solventes buenos donadores de enlaces de hidrógeno y con alta disociación activan el  $\text{H}_2\text{O}_2$  apreciablemente [11, 13, 28, 29], posiblemente debido a la presencia de altas concentraciones de  $\text{HOO}^-$ , las cuales se favorecen con solventes que poseen

alta constante dieléctrica [13]. Con los solventes polares se obtuvieron bajas conversiones. La baja selectividad del sistema  $\text{MTO}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  en solventes polares se puede deber a que el epóxido queda desprotegido, pues estos solventes son completamente solubles en agua. Por tanto, solventes con constantes dieléctricas altas y valores de  $E_T$  altos no son adecuados para la epoxidación de  $\alpha$ -pineno con el sistema  $\text{MTO}/\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ .

### **Epoxidación de $\alpha$ -pineno con ligandos de N-óxido**

En la tabla 2 se presentan los resultados de epoxidación del  $\alpha$ -pineno con  $\text{MTO}/\text{H}_2\text{O}_2$  y varios ligandos del tipo N-óxido: Aromox,  $\text{C}_2\text{NONO}$ ,  $\text{C}_3\text{NONO}$  y  $\text{C}_3\text{NONONO}$ . Como puede observarse en la tabla 2, la selectividad hacia el epóxido se incrementa cuando se adiciona una base Lewis

**Tabla 2** Epoxidación del  $\alpha$ -pineno con el sistema  $\text{MTO}/\text{H}_2\text{O}_2$  con diferentes ligandos

<i>Experimento</i>	<i>Ligando (mmol/mmol MTO)</i>	<i>Solvente</i>	<i>% Conversión (h)</i>	<i>% Selectividad</i>
1	-	Dioxano	63 (5)	Epóxido (1), aldehído (12), diol (23)
2	Aromox (1,5)	Dioxano	33 (6)	Epóxido (86), aldehído (0), diol (0)
3	Aromox (8)	Dioxano	65 (6)	Epóxido (58), aldehído (16), diol (1)
4	Aromox (1,5)	DCM	18 (4)	Epóxido (81), aldehído (9)
5	$\text{C}_2\text{NONO}$ (1,5)	Dioxano	20 (6)	Epóxido (54), aldehído (23), diol (4)
6	$\text{C}_2\text{NONO}$ (1,5)	DCM	18 (4)	Epóxido (68), aldehído (21)
7	$\text{C}_2\text{NONO}$ (1,5)	DCM/ $\text{CH}_3\text{CN}$	23 (4)	Epóxido (49), aldehído (22), diol (14)
8	$\text{C}_3\text{NONO}$ (1,5)	Dioxano	47 (6)	Epóxido (57), aldehído (20), diol (2)
9	$\text{C}_3\text{NONO}$ (1,5)	DCM/ $\text{CH}_3\text{CN}$	20 (4)	Epóxido (41), aldehído (26), diol (12)
10	$\text{C}_3\text{NONONO}$ (1,5)	Dioxano	37 (6)	Epóxido (71), aldehído (19), diol (2)
11	$\text{C}_3\text{NONONO}$ (1,5)	DCM/ $\text{CH}_3\text{CN}$	30 (4)	Epóxido (59), aldehído (18), diol (5)

Condiciones de reacción: A una solución de MTO (1 ml solución 0,02 M) y  $\text{H}_2\text{O}_2$  35% acuoso (1,5 mmol) se adicionó el ligando básico y el  $\alpha$ -pineno (2,5 ml en solución 1,6 M). La mezcla se agitó a 273 K.

al medio de reacción (experimento 1). Con el óxido nitrogenado monodentado Aromox se obtienen las mayores conversiones y selectividades hacia el epóxido. Por ejemplo, en el experimento 3 se logró una conversión del 65% y una selectividad al epóxido del 58% con 8 mmol de ligando por mmol de MTO, usando dioxano como solvente. No obstante, la selectividad fue 86% con sólo 1,5 mmol de ligando por mmol de MTO (experimento 2).

