

Oxidación catalítica de α -pineno con metiltrioxorenio inmovilizado en resinas

Lina María González R.*; Aída Luz Villa de P.*; Georges Gelbard** y Consuelo Montes de C.*

(Recibido el 21 de enero de 2004. Aceptado el 23 de septiembre de 2004)

Resumen

Se investigó la inmovilización del catalizador homogéneo metiltrioxorenio (MTO), CH_3ReO_3 , en resinas basadas en vinilpiridina sintetizadas por diferentes procedimientos. Los catalizadores se caracterizaron por espectroscopia IR y UV-Vis y la composición elemental de nitrógeno y renio se determinó por ICP-MS. Los análisis FTIR indicaron la presencia de grupos ReO_3 y ReO en los catalizadores heterogeneizados; en los análisis UV-Vis se observaron nuevas bandas después de tratar los soportes con MTO. La eficiencia de incorporación de renio fue mayor en PVP comercial y en el copolímero preparado en suspensión. Además, la oxidación del soporte disminuyó la incorporación del MTO. Los catalizadores se evaluaron en la oxidación de α -pineno con peróxido de hidrógeno. Los catalizadores soportados en PVP presentaron baja conversión del α -pineno (7%), pero la selectividad al epóxido de α -pineno fue alta (92%). Además, la más alta conversión del α -pineno (50%) se obtuvo con el MTO en los soportes copolimerizados y oxidados; con MeCN/DCM como solvente se obtuvieron principalmente aldehído canfolénico y sobrerol, productos de rearrreglo del epóxido. En general, la eficiencia del oxidante fue baja y ésta se favoreció en terbutanol y acetato de etilo como solventes.

----- *Palabras clave:* metiltrioxorenio, polivinilpiridina, heterogeneización, α -pineno, oxidación catalítica, peróxido de hidrógeno

Catalytic oxidation of α -pinene with methyltrioxorhenium immobilized onto polymeric resins

Abstract

The immobilization of methyltrioxorhenium (MTO) on vinylpyridine based resins synthesized by several procedures was investigated. Catalysts were characterized by IR and UV-VIS spectroscopy. Nitrogen and rhenium contents were determined by ICP-MS. The presence of ReO_3 and ReO groups in the heterogenized catalysts was determined by FTIR analysis. New bands were observed in the UV-VIS

* Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Antioquia, A. A. 1226, Medellín, Colombia.

** Institut de Recherches sur la Catalyse - CNRS, 69626, Villaurbanne Cedex, France

spectra after treating the supports with MTO. The efficiency of incorporation of Rhenium was higher on PVP and CpPVP copolymers, and support oxidation decreased MTO incorporation on the support. Catalysts were tested for α -pinene oxidation with hydrogen peroxide. Low α -pinene (7%) conversions were obtained over PVP supported catalysts but, epoxide selectivity was high (92%). The highest α -pinene conversion, 50%, was obtained over MTO supported on copolymerized and oxidized supports. Epoxide rearrangement products, campholenic aldehyde and sobrerol, were the main products obtained with MeCN/DCM as solvent. In general, the oxidant efficiency was low, and it was favored in terbutanol and ethyl acetate as solvents.

----- *Key words:* methyltrioxorhenium, polyvinylpyridine, heterogenization, α -pinene, catalytic oxidation, hydrogen peroxide

Introducción

La oxidación catalítica de compuestos orgánicos usando peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como agente oxidante es un proceso alternativo para reemplazar oxidantes que generan desechos indeseables. El uso de peróxido de hidrógeno conduce a la obtención de agua como subproducto de reacción, razón por la cual se cataloga como una tecnología limpia. Los derivados oxigenados de terpenos son importantes en la industria alimenticia, cosmética y farmacéutica. Por ejemplo, el aldehído canfolénico y el sobrerol, productos de reacción del epóxido de α -pineno (figura 1), se utilizan en la obtención de fragancias tipo sándalo y en medicamentos para problemas respiratorios, respectivamente [1]. Entre los sistemas catalíticos homogéneos reportados para la epoxidación de α -pineno [2-9], se destaca el sistema MTO/ H_2O_2 /piridina (C_5H_5N) con el cual se obtienen conversiones y selectividades al epóxido superiores al 70 y 90% respectivamente, usando diclorometano, tetrahidrofurano y acetato de etilo como solventes [10].

El metiltrioxorenio es un óxido organometálico, altamente soluble en solventes orgánicos y en agua, que actúa como un catalizador eficiente en reacciones de oxidación a concentraciones entre 0,1 y 1% mol [11]. En reacciones homogéneas con H_2O_2 forma dos especies activas que intervienen en la transferencia de oxígeno al sustrato S (véase figura 2). Dichas especies son

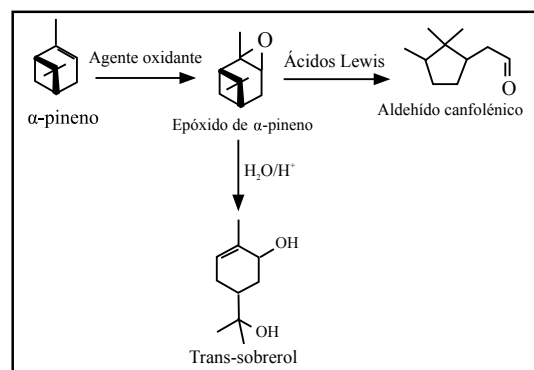


Figura 1 Epoxidación de α -pineno y productos de reacción del epóxido de α -pineno [1]

el monoperoxo-renio ($CH_3ReO_2-(\eta^2-O_2)$), A, y el diperoxo-renio ($CH_3ReO_2-(\eta^2-O_2)_2(H_2O)$), B.

Debido a que el epóxido de α -pineno es sensible a condiciones ácidas [11], se debe adicionar una base nitrogenada (piridina) como cocatalizador para evitar el rompimiento del anillo epoxídico, pues el MTO es un ácido Lewis fuerte. Debido a la dificultad y altos costos de recuperación del catalizador la aplicación industrial del sistema homogéneo en reacciones de oxidación no es atractiva. Por lo tanto, es altamente deseable heterogeneizar el MTO para propiciar la utilización de este catalizador más ampliamente.

El MTO se ha inmovilizado en soportes inorgánicos tales como mallas moleculares mesoporosas [12], Nb_2O_5 [13], zeolita Y [5] y zeolita β [5], entre otros. Sin embargo, se ha reportado que el MTO se desactiva por la adsorción de agua en los poros del soporte [14]. El uso de soportes que contengan compuestos nitrogenados es de gran interés ya que estos podrían actuar simultáneamente como ligandos del MTO y como cocatalizadores. Existen algunos reportes sobre la heterogeneización de MTO en soportes funcionalizados con compuestos nitrogenados. Por ejemplo, la sílica se ha funcionalizado con: i) γ -(2,2'-dipiridil) aminopropil polisiloxano [15], ii) hidrocloreuro de 4-((3-trietoxisilil) propilamina) piridina [16]. Sin embargo, el uso de polímeros es más atractivo ya que éstos pueden contener en su estructura los compuestos nitrogenados ligantes. Por ejemplo, la poli-4-vinilpiridina (PVP) se ha reportado como soporte de MTO y se ha utilizado en la epoxidación de olefinas, obteniéndose productividades superiores al 70% [17-19], aún para el epóxido de α -pineno [19]. Con el catalizador

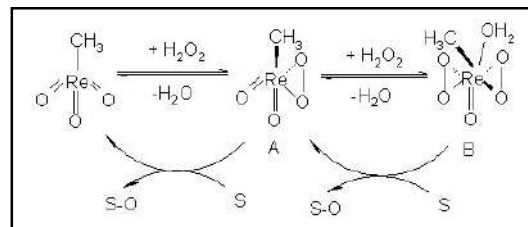


Figura 2 Reacción de transferencia de oxígeno de los complejos formados entre el MTO y H_2O_2 [12]

sintetizado por encapsulamiento de MTO en poliestireno, se obtuvieron las mejores productividades del epóxido de α -pineno [19].

Ya que los reportes sobre inmovilización de MTO muestran que el soporte puede influir en la actividad del catalizador, en esta contribución se reporta la inmovilización de MTO en polímeros de vinilpiridina preparados por copolimerización y modificados por oxidación, así como la utilización de estos materiales en la oxidación de α -pineno. Adicionalmente, se estudió el efecto del procedimiento de síntesis de los catalizadores y la naturaleza del solvente en la distribución de productos de la oxidación de α -pineno.

Experimentación

Preparación de los catalizadores

Se usaron dos tipos de soporte, cada uno de ellos en su forma oxidada y no oxidada: i) polivinilpiridina comercial (PVP) de Aldrich, con un porcentaje de entrecruzamiento del 2% DVB (divinilbenceno); ii) vinilpiridina (VP) copolimerizada con butilmetacrilato (BMA). Para la copolimerización de la vinilpiridina con butilmetacrilato se utilizó etilenglicoldimetacrilato (EGDMA) como agente entrecruzador y el α,α -azoisobutironitrilo (AIBN) como iniciador de la polimerización. En el proceso de copolimerización se utilizaron tolueno y agua como solventes, para llevar a cabo la polimerización en solución y en suspensión, respectivamente.

Método Cs: copolimerización en solución

En este procedimiento la composición molar de los reactivos fue: VP 19,6%, BMA 78,4%, EGDMA 2% y el resto AIBN. Se usaron 100 mg por cada 100 mmol de monómeros (VP y BMA). El procedimiento de síntesis se realizó bajo atmósfera de nitrógeno. Luego se adicionaron 20 mL de tolueno seco a la mezcla de VP, BMA, EGDMA y AIBN. Posteriormente, la mezcla resultante se calentó a 60 °C y se agitó magnéticamente por seis horas. Después de enfriar la solución y transferirla a un beaker, se adicionaron

150 mL de pentano para precipitar el polímero. El sólido obtenido se filtró y se secó al vacío a 60 °C toda la noche. El material obtenido mediante este método de síntesis se denomina CsPVP.

Método Cp: copolimerización en suspensión

Se utilizó la misma composición molar utilizada en el método Cs, adicionándose goma arábiga y Lytron para evitar la formación de partículas poliméricas muy grandes. Para la síntesis del polímero se prepararon dos soluciones bajo atmósfera de nitrógeno. La solución A consistió de una mezcla de PVP, BMA, EGDMA y el AIBN. La solución B se preparó mezclando 15 mL de agua con 1,5 g de cloruro de sodio, adicionado para reducir la solubilidad de PVP en agua, y 0,22 g de goma arábiga (polisacárido); la solución A se adicionó gota a gota mientras se agitaba mecánicamente a 450 rpm y se calentaba a 65 °C. Al finalizar la adición de la solución A, se incrementó la velocidad de agitación a 550 rpm, se adicionó 0,2 mL de Lytron (surfactante comercial) en 2 mL de agua y se continuó agitando por 5 min más. Posteriormente, se adicionaron 3 mL de agua y se redujo la velocidad a 450 rpm, continuando la agitación por ocho horas.

Luego de enfriar, la suspensión se transfirió a un beaker con 100 mL de etanol, se agitó, decantó y lavó dos veces con 60 mL de metanol. Finalmente, el sólido recuperado por filtración, se maceró y se lavó en un extractor Soxhlet con metanol. El sólido se secó al vacío a 60 °C durante la noche. El polímero obtenido mediante el procedimiento Cp se denomina CpPVP.