En composición con  $C_2NONO$ , el Aromox protege más el epóxido aunque las conversiones son iguales con ambos ligandos usando DCM como solvente (experimentos 4 y 6). La conversión y la selectividad al epóxido obtenidas con la mezcla DCM/ $CH_3CN$  son menores que con dioxano para los ligandos con tres carbonos (experimentos 8 y 9; 10 y 11) y ligeramente superior con  $C_2NONO$  (experimentos 5 y 7). Con el ligando de dos carbonos, la presencia de  $CH_3CN$  aumenta la conversión, pero disminuye la selectividad (experimentos 6 y 7). La formación del aldehído con los ligandos que poseen 2 y 3 carbonos, está entre 18 y 26%, independientemente del solvente utilizado. Con Aromox la formación de aldehído canfolénico en una etapa es menor y su formación disminuye con solventes de alta constante dieléctrica.

En los experimentos 5 y 8 se observa que al aumentar el número de carbonos en el ligando, aumenta la actividad catalítica. Sin embargo, con la mezcla DCM/ $CH_3CN$  la actividad no se afecta con el aumento del número de carbonos. En

los experimentos 8 y 10, así como en 9 y 11 se observa que al aumentar los grupos NO se favorece la protección del epóxido, lo cual permite confirmar que los ligandos oxidados son selectivos para reacciones de epoxidación [23]. En general se observa que los aductos de bases Lewis aromáticas bidentados de MTO no presentan ventajas significativas con respecto a los ligandos monodentados [13].

La conversión del  $\alpha$ -pineno con los ligandos  $C_2NONO$ ,  $C_3NONO$  y  $C_3NONONO$  aumenta con el tiempo cuando los solventes son dioxano o DCM/ $CH_3CN$ . La selectividad al epóxido con los ligandos  $C_2NONO$  y  $C_3NONO$  en dioxano disminuye y aumenta ligeramente en  $CH_3CN/DCM$ . Cuando el ligando es  $C_3NONONO$ , la selectividad aumenta ligeramente con el tiempo en dioxano y permanece constante en DCM/ $CH_3CN$ .

#### **Efecto del solvente y de la cantidad de ligando en el sistema MTO/ $H_2O_2$ /Aromox**

En la tabla 3 se muestran los resultados más significativos de los ensayos realizados para determinar el efecto del solvente en la conversión del  $\alpha$ -pineno con el sistema MTO/ $H_2O_2$ /Aromox.

La combinación de una alta solubilidad en agua y una baja constante dieléctrica, característica del dioxano, conduce a una alta conversión del  $\alpha$ -pineno (experimento 1). Los solventes de alta solubilidad en agua dieron selectividades relativamente altas a aldehído canfolénico (experimentos 1, 3, 4), lo que sugiere que dichos solventes

**Tabla 3** Efecto del solvente en la conversión del  $\alpha$ -pineno con el sistema MTO/ $H_2O_2$ /Aromox

<i>Experimento</i>	<i>Solvente</i>	<i>% Conversión</i>	<i>% Selectividad</i>
1	Dioxano	58	Epóxido (60), aldehído canfolénico (19), diol (1)
2	DCM <sup>a</sup>	42	Epóxido (91), aldehído canfolénico (2), diol (4)
3	THF	30	Epóxido (62), aldehído canfolénico (20), diol (1)
4	DCM/ $CH_3CN$	10	Epóxido (10), aldehído canfolénico (57), diol (14)

Condiciones de reacción: A una solución de MTO (1 ml solución 0,02 M) y  $H_2O_2$  35% acuoso (1,5 mmol) se adicionó el ligando básico (8 mmol) y el  $\alpha$ -pineno (2,5 ml de solución 1,6 M). La mezcla se agitó a 273 K por 4 h.

a 10 mmol de Aromox.

propician el rearrreglo en este medio. La mezcla DCM/CH<sub>3</sub>CN favorece la selectividad al aldehído canfolénico (experimento 4).