Oxidación de los soportes

Para la oxidación de los polímeros se adicionó 1 mL de H₂O₂ 35% acuoso al polímero suspendido en ácido acético (15-21 mL), y la suspensión se agitó seis horas a 80 °C. Posteriormente, los soportes se lavaron con una solución de bicarbonato de sodio al 5% hasta pH neutro y se secaron al vacío a 70 °C durante toda la noche. Los sólidos obtenidos se denominan OPVP, OCsPVP

y OCpPVP para distinguir los polímeros PVP, CsPVP y CpPVP oxidados, respectivamente.

Inmovilización de metiltrioxorenio

Se utilizaron dos métodos para la inmovilización del MTO. El método basado en el reportado por Hermann [17], se utilizó con los soportes PVP y OPVP: 100 mg de soporte (PVP o OPVP) se pusieron en contacto con 5 mL de tetrahidrofurano (THF) y posteriormente se adicionaron 8,7 mg de MTO. La suspensión resultante se agitó 24 h a temperatura ambiente. Finalmente el solvente se separó por decantación y el sólido se lavó con THF y se secó al vacío a temperatura ambiente.

Con los soportes CsPVP, OCsPVP, CpPVP, OCpPVP, se llevó a cabo este procedimiento: a 2 mL de solución de MTO (0,02 M de MTO en THF), se adicionó la cantidad de resina adecuada para que la relación teórica molar nitrógeno/reño (N/Re) fuera de 1:1. La suspensión se agitó 4 h a temperatura ambiente. Luego de filtrar y lavar primero con THF (2-4 mL) y luego con éter (2 mL), el catalizador resultante se secó al vacío a temperatura ambiente. La composición de nitrógeno en el soporte y de reño en los catalizadores se determinó por ICP-MS. Conociendo el contenido de reño en el catalizador después de su inmovilización y el reño utilizado en la síntesis, se calculó el grado de funcionalización, GF, de la resina (ecuación 1) y éste se utilizó para calcular la composición de nitrógeno en el catalizador (ecuación 2), debido a inconvenientes con la cantidad total de catalizador obtenido y requerido para los diferentes análisis.

$$GF = \frac{\%Re_{incorporado}}{\%Re_{esperado}} * 100 \quad (1)$$

$$\%N_{catalizador} = \%N_{soporte} - 0.01 * GF * (\%N_{soporte} - \%N_{esperado}) \quad (2)$$

Los espectros infrarrojos con transformada de Fourier, FTIR, se realizaron en un equipo Bruker 22 y los análisis UV-Vis en un espectrómetro Perkin-Elmer Lambda 9 UV/VIS/NIR.

Ensayos catalíticos

Las reacciones de oxidación se realizaron en reactores de vidrio de 2 mL una mezcla de 0,5 mmol de α -pineno y 0,75 mmol de H_2O_2 al 30% se adicionó suficiente cantidad de solvente para lograr una sola fase. Posteriormente, se adicionó el catalizador (1,6% mol) y la mezcla se agitó a temperatura ambiente por 2,5 h. Los solventes utilizados fueron acetonitrilo (MeCN), acetato de etilo, tetrahidrofurano (THF), diclorometano (DCM) y terbutanol.

Los productos de reacción se determinaron en un cromatógrafo de gases Varian Star 3400 equipado con una columna capilar DB-1 (50 m de longitud y 0,32 mm de diámetro), utilizando las siguientes condiciones cromatográficas: la temperatura del detector FID fue 280 °C y la del inyector 200 °C. El programa de temperatura utilizado para calentar la columna cromatográfica fue: 3 min a 110°C luego se aumentó la temperatura a 190 a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y se mantuvo esta temperatura por 9 min. La actividad de los sistemas catalíticos se evaluó en términos de la conversión de α -pineno, la selectividad hacia el epóxido, el aldehído canfolénico y el sobrerol, las cuales fueron calculadas por normalización de áreas. La eficiencia de conversión del H_2O_2 hacia los productos de interés, aldehído canfolénico, sobrerol y epóxido de α -pineno, se determinó de acuerdo con la ecuación (3).

$$\%Ef. conv. H_2O_2 = \frac{moles H_2O_2_{p.i.}}{moles H_2O_2_{ad}} * 100 \quad (3)$$

Donde:

moles $H_2O_2_{p.i.}$ = moles de H_2O_2 consumidas a los productos de interés.

moles $H_2O_2_{ad}$ = moles de H_2O_2 adicionadas.

Análisis de resultados

Caracterización de los materiales

Los análisis FTIR (figuras 3 y 4) muestran que luego de heterogeneizar los polímeros PVP y OPVP, aparecen nuevas bandas entre 900 y 910 cm^{-1} .

En la literatura se reportan los estiramientos en el infrarrojo correspondientes a las vibraciones asimétricas $\text{Re} = \text{O}$ entre 946 y 965 cm^{-1} y en 999 cm^{-1} las vibraciones simétricas [17].

En el caso de los copolímeros, CsPVP, CpPVP, O-CsPVP y O-CpPVP (figuras 5 y 6), aparecen dos nuevas bandas; una alrededor de 930 cm^{-1} y otra entre 903 y 910 cm^{-1} .

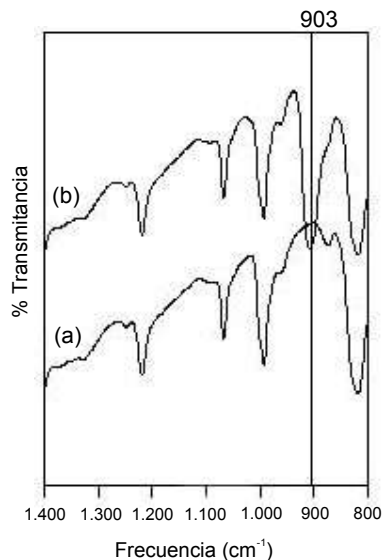


Figura 3 Espectros FTIR para los catalizadores basados en PVP. (a) PVP, (b) MTO-PVP

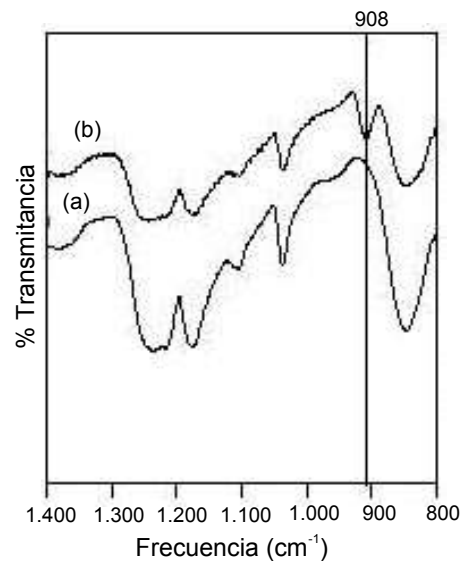


Figura 4 Espectros FTIR para los catalizadores basados en OPVP. (a) OPVP, (b) MTO-OPVP

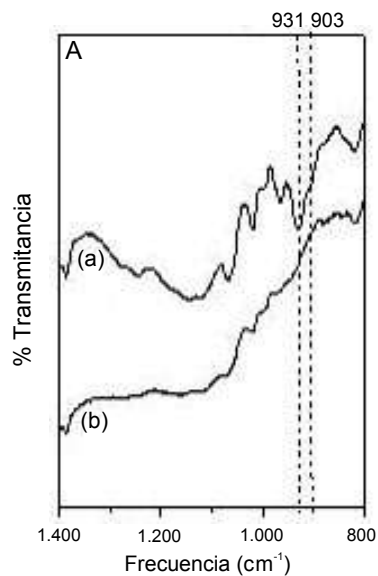
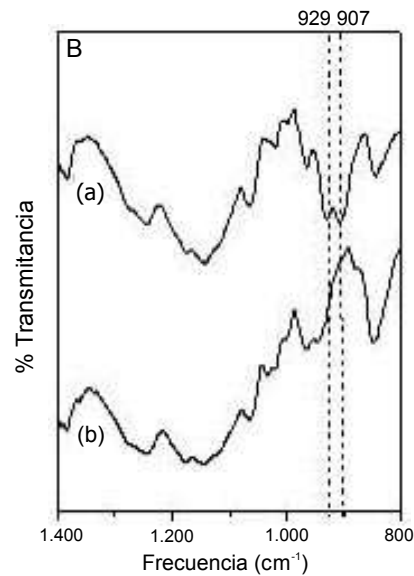


Figura 5 Espectros FTIR para los catalizadores basados en CsPVP. **A.** (a) MTO-CsPVP, (b) CsPVP. **B.** (a) MTO-CsPVP, (b) MTO-OCsPVP



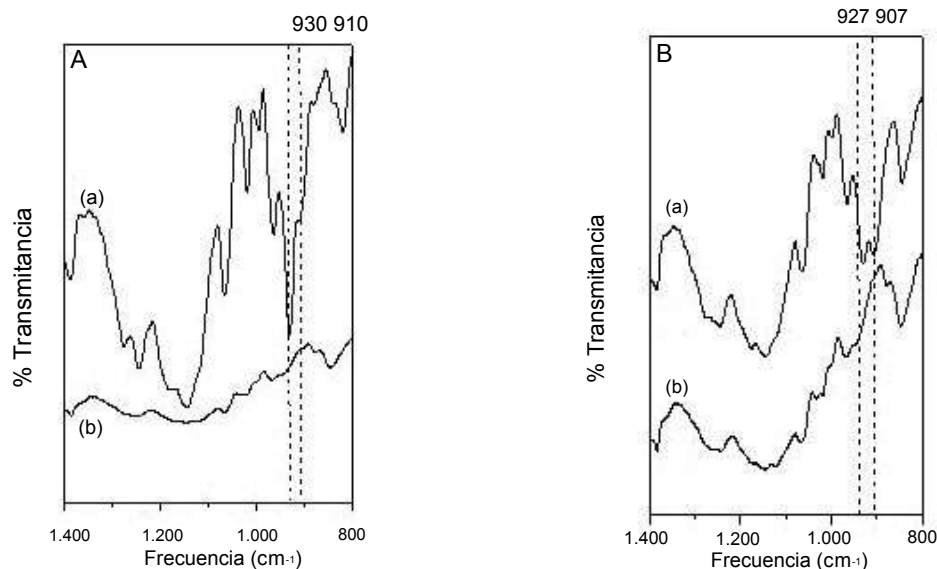


Figura 6 Espectros FTIR para los catalizadores basados en CpPVP. **A.** (a) MTO-CpPVP, (b) CpPVP. **B.** (a) MTO-OCpPVP, (b) OCp-PVP

El desplazamiento de las bandas presentes en los catalizadores respecto a las reportadas se puede atribuir a efecto del soporte, más específicamente a la naturaleza de los ligandos presentes como aceptores de electrones [18, 20]. Adicionalmente, se ha reportado que el desplazamiento en la banda atribuida a los estiramientos $\text{Re}=\text{O}$ es indicio de la formación de enlaces débiles causados por la donación de electrones entre el ligando y el Re (VII) [21].