En la tabla 4 y en las figuras 6a-b se muestra el efecto del tiempo en la actividad catalítica y en la selectividad del  $\alpha$ -pineno con el sistema MTO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Aromox. Como puede observarse en la tabla 4, la conversión aumenta con el tiempo de reacción, y las selectividades al epóxido, aldehído canfolénico y al diol son relativamente constantes. Aunque la reacción es lenta, el Aromox pa-

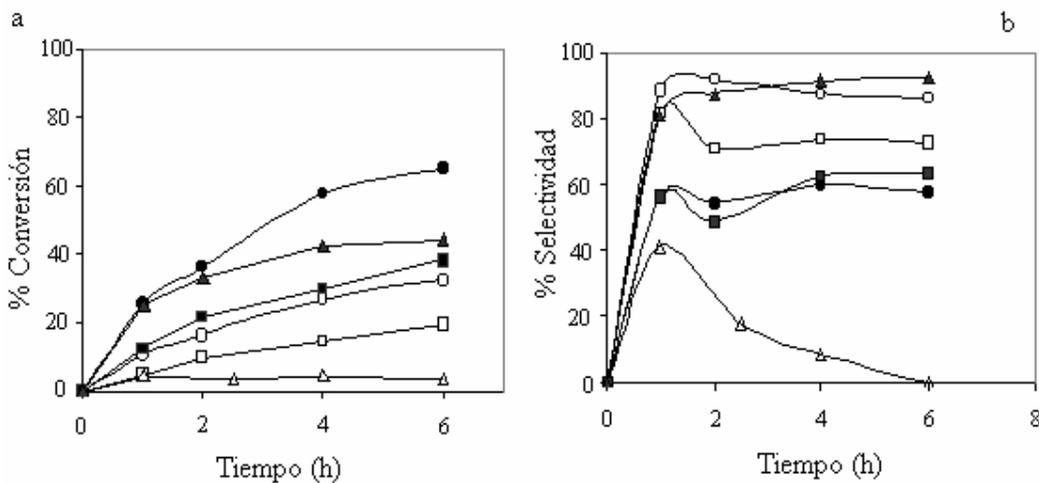
rece proporcionar las condiciones básicas adecuadas para preservar el epóxido durante el tiempo de reacción. No obstante, inicialmente una gran parte del epóxido se rearrregló al diol y al aldehído canfolénico. La máxima cantidad de Aromox que se puede adicionar es de 10 mmol de Aromox por mmol de MTO, ya que con relaciones mayores se forma una suspensión que dificulta la separación del producto formado.

En la figura 6 se observa que con todos los solventes utilizados la conversión del  $\alpha$ -pineno au-

**Tabla 4** Efecto del tiempo en la actividad catalítica del  $\alpha$ -pineno con el sistema MTO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Aromox

Experimento	Tiempo, h	% Conversión	% Selectividad
1	1	26	Epóxido (57), aldehído canfolénico (24), diol (1)
2	2	37	Epóxido (54), aldehído canfolénico (23), diol (1)
3	4	58	Epóxido (60), aldehído canfolénico (19), diol (1)
4	6	65	Epóxido (58), aldehído canfolénico (21), diol (1)
5	24	72	Epóxido (58), aldehído canfolénico (21), diol (1)

Condiciones de reacción: A una solución de MTO (1 ml solución 0,02 M) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 35% acuoso (1,5 mmol) se adicionó el ligando básico (8 mmol), el  $\alpha$ -pineno (2,5 ml de solución 1,6 M) y dioxano. La mezcla se agitó a 273 K.



**Figura 6** Efecto de la cantidad de Aromox en el perfil de conversión de  $\alpha$ -pineno (a) y selectividad a epóxido (b) versus tiempo con el sistema MTO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Condiciones de reacción: MTO (0,5% mol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 35% (1,5mmol),  $\alpha$ -pineno (1 mmol), Aromox 30%, 273K, ●: dioxano, 8 mmol Aromox/mmol MTO; ○: dioxano, 1,5 mmol Aromox/mmol MTO; ▲: DCM, 10 mmol Aromox/mmol MTO; △: DCM, 1 mmol Aromox/mmol MTO; ■: THF, 8 mmol Aromox/mmol MTO; □: THF, 1,5 mmol Aromox/mmol MTO

menta con el tiempo de reacción. En orden decrecientes de conversión, los solventes se pueden clasificar de la siguiente forma: Dioxano > THF > DCM. Adicionalmente, se observa que con los diferentes solventes la conversión se aumenta al aumentar la cantidad de Aromox de 1 a 8 mmol por mmol de MTO.