Los análisis UV-VIS (figuras 7 y 9) también muestran nuevas bandas después de inmovilizar el MTO, en el caso de los soportes no oxidados a 379 nm (MTO-PVP, figura 7) y a 320 nm (MTO-CpPVP, figura 9). Dichas bandas sugieren la formación de un enlace entre el MTO y el soporte. Al oxidar el soporte aparece una banda a 325 nm (comparar figuras 7 y 8, figuras 9 y 10), estas bandas se pueden atribuir a especies N-óxido de piridina. Luego de la incorporación del MTO en el soporte OCpPVP, aparece una banda a 340 nm (figura 10). Para el MTO se ha reportado [24] una banda a 232 nm en los análisis UV-Vis. El desplazamiento observado en los catalizadores puede deberse a la formación de enlaces con el soporte, lo cual fue reportado

anteriormente por Malek y Ozin, al encapsular MTO en zeolita Y [24].

Los análisis químicos (tabla 1) de los catalizadores inmovilizados confirmaron la presencia de renio. Adicionalmente, se encontró que no todo el

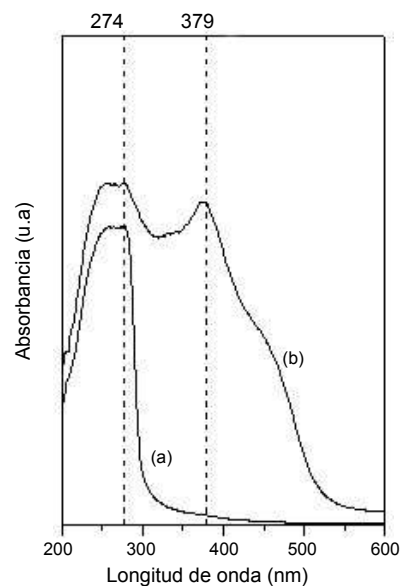


Figura 7 Espectros UV-VIS para los catalizadores basados en PVP. (a) PVP, (b) MTO-PVP

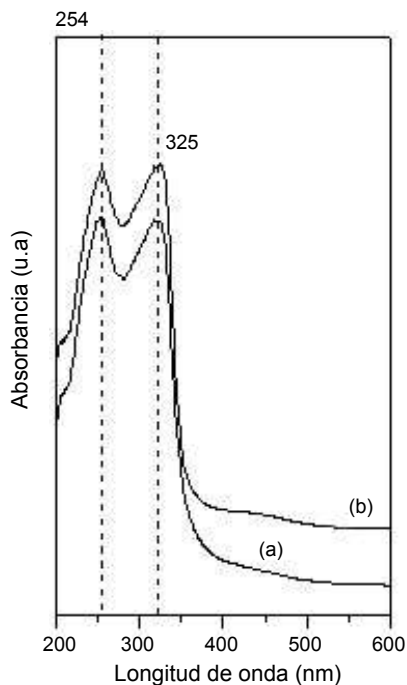


Figura 8 Espectros UV-VIS para los catalizadores basados en OPVP. (a) OPVP, (b) MTO-OPVP

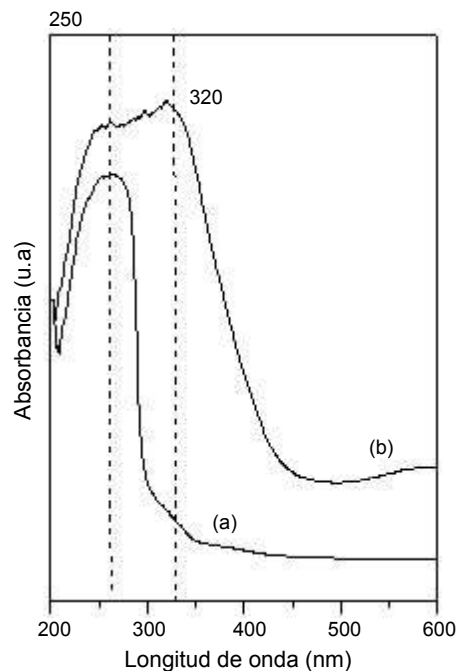


Figura 9 Espectros UV-VIS para los catalizadores basados en CpPVP. (a) CpPVP, (b) MTO-CpPVP

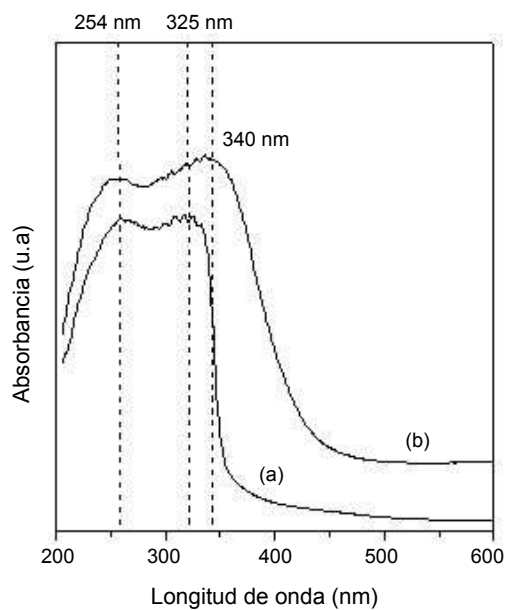


Figura 10 Espectros UV-VIS para los catalizadores basados en OCpPVP. (a) OCpPVP, (b) MTO-OCpPVP

MTO se inmovilizó en la resina y que al oxidar el soporte se presenta una disminución en el grado de funcionalización de este; así, los soportes en los que la inmovilización de MTO fue menos eficiente fueron OPVP y OCsPVP y la relación molar N/Re en los catalizadores inmovilizados decreció en el siguiente orden: OPVP (101)>PVP (43)>CpPVP (4)>CsPVP (2) = OCsPVP (2) = OCpPVP (2).

Ensayos catalíticos

En la tabla 2 se muestran los resultados de los ensayos de oxidación del α -pineno con los catalizadores sintetizados. Se puede observar que la formación del epóxido se favorece con el catalizador cuyo soporte es PVP comercial y que la selectividad es menor al oxidar este soporte, lo cual da indicios de formación de sitios ácidos que promueven la apertura del anillo epoxídico. Con los catalizadores soportados en PVP, la selectividad al epóxido de α -pineno fue alta (92%);

Tabla 1 Grado de funcionalización, relación molar N/Re y composición en %w, de los catalizadores de MTO inmovilizados

<i>Catalizador</i>	<i>% N soporte^a</i>	<i>% Re esperado</i>	<i>% Re incorporado^a</i>	<i>GF^b</i>	<i>% N catalizador^c</i>	<i>N/Re</i>
MTO-PVP	13,33	5,99	3,91	65	12,63	43
MTO-OPVP	11,57	5,91	1,49	25	11,34	101
MTO-CsPVP	2,39	22,34	12,10	54	2,00	2
MTO-OCsPVP	2,33	21,81	7,45	34	2,09	4
MTO-CpPVP	1,90	18,89	12,85	68	1,57	2
MTO-OCpPVP	1,86	18,62	11,92	64	1,56	2

N: nitrógeno; GF: grado de funcionalización.

a. Determinado por ICP-MS.

b. Calculado de acuerdo con la ecuación (1).

c. Calculado de acuerdo con la ecuación (2).

esto pudo ser debido a que la relación N/Re en el catalizador estuvo más próxima a la requerida en fase homogénea ($N/Re = 24$) en comparación con la correspondiente a los polímeros obtenidos por copolimerización ($N/Re < 4$). Al oxidar la PVP, la conversión del α -pineno y la eficiencia en la conversión del oxidante disminuyen.

Con catalizador MTO-CpPVP, aunque promueve la conversión del sustrato, no se detectaron ni el epóxido, ni el aldehído canfolénico. Al utilizar el soporte copolimerizado, la conversión de α -pineno aumentó y el epóxido se isomerizó completamente debido posiblemente a la acidez

de los grupos acrilato presentes en la cadena polimérica. La selectividad del aldehído canfolénico con los soportes oxidados fue similar; sin embargo, la mayor productividad se obtuvo con el catalizador MTO-OCpPVP. Las eficiencias del H_2O_2 fueron bajas, sugiriendo que la mayor parte del oxidante participa en reacciones diferentes a las de epoxidación del sustrato.

Condiciones de reacción: α -pineno (0,5 mmol), H_2O_2 30% (0,75 mmol), THF suficiente para obtener una sola fase, catalizador adicionado equivalente a 1,6% mol MTO, temperatura ambiente, 2,5 h.

Tabla 2 Efecto del soporte en la conversión del α -pineno, distribución de productos y eficiencia del peróxido de hidrógeno en la oxidación de α -pineno

<i>Catalizador</i>	<i>Conversión, %</i>	<i>Selectividad, %</i>		<i>Eficiencia de conversión H_2O_2, %</i>
		<i>Epóxido</i>	<i>Aldehído canfolénico</i>	
MTO-PVP	7,2	92	8	4,7
MTO-OPVP	1,0	34	29	0,4
MTO-CpPVP	17,0	0	0	0,0
MTO-OCpPVP	30,0	0	21	4,2
MTO-CsPVP	28,0	0	15	2,8
MTO-OCsPVP	19,0	0	23	2,9

Ya que con los catalizadores preparados por copolimerización se obtuvieron mayores conversiones del α -pineno, con selectividades al aldehído canfolénico similares a las obtenidas con PVP, se estudió la influencia del solvente en la oxidación de α -pineno con los copolímeros OCsPVP (figura 11) y OCpPVP (figura 12). De la figura 11 se observa que hay una influencia importante del solvente en la actividad catalítica del catalizador MTO-OCsPVP. Con los solventes no polares, acetato de etilo y tetrahidrofurano, se obtuvieron selectividades al aldehído canfolénico (~23%) y conversiones (~20%), similares; sin embargo, con el acetato de etilo se obtuvo mayor selectividad hacia el sobrerol y mayor eficiencia del oxidante. La adición de diclorometano al sistema con acetonitrilo favoreció la formación del aldehído canfolénico. La mayor conversión se obtuvo con el terbutanol (40%) como solvente debido al incremento en la eficiencia del H_2O_2 al permitir mayor formación de las especies activas en la oxidación HO^2^- [10].

Dependiendo del solvente, la selectividad hacia el aldehído canfolénico (figura 11) con el catalizador MTO-OCsPVP, decreció en el siguiente orden: MeCN/DCM > MeCN > acetato de etilo \approx THF > terbutanol. En el caso del sobrerol el orden de selectividad fue: acetato de etilo > MeCN \approx terbutanol > THF > MeCN/DCM. Las mayores

eficiencias del oxidante se obtuvieron con acetato de etilo y terbutanol; con los demás solventes, THF, MeCN y MeCN/DCM, la eficiencia del H_2O_2 fue similar.

Al aumentar la cantidad de catalizador la eficiencia del agente oxidante se incrementó de un 4 (12,5 mg de catalizador) a un 28% (25 mg de catalizador). Adicionalmente, como se puede observar en la tabla 3, el incremento en la cantidad de catalizador incrementó la conversión de α -pineno y la selectividad al sobrerol; disminuyendo la selectividad al aldehído canfolénico.