En la figura 6b se puede observar que la selectividad a epóxido disminuye con la cantidad de ligando cuando los solventes son dioxano o THF. Este resultado contrasta con lo ocurrido cuando se usó DCM. Con este solvente, se obtuvieron mayores selectividades al aumentar la cantidad de Aromox. Por ejemplo, 1 mmol de Aromox por mmol de MTO no fue suficiente para preservar el epóxido cuando se usó diclorometano, ya que al aumentar el tiempo de reacción, el epóxido se reorganizó.

### Conclusiones

Los resultados de este trabajo permiten concluir que para el sistema MTO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> los ligandos monodentados (piridina, Aromox) son más eficientes para la epoxidación de  $\alpha$ -pineno que los ligandos bi o tridentados (C<sub>2</sub>NONO y C<sub>3</sub>NONO o bien C<sub>3</sub>NONONO, respectivamente). El surfactante no iónico Aromox mostró actividad significativa al utilizar pequeñas cantidades del ligando y solventes no clorados. Para el sistema MTO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Aromox se observó el siguiente orden, en cuanto al efecto del solvente en el rendimiento a epóxido: Dioxano > THF > DCM. Adicionalmente, se demostró que la constante dieléctrica del solvente tiene un gran efecto en la actividad del sistema catalítico MTO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N. Para este sistema, la formación del epóxido en función del solvente se favoreció en el siguiente orden: DCM > THF > acetato de etilo.

### Agradecimientos

Los autores agradecen a Colciencias-Universidad de Antioquia los aportes al proyecto 1115-05-040-99 y a ECOS-Nord/Colciencias/ICFES/ICETEX los aportes al proyecto C03P05.

### Referencias

- Hölderich, W. F. *et al.* "Synthesis of intermediate and fine chemicals on heterogeneous catalysis with respect to environmental protection". En: *Catal. Today*. Vol. 38. 1997. p. 227.
- Derfer, J. M. *et al.* *Encyclopedia of Chemical Technology Kirk-Othmer*. Vol. 22. New York. Wiley. 1978. p. 709.
- Sienel, G. *et al.* *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Vol. A9. Weinheim. Publisher VCH. 1989. p. 531.
- Hölderich, W. F. *et al.* "The use of zeolites in the synthesis of fine and intermediate chemicals". En: *Catal. Today*. Vol. 37. 1997. p. 353.
- Adolfsson, A. *et al.* "Efficient epoxidation of alkenes with aqueous hydrogen peroxide catalyzed by methyltrioxorhenium and 3-cyanopyridine". En: *J. Org. Chem.* Vol. 65. 2000. p. 8.651.
- Herrmann, W. A. *et al.* "Alkylrhenium oxides as homogeneous epoxidation catalysts: activity, stability, deactivation". En: *J. Mol. Catal., A*. Vol. 86. 1994. p. 243.
- Romao, C. C. *et al.* "Rhenium (VII) oxo and imido complexes: synthesis, structures and applications". En: *Chem. Rev.* Vol. 97. 1997. p. 3.246.
- Zhu, Z. *et al.* "Kinetics and mechanism of oxidation of anilines by hydrogen peroxide as catalyzed by Methylrhenium trioxide". En: *J. Org. Chem.* Vol. 60. 1995. p. 1.326.
- Van Vliet, M.C.A., *et al.* "Rhenium catalyzed epoxidations with hydrogen peroxide: tertiary arsines as effective cocatalysts". En: *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* Vol. 1. 2000, 377-380.
- Abu-Omar, M.M., *et al.* "Deactivation of methylrhenium trioxide-peroxide catalysts by diverse and competing pathways". En: *J. Amer. Chem. Soc.* Vol. 118. 1996. p. 4.966.
- Rudolph, J., *et al.* "Highly efficient epoxidation of olefins using aqueous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and catalytic methyltrioxorhenium/pyridine: pyridine-mediated ligand acceleration". En: *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 119. 1997. p. 6.189.
- Adolfsson, H., *et al.* "Comparison of amine additives most effective in the new methyltrioxorhenium-catalyzed epoxidation process". En: *Tetrahedron Letters*. Vol. 40. 1999. p. 3.991.
- Ferreira, P., *et al.* "Bidentate Lewis Base Adducts of methyltrioxorhenium (VII) and their application in catalytic epoxidation". En: *Inorg. Chem.* Vol. 40. 2001. p. 5.834.