Condiciones de reacción: α -pineno (0,5 mmol), H_2O_2 30% (0,75 mmol), MeCN/DCM suficiente para alcanzar una sola fase, temperatura ambiente, 2,5 h.

En el estudio de la influencia del solvente en la actividad catalítica del catalizador MTO-OCpPVP, figura 12, se encontró que al igual que con el catalizador MTO-OCsPVP, con los solventes no polares, acetato de etilo y tetrahidrofurano, se obtuvieron selectividades al aldehído canfolénico (~23%), similares. La selectividad hacia el aldehído canfolénico con el catalizador MTO-OCpPVP decreció con el solvente en el siguiente orden: MeCN > MeCN/DCM > acetato de etilo \approx THF > terbutanol. Con relación al sobrerol el orden fue: terbutanol > acetato de etilo > THF

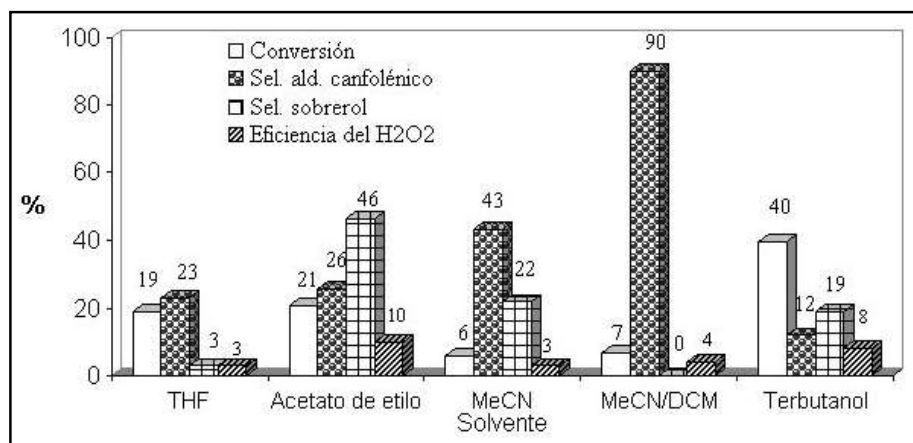


Figura 11 Efecto del solvente en la actividad catalítica de MTO-OCsPVP. Condiciones de reacción: α -pineno (0,5 mmol), H_2O_2 30% (0,75 mmol), solvente suficiente para obtener una sola fase, catalizador (12,5 mg), temperatura ambiente, 2,5 h.

Tabla 3 Efecto de la cantidad de catalizador MTO-OCsPVP en la oxidación de α -pineno

Producto	12,5 mg. % Conversión = 7	25,0 mg. % Conversión = 50
	Selectividad, %	Selectividad, %
Epóxido	0	0
Aldehído canfolénico	90	14
Sobrerol	0	70

\approx MeCN \approx MeCN/DCM. Al igual que con el catalizador MTO-OCsPVP, la eficiencia del agente oxidante fue favorecida con la presencia de acetato de etilo y terbutanol como solventes. Con los catalizadores MTO-OCpPVP y MTO-OCsPVP, las menores selectividades a aldehído canfolénico y sobrerol se obtuvieron con terbutanol y MeCN/DCM, respectivamente.

epóxido de α -pineno con catalizadores de MTO soportados en copolímeros de vinilpiridina, especialmente aquellos que han sido oxidados antes de la incorporación del MTO. La eficiencia del agente oxidante en la reacción de oxidación del α -pineno con los copolímeros como soportes, se favoreció con terbutanol y acetato de etilo como solventes.

Conclusiones

La incorporación de MTO en los polímeros de PVP se verificó por análisis químico y espectroscopia IR, UV-Vis. Se encontró que el tipo de soporte influye en la eficiencia de incorporación del Re. Los soportes más eficientes para la incorporación del Re fueron el polímero comercial PVP y los copolímeros preparados en suspensión. Con este trabajo se mostró que es posible obtener, en un paso, productos de isomerización del

Agradecimientos

Los autores agradecen a Ecos-Nord/Colciencias/Icfes/Icetex los aportes al proyecto C03P05 y a la Universidad de Antioquia y al CNRS (Francia).

Referencias

1. Suh, Y.W. *et al.* "Redox-mesoporous molecular sieves as bifunctional catalyst for the one-pot synthesis of campholenic aldehyde from α -pinene". En: *J. Mol. Catal. A.* 2001. Vol. 174. p. 249.

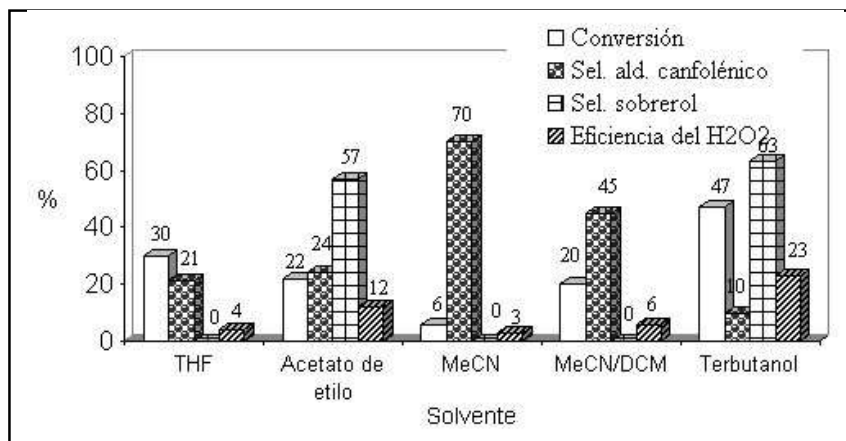


Figura 12 Efecto del solvente en la actividad catalítica de MTO-OCpPVP. Condiciones de reacción: α -pineno (0,5 mmol), H₂O₂ 30% (0,75 mmol), THF suficiente para obtener una sola fase, catalizador (12,5 mg), temperatura ambiente, 2,5 h.

2. Fdil, N. *et al.* "Terpenic olefin epoxidation using metals acetylacetonates as catalysts". En: *J. Mol. Catal. A.* 1996. Vol. 108. p. 15.
3. Madhava, Reddy *et al.* "Cobalt catalyzed oxidation of cyclic alkenes with molecular oxygen: allylic oxidation versus double bond attack". En: *Tetrahedron Lett.* 1995. Vol. 36. N.º 1. p. 159.
4. Romão, C. C. *et al.* "Rhenium (VII) –oxo and imido complexes: synthesis, structures and applications". En: *Chem. Rev.* 1997. N.º 97. p. 3246.
5. Villa de P., A. L. "Epoxidation of monoterpenes by homogeneous and heterogeneous catalytic systems". Disertaciones de Agricultura. Tesis Doctoral. Katholieke Universiteit Leuven. Bélgica, 2000. 172 p.
6. Teixeira Gómez, M. F. y Antunes, O. A. C. "Autooxidation of limonene, α -pinene and β -pinene by dioxygen catalyzed by $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{bromide}$ ". En: *J. Mol. Catal. A.* 1997. N.º 121. p. 145.
7. Komiya, N. *et al.* "Aerobic oxidation of alkanes and alkenes in the presence of aldehydes catalyzed by copper salts and copper-crown ether". En: *J. Mol. Catal. A.* 1997. N.º 117. p. 21.
8. Kholdeeva, O. A. *et al.* "Selective alkene epoxidation by molecular oxygen in the presence of aldehyde and different type catalysts containing cobalt". En: *Stud. Surf. Sci. Catal.* Vol. 110. Proceedings of the 3rd world congress on oxidation catalysis. San Diego, C.A., USA. Sep. 21-26, 1997.
9. Rudler, H. *et al.* "Assessment of MTO as a catalyst for the synthesis of acid sensible epoxides: Use of the biphasic system $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ with and without bipyridine and influence of the substituents on the double bonds". En: *J. Mol. Catal. A.* 1998. Vol. 133. p. 255.
10. González, L. M.; Villa, A. L.; Gelbard, G. y Montes, C. "Efecto del solvente y del ligando en la epoxidación de α -pineno con el sistema metiltioxorenio/peróxido de hidrógeno ($\text{MTO}/\text{H}_2\text{O}_2$)". En: *Revista Facultad de Ingeniería.* N.º 30. p. 61. 2003. Universidad de Antioquia. Medellín, Colombia.
11. Kühn, F. E. *et al.* "Trigonal-bipyramidal Lewis base adducts of methyltrioxorhenium (VII) and their bisperoxo congeners: characterization application in catalytic epoxidation and density functional mechanistic study". En: *Chem. Eur. J.* 1999. Vol. 5. N.º 12. p. 3603.
12. Piquemal, J. Y. *et al.* "Evidence for the presence of Mo (VI), W (VI) or Re (VII) species in silica-based materials. New approaches to highly dispersed oxo-species in mesoporous silicates". En: *Chem. Commun.* 1999. p. 1195.
13. Buffon, R. *et al.* "Surface organometallic chemistry of rhenium: attempts to characterize a surface carbene in metathesis of olefins with the catalyst $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ ". En: *J. Mol. Catal.* 1992. Vol. 72. 14. Adam, W. *et al.* "NaY zeolite as host for the selective heterogeneous oxidation of silanes and olefins with hydrogen peroxide catalyzed by methyltrioxorhenium". En: *J. Org. Chem.* 2000. Vol. 65. p. 2894.
15. Wang, T. J. *et al.* "Silica supported methyltrioxorhenium complex of γ -(2,2'-dipyridyl)-Amino propylpolysiloxane as a novel catalyst for epoxidation of alkenes". En: *J.M.S. Pure Appl. Chem.* 1998. Vol. A35. N.º 3. p. 531.
16. Dallmann, K. y Buffon, R. "Sol-gel derived hybrid materials as heterogeneous catalysts for the epoxidation of olefins". En: *Catal. Commun.* 2000. Vol. 1. N.ºs 1-4. p. 9.
17. Herrmann, W. A. *et al.* "Use of organorhenium compounds for the oxidation of multiple C-C bonds, oxidation processes based thereon and novel organorhenium compounds". En: *United States Patent* 5,155,247. Oct. 13, 1992.
18. Saladino, R. "Preparation and structural characterization of polymer-supported methylrhenium trioxide systems as efficient and selective catalysts for the epoxidation of olefins". En: *J. Org. Chem.* 2002. Vol. 67. N.º 4. p. 1323.
19. Saladino, R. *et al.* "Selective epoxidation of monoterpenes with H_2O_2 and polymer-supported methylrhenium trioxide systems". En: *Tetrahedron.* 2003. Vol. 59. pp. 7403-7408.
20. Adolffson, N. *et al.* "Comparison of amine additives most effective in the new methyltrioxorhenium-catalyzed epoxidation process". En: *Tetrahedron Lett.* 1999. Vol. 40. N.º 21. p. 3991.
21. Nunes, C. D. *et al.* "Synthesis and characterization of methyltrioxorhenium (VII) immobilized in bipyridyl-functionalized mesoporous silica". En: *Eur. J. Inorg. Chem.* 2002. p. 1100.
22. Malek, A. y Ozin, G. "On the nature of methyltrioxorhenium (VII) encapsulated in zeolite Y". En: *Adv. Mater.* 1995. Vol. 7. N.º 2. p. 160.