14. Copéret, C., *et al.* "A simple and efficient method for epoxidation of terminal alkenes". En: *Chem. Commun.* 1997. p. 1.565.
15. Kühn, F. E., *et al.* "Trigonal-bipyramidal Lewis Base adducts of methyltrioxorhenium (VII) and their bisperoxo congeners: characterization, application in catalytic epoxidation, an density functional mechanistic study". En: *Chem. Eur. J.* Vol. 5. No. 12. 1999. p. 3603.
16. Yudin, A. K. *et al.* "Bis (trimethylsilyl) Peroxide extends the range of oxorhenium catalysts for olefin epoxidation". En: *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 119. 1997. p. 11.536.
17. Villa de P., A. L., *et al.* "Selective epoxidation of monoterpenes with methyltrioxorhenium and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>". En: *Tetrahedron Letters*. Vol. 39. 1998 p. 8.521.
18. Sales, H., *et al.* "Epoxidation of soybean oil catalyzed by CH<sub>3</sub>ReO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>". En: *Studies in Surface and Catalysis*. Corma, F. V. Melo, S. Mendioroz, J. L. G. Fierro (Editors). Vol. 130A. 2000. p. 1.661.
19. Gansäue, A. "A novel methyltrioxorhenium (MTO)-catalyzed epoxidation of olefins: an impressive example of simplicity, selectivity, and efficiency". En: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* Vol. 36. No. 23. 1997. p. 2.591.
20. Herrmann, W. A., *et al.* "Methyltrioxorhenium/pyrazole-a highly efficient catalyst for the epoxidation of olefins". En: *J. Organometallic Chem.* Vol. 555. 1999. p. 293.
21. Wang, W. D. *et al.* "Effects of pyridine and its derivatives on the equilibrium and kinetics pertaining to epoxidation reactions catalyzed by methyltrioxorhenium". En: *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 120. 1998. p. 11.335.
22. Owens, G. S., *et al.* "Rhenium oxo complexes in catalytic oxidations". En: *Catal. Today*. Vol. 555. 2000. p. 317.
23. Nakajima, M., *et al.* "A novel dissymmetric chiral ligand based on amine N-oxide: (R)- and (S)-3,3'-dimethyl-2,2'-biquinoline N,N'-dioxide". En: *Tetrahedron: Asymmetry*. Vol. 8, No. 3. 1997. p. 341.
24. Nakajima, M., *et al.* "Bipyridine N,N'-Dioxide: A felicitous ligand for methyltrioxorhenium-catalyzed epoxidation of olefin with hydrogen peroxide". En: *Tetrahedron Letters*. Vol. 39. 1998. p. 87.
25. Comunicación personal profesor Georges Gelbard y Valentin Pop.
26. Reichardt, C. *Solvent effects in organic chemistry*. Weinheim. Verlag CHEMIE. 1979. p. 353.
27. [http://www.erowid.org/psychoactives/chemistry/chemistry\\_info5.shtml](http://www.erowid.org/psychoactives/chemistry/chemistry_info5.shtml).
28. Iskra, J., *et al.* "Methyltrioxorhenium-catalysed epoxidation of alkenes: enhancement of reactivity in hexafluoro-2-propanol", En: *Tetrahedron Letters*. Vol. 43. 2002. p. 1.001.
29. Van Vliet, M. C. A., *et al.* "Methyltrioxorhenium-catalysed epoxidation of alkenes in trifluoroethanol". En: *Chem. Commun.* 1999. p. 821.